

AVALIAÇÃO DO TEMPO DE MEIA-VIDA DE ANTOCIANINAS DE UVAS CABERNET SAUVIGNON EM “SORBET”

ELIANA FORTES GRIS *
LEILA DENISE FALCÃO **
EDUARDO ANTONIO FERREIRA ***
MARILDE T. BORDIGNON LUIZ ****

O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade e a viabilidade da aplicação de antocianinas de casca de uva Cabernet Sauvignon (*Vitis vinífera* L.) como corante natural em “sorbet”. As amostras foram monitoradas pela medida da absorbância em espectrofotômetro (ultra-violeta visível) durante 7 semanas. Foram realizados cálculos de tempo de meia-vida e percentagem de retenção de cor desses pigmentos em “sorbet”. O experimento foi realizado com três repetições em triplicata. Os resultados demonstraram que a utilização desses pigmentos em “sorbet” é viável, apresentando tempo de meia-vida de aproximadamente 8 meses e percentagem de retenção de cor de 87,7 % ao final do experimento.

PALAVRAS-CHAVE: ANTOCIANINAS; SORBET.

1 INTRODUÇÃO

Há mais de 3.000 anos os chineses misturavam neve com frutas para preparar uma espécie de sorvete. Essa técnica foi transmitida aos árabes que passaram a elaborar caldas de frutas glaçadas, servidas sobre a neve e chamadas de “charbât”. A palavra foi traduzida para o francês como “boisson de fruit” e depois como “sorbet”, os famosos sorvetes franceses sem leite (EID, 2003).

* Mestranda em Ciência dos Alimentos; Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos (CAL), Centro de Ciências Agrárias (CCA), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) (elianagris@yahoo.com.br).

** Doutoranda em Ciência dos Alimentos, CAL/ CCA/ UFSC.

*** Mestrando do Programa de Pós-Graduação de Farmácia, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Centro de Ciências da Saúde, UFSC.

**** Professora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, CAL/ CCA/ UFSC (e-mail: bordign@cca.ufsc.br)

“Sorbet” são produtos elaborados basicamente com polpas, sucos ou pedaços de frutas e açúcares, podendo ser adicionados de outros ingredientes alimentares (BRASIL, 1999). Diferenciam-se dos sorvetes tradicionais pela ausência de leite em sua formulação (HONG e NIP, 1990), constituindo um dos segmentos da indústria de sorvetes que mais cresce (GORSKI, 1997).

Produto diferenciado, o “sorbet” atende às necessidades de indivíduos que apresentam intolerância à lactose ou alergia alimentar ao leite de vaca. A intolerância à lactose ocorre devido à deficiência da enzima lactase no intestino delgado, a qual é responsável pelo processo digestivo da lactose (PIMENTEL, KONG e PARK, 2003). É difícil precisar a incidência e a distribuição dessa intolerância alimentar, mas estima-se que cerca de 25% da população brasileira seja ou tenha sido intolerante à lactose. A alergia alimentar ao leite de vaca vem sendo atribuída à hipersensibilidade imunológica as proteínas. Há evidências de que mecanismos específicos de imunidade humoral e celular atuem nesse tipo de alergia (HOST et al., 1995 citado por ROSANA, 1999; ANDERSON, 1996).

As etapas básicas de elaboração de “sorbet” são as mesmas da produção de sorvetes tradicionais, que envolvem preparo da mistura, homogeneização, pasteurização, maturação, aeração e congelamento (DUAS RODAS, 1998).

Os corantes artificiais são bastante utilizados na indústria alimentícia por apresentarem alta estabilidade, no entanto podem causar problemas de saúde como alergias e distúrbios gastrointestinais (BOBBIO e BOBBIO, 1999). Considerando essas limitações e a tendência mundial pelo consumo de produtos naturais, o interesse pela utilização de corantes naturais tem crescido substancialmente.

