

TRABAJOS DE INVESTIGACION

Variação do teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em cereja das Antilhas

(*Malpighia puniceifolia* L.) liofilizada

JORGE LEME Jr.¹, HOMERO FONSECA e
JOÃO N. NOGUEIRA

Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura "Luz de Queiroz",
Depto. de Tecnologia Rural, Piracicaba, S. Paulo, Brasil.

RESUMO

A estabilidade do ácido ascórbico e do beta-caroteno durante a liofilização e armazenamento de polpa de cereja das Antilhas foi estudada em duas séries de ensaios.

Nos dois ensaios constatou-se que a perda de ácido ascórbico durante a liofilização foi de 6,4 e 3,6% e que a perda média mensal foi de 1,1 e 0,9% durante o armazenamento.

Quanto ao beta-caroteno a perda durante a liofilização foi nula e, durante o armazenamento, as perdas médias mensais foram de 3,0 e 1,9%.

Os resultados foram tidos como bastante satisfatórios e as perdas mínimas, considerando-se que o produto final desidratado apresentou teores elevadíssimos de ácido ascórbico (cerca de 11%) e elevados de beta-caroteno (7,5 e 2,6 mg/100 g).

Somando-se estes resultados ao excelente sabor da polpa reconstituída, em relação a polpa fresca, foi considerado que a liofilização é um processo superior de desidratação tanto no aspecto nutritivo como no das propriedades organoléticas.

INTRODUÇÃO

A liofilização representa, atualmente, uma nova fase no processamento de alimentos, com perspectivas promissoras no

¹ Endereço atual: Faculdade de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, S. P.

Recebido: 7-9-1972.

que concerne à preservação das características organoléticas e nutritivas do produto "in natura".

Vários produtos têm sido assim conservados com excelentes resultados (Bird, 1). Os alimentos liofilizados geralmente são superiores em qualidade, aos conservados por outros processos. O produto final tem seu peso bastante reduzido e pode ser reconstituído quase que instantaneamente, sendo muitas vezes difícil distingui-lo, quanto à qualidade geral, do produto fresco (Harper e Taffel, 2).

A maioria dos métodos utilizados pelas indústrias para conservar os alimentos deixa muito a desejar no que diz respeito à preservação do teor vitamínico da matéria prima. Fonseca e Nogueira (3) e Fonseca e cols. (4) comprovaram este fato ao estudar o teor vitamínico de diversas frutas e hortaliças brasileiras, destacando especialmente a perda de ácido ascórbico que ocorre durante a industrialização da goiaba.

Em 1955, Dhopeswarkar e Magar (5) estudaram o efeito do processamento térmico e do armazenamento em diversas frutas e hortaliças e não constataram, praticamente, variação no teor de carotenos. Verificaram, porém, que a perda de ácido ascórbico em produtos assim conservados é quase total, se armazenados em temperaturas acima de 37°C.

Meffert (6) estudando o efeito do emprego de ar seco e nitrogênio para quebrar o vácuo, após a desidratação de cenoura em cubos não constatou, em ambos os casos, nenhuma perda de carotenos. Stadhonder e cols. (7) e Kuusi (8) comprovaram o efeito deteriorativo da luz sobre a preservação do teor de ácido ascórbico em alimentos. Kosuge e Yokota (9), testando a estabilidade do ácido ascórbico, verificaram que na desidratação por aspersão, em meio aquoso, cerca de 0,5% era decomposto quando a temperatura da câmara de secagem era de 150°C.

A estabilidade do ácido ascórbico durante o processo de liofilização tem sido objeto de muitas pesquisas. Assim, Kallistratos e Sengbusch (10), Kallistratos e cols. (11), Hamed e Foda (12) e Carballido e cols. (13), constataram que a perda desta vitamina é pequena ou praticamente nula durante a liofilização. Entretanto, outros autores como Titov e cols. (14), Lempka e cols. (15) e Popovskii e Ivasyuk (16) afirmaram que, dependendo do alimento, pode ocorrer uma perda de 10 até 50% da vitamina durante o citado processo.