A adição de antocianinas como corante em alimentos processados é desejável, pois não provocam efeitos tóxicos. Além disso, apresentam propriedades terapêuticas como ação antiinflamatória (WANG et al., 2000), diminuição do risco de doenças coronárias e aterosclerose (LAPIDOT et al., 1999), atividade antibacteriana (BAYDAR, OZKAN e SAGDIC, 2004) e antioxidante (LAPIDOT et al., 1999; WANG et al., 2000; RAMIREZ-TORTOSA et al., 2001). Várias pesquisas têm sido realizadas buscando ampliar o espectro de aplicação desses pigmentos

naturais em alimentos. Não há limite máximo para aplicação de antocianinas em alimentos, estando seu uso vinculado às boas práticas de fabricação (BRASIL, 2001). São encontradas em flores, folhas e frutos como cerejas, morangos e uvas, entre outros (DELGADO-VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDES-LÓPEZ, 2000). Em uvas *Vitis vinifera* L., os pigmentos derivados da malvidina-3-monoglicosídeo correspondem aproximadamente a 70% do total de antocianinas (WULF e NAGEL, 1978). Esses pigmentos são glicosídeos das antocianidinas, cuja estrutura básica é a do cátion flavilium (MAZZA e MINIATI, 1993). Deficiente em elétrons, o cátion flavilium é altamente reativo, instável e susceptível a ataques por vários reagentes nucleofílicos, como água, peróxidos e dióxido de enxofre (VIGUERA e BRIDLE, 1999).

As antocianinas são pouco utilizadas nas indústrias de alimentos por serem susceptíveis a mudanças ou perdas de coloração frente a fatores físico-químicos, tais como pH, temperatura, presença de oxigênio, luz e metais, entre outros (DELGADO-VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDES-LÓPEZ, 2000).

Em soluções aquosas ácidas ou neutras as antocianinas estão presentes numa mistura de quatro moléculas em equilíbrio: cátion flavilium, base carbinol, base quinoidal e chalcona (MAZZA e MINIATI, 1993). Em valores de pH entre 1 e 3 predomina a forma cátion flavilium (solução vermelha intensa) e entre pH 4 e 5 a base carbinol (geralmente incolor). Já em pH de 6 a 7 tem-se a base quinoidal (coloração azul) e entre 7 e 8 forma-se a chalcona com coloração amarela (LAPIDOT et al., 1999).

A elevação da temperatura provoca aumento logarítmico na degradação das antocianinas com formação da forma molecular chalcona (DYRBY, WESTERGARD, STAPELFELDT, 2001). A luz também constitui fator determinante na estabilidade das antocianinas, sendo sua degradação acelerada pela luz visível ou raios ultra-violeta (BAILONI, BOBBIO e BOBBIO, 1998). A presença de oxigênio afeta a velocidade e a extensão da descoloração das antocianinas (DEGUCCI et al., 2000), diminuindo sua estabilidade. Várias pesquisas (FALCÃO, 2003; PROVENZI, 2001; KATSABOXAKIS, PAPANICOLAOU e MELANITOU, 1998) estão sendo realizadas para esclarecer melhor a influência desses fatores na estabilidade das antocianinas, visando aumentar sua viabilidade como corante natural.

Investigações sobre a estabilidade de antocianinas *in vitro* são freqüentemente estudadas em sistemas tampão (BARANAC, PETRANOVIC e DIMITRIC-MARKOVIC, 1996; DIMITRIC-MARKOVIC, PETRANOVIC e BARANAC, 1997). Pesquisas para aplicação desses pigmentos em sistemas modelos de alimentos apresentam maior dificuldade na interpretação dos resultados. O uso de antocianinas como corante é indicado para alimentos não submetidos à elevadas temperaturas, durante o processamento, com tempo curto de armazenamento e embalados de forma que a exposição à luz, ao oxigênio e à umidade sejam reduzidas (FENNEMA, 2000). As condições de processamento e de armazenamento de “sorbet”, bem como o valor do pH (em torno de 3,0) podem viabilizar a aplicação de antocianinas como corantes naturais.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a estabilidade de antocianinas extraídas da casca de uva Cabernet Sauvignon (*Vitis vinífera L.*) como corante natural em “sorbet” sabor uva.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