De acordo com Carballido e cols. (13), Della Monica e McDowell (17) e Foda e cols. (18), o teor de beta-caroteno, durante o processo de liofilização, é relativamente estável. Se o produto liofilizado for armazenado a temperaturas abaixo de 20°C o beta-caroteno é bastante estável (Shibasaki e cols., 19). Já à temperatura ambiente a perda desta pró-vitamina pode ser bem elevada, principalmente se o material não estiver ao abrigo do ar (Lempka e Prominski, 20).

Kyzlink e Curdova (21, 22), em pesquisas realizadas com morango liofilizado, verificaram que a perda de ácido ascórbico durante o armazenamento do produto liofilizado era pequena ou mesmo nula. Lempka e Prominski (20, 23) e Foda e cols. (18) chegaram praticamente às mesmas conclusões. Entre tanto, Ginnette e Kaufman (24) e Pordab e cols. (25) ressaltaram a importância do tipo de embalagem e afirmaram que, dependendo das condições do armazenamento, podem ocorrer perdas acentuadas de ácido ascórbico no produto desidratado.

Na presente pesquisa, propusemo-nos a estudar a estabilidade do ácido ascórbico e do beta-caroteno durante a liofilização e armazenamento do produto desidratado, em cereja das Antilhas, fruta muito rica na primeira vitamina, e que desidratada resulta num produto extremamente rico em ácido ascórbico.

MATERIAL E MÉTODO

As cerejas das Antilhas foram coletadas no pomar da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" em estado de pleno amadurecimento.

A polpa foi obtida pelo descaroçamento da fruta por esmagamento contra peneiras de malhas de 2 mm.

A liofilização da polpa foi efetuada em seguida em um liofilizador SULENE modelo único, de laboratório. O material foi congelado a -40°C na própria câmara do liofilizador. A pressão absoluta na câmara de desidratação foi mantida em 0,1 mm de mercúrio e a temperatura do condensador foi de aproximadamente -60°C. O calor para a sublimação foi suprido por resistências elétricas contidas no interior das prateleiras e controladas por termostatos para permanecerem à temperatura de 40°C. O controle da desidratação foi feito por

termômetros (pares térmicos) inseridos na polpa. Durante a maior parte do processo a temperatura da polpa permaneceu em torno de -20°C . Após a elevação da temperatura da polpa, sua permanência durante duas horas à 40°C foi considerada como sendo o final da desidratação. O vácuo no liofilizador foi quebrado com o gás nitrogênio. A polpa liofilizada foi colocada em frascos de vidro âmbar de 100 ml, fechados com tampas plásticas, parafinados e colocados em caixas de papelão, completamente ao abrigo da luz e armazenados à temperatura ambiente, que variou, no período todo entre 20 e 30°C , predominando em torno de 25°C .

Foram efetuadas duas liofilizações identificadas pelos números I e II. Elas foram efetuadas nas mesmas condições e o tempo total da desidratação foi de cerca de 18 horas para ambas.

As análises de ácido ascórbico e beta-caroteno foram efetuadas: a) na fruta fresca (polpa); b) imediatamente após a liofilização, e c) a intervalos de um mês durante períodos variáveis, a saber:

liofilização I - 9 meses

liofilização II - 7 meses

O método usado para a dosagem do ácido ascórbico foi o fotocolorimétrico de acordo com a técnica de Orsini e Paula Santos (26) modificada por Leme Jr. e Malavolta (27) e que se baseia na reação de oxiredução entre o ácido ascórbico e o sal sódico do 2,6-diclorofenol indofenol (reativo de Tillmans), em meio ácido. O fotocolorímetro usado foi o Klett-Summerson com filtro número 54.

A técnica usada na determinação do beta-caroteno foi a de Hausheer e cols. (28) com algumas modificações por nós introduzidas notadamente na eluição do beta-caroteno da coluna, em que o eluente foi substituído pela acetona a 3% em éter de petróleo.