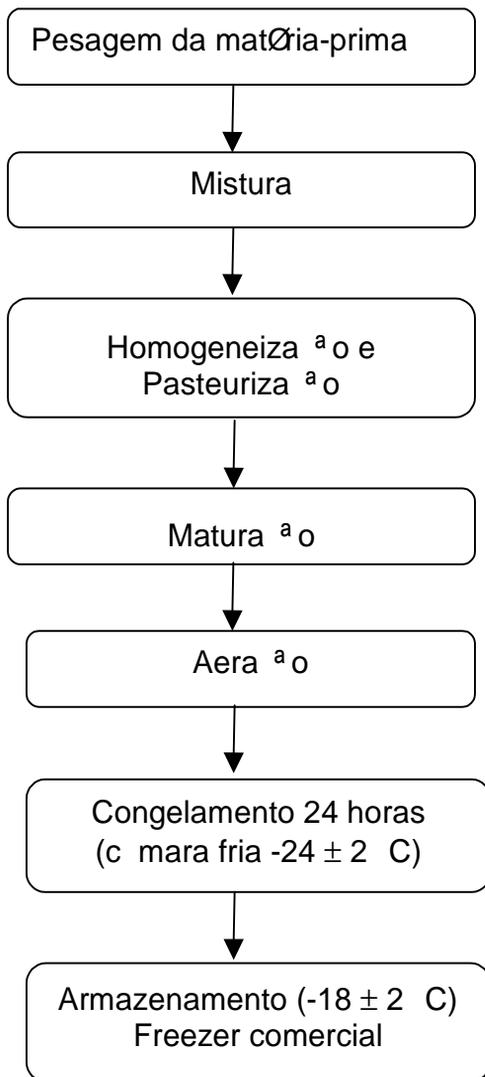
As amostras de antocianinas em pó (AC-2-120-WS-P) utilizadas foram doadas por Chr Hansen Indústria e Comércio Ltda, Valinhos (SP) e consistiram de extrato bruto liofilizado de cascas de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinífera L.*).

2.2 PREPARO DO “SORBET”

O “sorbet” foi elaborado em indústria localizada na cidade de Florianópolis (SC) de acordo com a Figura 1.

A matéria-prima utilizada para a elaboração do “sorbet” consistiu de maltodextrina, açúcar e estabilizante (carboximetilcelulose e goma guar). As antocianinas em pó foram adicionadas à mistura na etapa de maturação, juntamente com o aroma. Usou-se “sorbet” comercial colorido artificialmente como parâmetro inicial para definir a concentração do extrato antociânico a ser adicionado nas amostras, cujo pH final foi de 3,2.

**FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DE ELABORAÇÃO DO “SORBET”
ADICIONADO DOS PIGMENTOS ANTOCIÂNICOS**



2.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE DO PIGMENTO EM “SORBET”

Estudou-se a estabilidade de antocianinas em “sorbet” segundo metodologia proposta por MARTINEZ e GUEDES (1998). Foram efetuadas as seguintes adaptações: homogeneização de 15 g do produto com 5 mL de água destilada, centrifugação da mistura por 30 minutos a 10.000 rpm e filtragem da parte líquida, sendo retirada uma alíquota para medir a absorbância em espectrofotômetro. As amostras de “sorbet” foram mantidas congeladas, em temperatura de -18 ± 2 °C, e monitoradas pelo período de 49 dias. As leituras espectrofotométricas foram realizadas nos comprimentos de onda de máxima absorção para as antocianinas de uva *Vitis vinífera* L. (520 nm), em intervalos de tempo regulares de 7 dias. Utilizou-se espectrofotômetro de ultra-violeta visível (Hitachi U2010) e água destilada como branco. A velocidade de degradação dos pigmentos (k), o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e a percentagem de retenção de cor (% R) foram calculados de acordo com as seguintes equações (MARTINEZ e GUEDES, 1998; KATSABOXAKIS, PAPANICOLAOU e MELANITOU, 1998):

$$k.t = -2,303 \times \log \frac{A_t}{A_0} \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

$$\% R = \frac{A_t}{A_0} \times 100$$

Nas quais:

A_t = absorbância em relação ao tempo,

A_0 = absorbância no tempo zero,

k = constante de velocidade (hs⁻¹),

t = tempo (semanas),

$t_{1/2}$ = tempo de meia-vida,

%R = percentagem de retenção de cor.

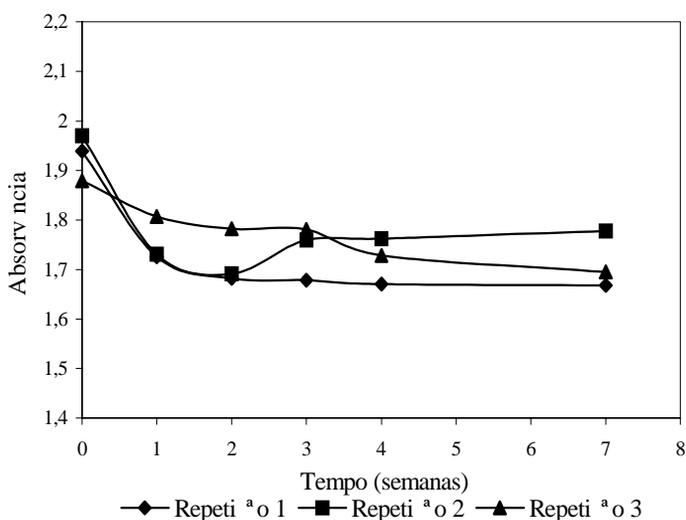
2.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todo o experimento foi realizado com três repetições em triplicata. Os valores de tempo do meia-vida ($t_{1/2}$) das antocianinas adicionadas em “sorbet” foram submetidos à análise de variância (ANOVA-MANOVA), com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), utilizando o programa Statistica (STATSOFT, 1998).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 indica a absorvância das amostras em função do tempo (7 semanas de monitoramento), cuja diferença não foi significativa ($p = 0,09584$). Os espectros de absorção dos pigmentos antociânicos das amostras, ao longo do período de monitoramento, são mostrados na Figura 3.

FIGURA 2 - VALORES DAS ABSORBÂNCIAS DOS PIGMENTOS ANTOCIÂNICOS ADICIONADOS NAS AMOSTRAS DE “SORBET” EM FUNÇÃO DO TEMPO



Os resultados da análise estatística demonstraram que não houve diferença significativa entre as três repetições realizadas ($p = 0,1858$). Os resultados obtidos quanto aos valores de meia-vida e desvio-padrão são apresentados na Figura 4.

Os pigmentos antociânicos adicionados nas amostras de “sorbet” apresentaram ao final do período de 7 semanas, em média, 87,7 % da cor inicial (% R) e tempo de meia-vida de 7,8 meses. Tais resultados são condizentes com o requerido para corante em sorbet, cuja vida-de-prateleira gira em torno de 8 meses.

FIGURA 3- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS PIGMENTOS ANTOCIÂNICOS DAS AMOSTRAS DE “SORBET” DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO DAS AMOSTRAS