A determinação da concentração do beta-caroteno foi feita em espectrofotômetro Beckman DU-2, tendo sido tomadas, para cálculo, a média das absorções lidas em 452 e 454 nm.

O Brix do material fresco foi determinado em refratômetro manual Bausch & Lomb modelo GD 8861, ($0-60^{\circ}$).

A umidade do material liofilizado foi determinada por diferença de peso, da amostra seca a 110°C sob vácuo de 60 mm de mercúrio, até peso constante.

Para as análises sensoriais, o produto liofilizado foi reidratado de maneira que ficasse com Brix original da polpa fresca. As provas organoléticas foram feitas comparando-se o produto assim reidratado, contra a polpa fresca. Todas as determinações foram feitas em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados foram os do Quadro 1 e representam a média das determinações.

Partindo de uma fruta de elevado teor de ácido ascórbico e razoável de beta-caroteno, obtivemos um produto desidrata-

QUADRO Nº 1

TEOR DE ACIDO ASCORBICO E BETA-CAROTENO EM CEREJA DAS ANTILHAS, NA FRUTA FRESCA, PÓS-LIOFILIZAÇÃO E DURANTE O ARMAZENAMENTO

Época da Análise	Liofilização I		Liofilização II	
	Ácido Ascórbico mg/100 g	Beta-caroteno mg/100 g	Ácido ascórbico mg/100 g	Beta-caroteno mg/100 g
Fruta fresca ⁺	1.040	0,59	1.058	0,20
Pós-liofilização ⁺⁺	10.990	7,50	11.250	2,60
1º mês	10.990	7,45	11.222	2,93
2º mês	10.990	7,43	10.912	2,15
3º mês	10.990	7,04	10.866	2,34
4º mês	10.803	6,78	10.700	2,30
5º mês	10.767	6,51	10.530	2,32
6º mês	10.742	6,26	10.500	2,30
7º mês	10.587	5,86	10.500	2,25
8º mês	10.350	5,80	-	-
9º mês	9.850	5,47	-	-
Perda no processo	6,4%	0,0%	3,6%	0,0%
Perda no armazenamento	10,3%	27%	6,6%	13,4%
Perda mensal média	1,1%	3%	0,9%	1,9%

+ Brix: Liofilização I - 8,5

Liofilização II - 8,7

++ Umidade: 4,0%

do de elevada concentração vitamínica, mormente no que diz respeito à primeira (cerca de 11% do produto seco). Isto vem conferir ao mesmo um grande interesse do ponto de vista nutricional.

Como se pode observar nos resultados de ambas liofilizações, a perda de ácido ascórbico durante a desidratação foi mínima (6,4 e 3,6% respectivamente nas liofilizações I e II), o que está de acordo com o constatado por Kallistratos e Sengbusch (10), Kallistratos e cols. (11), Hamed e Foda (12) e Carballido e cols. (13). A perda, durante o armazenamento, também não foi grande em se considerando não só que o produto foi armazenado à temperatura ambiente como também que o tempo de armazenamento foi relativamente longo. A perda média mensal, durante o armazenamento, que foi de 1,1 e 0,9%, pode ser considerada bastante satisfatória em se tratando de uma substância facilmente oxidável. A conclusões semelhantes chegaram também Kizlink e Curdova (21, 22), Lempka e Prominski (20, 23) e Foda e cols. (18).

Quanto ao beta-caroteno, a perda durante a desidratação foi nula, confirmando os resultados de Carballido e cols. (13), Della Monica e McDowell (17) e Foda e cols. (18). Durante o armazenamento, porém, houve uma perda que pode ser considerada acentuada, na liofilização I. Todavía, a perda não foi tão grande na liofilização II. Essa diferença pode ter sido resultante do fato de que as liofilizações foram efetuadas em épocas diferentes do ano e a temperatura ambiente, em que as amostras foram armazenadas, variou. Esta hipótese encontra apoio nas conclusões de Shibasaki e cols. (19) e de Lempka e Prominski (20). A perda média mensal foi de 3 e 1,9%, respectivamente para as liofilizações I e II.

As perdas médias que, de uma maneira geral, podem ser consideradas pequenas e o agradável paladar da polpa reconstituída, constituíram-se em fatores bastantes favoráveis e permitem recomendar a liofilização e o produto resultante como bastante interessante do ponto de vista nutricional (apesar do preço mais elevado do processo), uma vez que o elevado teor de vitaminas da cereja das Antilhas é preservado em alto grau.

Estes fatos permitem distinguir a liofilização dos demais processos de conservação de alimentos, conforme já constatado

por Bird (1), Harper e Taffel (2), e Dhopeswarkar e Magar (5).

A quebra do vácuo na câmara com nitrogênio deve ter contribuído consideravelmente para tornar nula esta perda, o que se infere dos trabalhos de Meffert (6).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo fornecimento do liofilizador e, à ex-Cadeira de Horticultura da ESALQ, pelo fornecimento das frutas.

SUMMARY

Stability of ascorbic acid and beta-carotene in freeze-dried West Indian Cherry (*Malpighia puniceifolia* L.)

The stability of ascorbic acid and beta-carotene during processing and storage of West Indian cherry (*Malpighia puniceifolia* L.) pulp was studied in two series of dehydrations by freeze-drying.

It was found that the losses of ascorbic acid were of 6.4 and 3.6% and that the mean monthly losses during storage were of 1.1 and 0.9%.

There were no losses of beta-carotene during dehydration and the mean monthly losses were 3.0 and 1.9%.

The results were found to be highly reasonable considering that the dehydrated pulp had a very high content of ascorbic acid (ca. 11% and fairly high of beta-carotene (7.5 and 2.6 mg/100 g).

Joining these results to the excellent flavor of the rehydrated pulp, when compared to the fresh one, it was considered that freeze-drying is a superior dehydration process towards nutritive and organoleptic properties.

BIBLIOGRAFIA

1. Bird, K. Freeze-drying of fruits and berries. U.S. Department of Agriculture, Washington D.C. 1966. 6 p.
2. Harper, J. C. & Taffel, A. L. Freeze-drying of food products. In: *Advances in Food Research*, Vol. VII. Academic Press, Inc. 1957, p. 171.
3. Fonseca, H. & Nogueira, J. N. Conteúdo de ácido ascórbico em produtos industrializados de goiaba. *Arq. Bras. Nutrição*, 24: 135-39, 1968.
4. Fonseca, H., Nogueira, J. N. & Marcondes, A. M. S. Teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em frutas e hortaliças brasileiras. *Arch. Latinoamer. Nutr.* 19: 9-16, 1969.