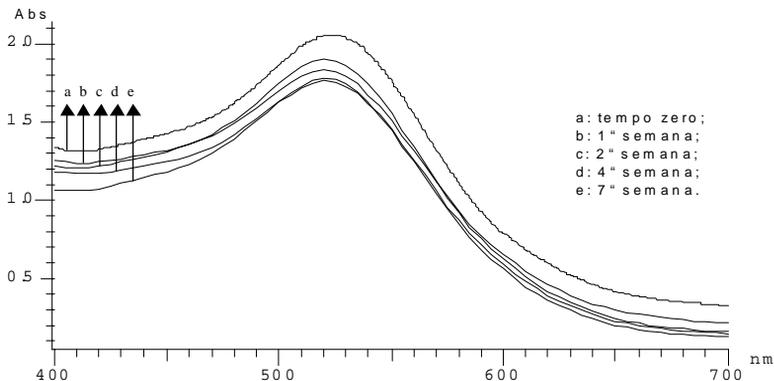
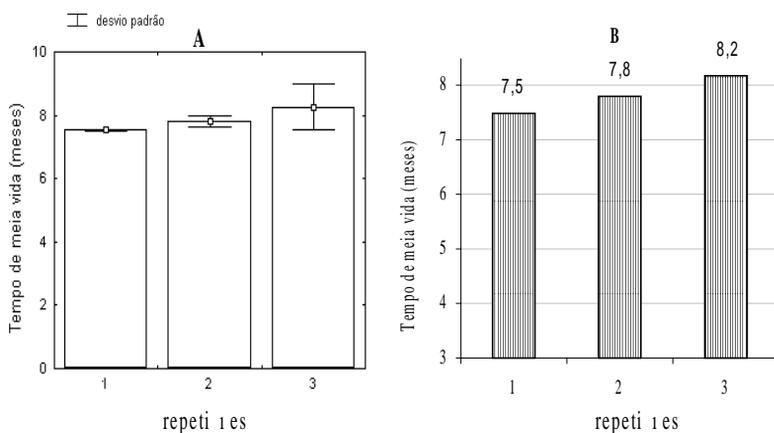


FIGURA 4- (A) VALORES DO DESVIO-PADRÃO DO TEMPO DE MEIA-VIDA DOS PIGMENTOS ANTOCIÂNICOS ADICIONADOS EM “SORBET” (TRÊS REPETIÇÕES) E (B) MÉDIA DO TEMPO DE MEIA-VIDA, EM MESES DE “SORBET” ADICIONADOS DE ANTOCIANINAS (TRÊS REPETIÇÕES)



Os resultados observados estão de acordo com outras pesquisas que utilizaram antocianinas para substituir corantes sintéticos em alimentos. FALCÃO et al. (2003) avaliaram a estabilidade de antocianinas, provenientes de uvas *Vitis vinifera* (cv. Cabernet Sauvignon) adicionadas de ácido tânico em iogurte. Também conseguiram demonstrar a viabilidade de utilização desses pigmentos em iogurte. PROVENZI (2001) comprovou a possibilidade de aplicação de antocianinas (provenientes de uvas *Vitis vinifera*) em gelatina, obtendo tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de 154 horas após seu preparo.

Os valores de tempo de meia-vida e percentagem de retenção de cor dos pigmentos indicaram que as antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon constituem corantes com potencial para aplicação em "sorbet". É provável que a estabilidade das antocianinas em "sorbet" esteja relacionada com diversas condições. O processo não envolve elevadas temperaturas, após a adição dos pigmentos, e a estocagem ocorre sob temperatura de congelamento (-18 ± 2 °C) em embalagem opaca (protegida da luz). Além disso, no valor de pH do produto (de aproximadamente 3,0) as antocianinas apresentam-se relativamente estáveis.

4 CONCLUSÃO

Os valores de tempo de meia-vida de, aproximadamente, 8 (oito) meses e a percentagem de retenção de cor de 87,7 %, obtidos para o extrato bruto de antocianinas de cascas de uvas Cabernet Sauvignon adicionado em "sorbet" indicam a viabilidade de seu uso como corante nesse alimento.