5. Dhopeswarkar, G. A. & Magar, N. G. Nutritive value of canned foodstuffs in India: Part II - Effect of storage at different temperatures. *J. Scientific & Ind. Res.*, 14 C: 27-31, 1955.
6. Meffert, H. F. Vacuum drying of fruits and vegetables. *Ann. Report Inst. for Res. on storage and Processing of Horticultural Produce*. Wageningen, The Netherlands. 1961 p. 68.
7. Stadhonders, J., Rodema, L. & Labots, H. The bacterial keeping quality of pasteurized milk distributed in clear and in brown bottles. *16th Intern. Dairy Congr. Proc.*, 1: 529-36, 1962.
8. Kuusi, T. The effect of freeze-drying, cloudness, and concentration on the keeping quality of various black currant products. *Maataloustieteellinen Aikakauskirja*, 36: 161-80, 1964.
9. Kosuge, T. & Yokota, M. Application of spray-drying to drug manufacture. II. Spray-drying of ascorbic acid. *Yakuzaigaku*, 23: 323-24, 1963.
10. Kallistratos, G. & Sengbusch, R. Comparison of the losses in various foods components under freeze-drying and other drying methods. *Nutr. Dieta*, 6: 193-202, 1964.
11. Kallistratos, G., Richter, E. & Sengbusch, R. Grundlagen für die industrielle verwendung der Gefriertrocknung zur "Konservierung" von Obst und Gemüse. *Die Industrielle Obst-und Gemüseverwertung*, 5, Marz, 1965.
12. Hamed, M. G. E. & Foda, Y. H. Freeze-drying of onions. *Z. Lebensm. Untersuch-Forsch.*, 130: 220-27, 1966.
13. Carballido, A., Rubio, L. & Maria, J. Use of Lyophilization for the preservation of strawberries. *An. Bromatol.*, 22: 229-54, 1970.
14. Titov, N. N., Petrovskaya, T. P. & Sakharova, T. N. The vitamin C content in products dried by sublimation. *Sb. Tr. Leningr. Inst. Soc. Torgovli*, N° 23. 1964. p, 95-99.
15. Lempka, A., Prominski, W. & Sulkowska, J. Losses of L-ascorbic acid during lyophilization of selected berries. *Pr. Zakresu Towarozn. Chem. Wyzsza Szk. Ekon. Poznaniu Zesz. Nauk.*, Ser. I N° 26. 1966. p. 23-37.
16. Popovskii, V. G. & Ivasyuk, N. T. Chemicotechnological investigation of fruits and berries for sublimation drying. *Tr. Mold. Nauch-Issled Inst. Pishch. Prom.*, 8: 40-51, 1968.
17. Della Monica, E. S. & McDowell, P. E. Comparison of β -carotene content of dried carrots prepared by three dehydration process. *Food Technol.*, 19: 1597-99, 1965.
18. Foda, Y. H., Hamed, M. G. E. & Abd-Allar. M. A. Preservation of orange and guava juices by freeze-drying. *Food Technol.*, 24: 1392-98, 1970.

19. Shibasaki, K., Asano, M. & Itoh, K. Freezing and freeze-drying of foods. III. Changes of color and carotene during storage of freeze dried carrot and pumpkin. *Nippon shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 13: 7-13, 1966.
20. Lempka, A. & Prominski, W. Changes in the vitamin contents of lyophilized fruits and vegetables. *Nahrung*, 11: 267-76, 1967.
21. Kyzlink, V. & Curdova, M. Stability of L-ascorbic acid and natural coloring in freeze-dried strawberries. *Prumysl Potravin*, 16: 277-80, 1965.
22. Kyzlink, V. & Curdova, M. Comparison of the preservation of L-ascorbic acid and anthocyanins in strawberries preserved by freeze-drying and heat sterilization. *Potravin Technol.*, 9: 41-53, 1966.
23. Lempka, A. & Prominski, W. L-ascorbic acid in freeze-dried berries. *Przem. Spozyw.*, 20: 402-404, 1966.
24. Ginette, L. F. & Kaufman, V. F. Freeze-drying of foods. In: TRESSLER, D. K., ARSDEL, W. B. V. & COPLEY, M. J., eds. *The Freezing Preservation of Foods*. Vol. 3. The Avi Publ. Co., 1968, p. 377-403.
25. Pordab, Z., Piechanowski, J. & Maik, L. Powdered vegetable-cereal and fruit-cereal purees for children. II. Losses of L-ascorbic acid and β -carotene and the shelf life of the powdered purees during storage. *Przem. Spozyw.*, 21: 109-18, 1971.
26. Orsini, D. & Paula Santos, O. Determinação da vitamina C em alguns frutos brasileiros pelo colorímetro fotoelétrico. *Separata da Resenha Clínico-Científica*, S. Paulo, Ano XII (12), 1943.
27. Leme Jr., J. & Malavolta, E. Determinação fotométrica do ácido ascórbico. *Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz"*, Univ. de S. Paulo, 7: 115-129, 1950.
28. Hausheer, W., Moor, H., Nobile, S., Mueller, P. B. & Wagner, H. Vitamin assay in foods with chemical-physical methods. *Separata do Schweiz-Lensmittelbuch.*, 1, 5th edition, 1960. Basle.