ABSTRACT

EVALUATION OF HALF-LIFE TIME OF ANTHOCYANINS OF CABERNET SAUVIGNON GRAPES IN SORBET

The aim of the present work was to evaluate the stability and viability of anthocyanins application in the husks of Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) grapes as natural pigments. Samples were monitored by absorbance measure in spectrophotometer UV-visible during 7 weeks. Half-life calculations and color retention percentual of this pigments in sorbet were realized. The experiment was accomplished with three repetitions in three replicates. The results demonstrated that the utilization of

this pigments in sorbet is viable, showing half-life of approximately 8 months and color retention percentual of 87.7% at the end of the experiment.

KEY-WORDS: ANTHOCYANINS; SORBET.

REFERÊNCIAS

- 1 BAILONI M. A.; BOBBIO P. A.; BOBBIO, F.O. Preparação e estabilidade do extrato antocianico de folhas de *Acalipha hispida*. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, p.17-21, 1998.
- 2 BARANAC, J. M.; PETRANOVIC, N. A.; DIMITRIC-MARKOVIC, J. M. Spectrophotometric study of anthocyan copigmentation reactions. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 44, p. 1333–336, 1996.
- 3 BAYDAR, G. N.; OZKAN, G.; SAGDIC, O. Total phenolic contents and antibacterial activities of grape *Vitis vinifera* L. extracts. **Food Control**, v. 15, n. 5, p. 335-339, 2004.
- 4 BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química de processamento de alimentos**. 7.ed. São Paulo: Varela, 1999. Cap. 2, p. 105-120.
- 5 BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução ANVS/DC n. 34, de 9 de março de 2001. Aprova o regulamento técnico sobre uso de aditivos alimentares estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 21: preparações culinárias industriais. **Lex: Coletânea de Legislação e Jurisprudência**, São Paulo, p. 1664-1668, mar., 2001. (Legislação Federal e Marginalia).
- 6 BRASIL. Secretaria de Vigilância Sanitária. Aprova o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de gelados comestíveis, preparados, pós para preparo e base para gelados comestíveis. Portaria SVS n. 379, de 26 de abril de 1999. **Lex: Coletânea de Legislação e Jurisprudência**, São Paulo, p. 2192-2197, abr., 1999. (Legislação Federal e Marginalia).
- 7 DEGUCHI, T. et al. Effects of pH and light on the storage stability of the purple pigment, hordeumin, from uncooked barley bran fermented broth. **Biosci. Biotechnol. Biochem.**, v. 64 n. 10, p. 2236-2239, 2000.
- 8 DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains: characteristics, biosynthesis, processing and stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 3, n. 40, p. 173-289, 2000.
- 9 DIMITRIC-MARKOVIC, J. M.; PETRANOVIC, N. A.; BARANAC, J.M. A. Spectrophotometric study of the copigmentation of malvin with caffeic and ferulic acids. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 45, p. 1694-97,1997.
- 10 DUAS RODAS. **Técnicas para fabricação de sorvetes e picolés**. Jaraguá do Sul, 1998. 46 p.

- 11 DYRBY, M.; WESTERGARD, N.; STAPELFELDT, H. Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink models systems. **Food Chemistry**, v. 72, p. 431-437, 2001.
- 12 EID, F. B. Tentações geladas. **Revista Gula**. Disponível em: <<http://www.gula.com.br>>. Acesso em 13/10/2003.
- 13 FALCÃO, L. D. **Estabilidade de antocianinas extraídas de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) em solução tampão, bebida isotônica e iogurte**. Florianópolis, 2003. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina.
- 14 FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2.ed. Zaragoza: Acribia, 2000.
- 15 FALCÃO, L. D. et al. Estabilidade de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon e betalainas de beterraba Asgrow Wonder adicionadas de ácido tânico em iogurte. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 38, n. 332, p. 18-24, 2003.
- 16 GORSKI, D. Sorbet manufactures unite. **Dairy Foods**, v. 98, n. 8, p. 44, Aug. 1997.
- 17 HONG, G. P.; NIP, W. K. Functional proprieties of precooked taro flour in sorbet. **Food Chemistry**, v. 36, p. 261-270, 1990.
- 18 KATSABOXAKIS, K.; PAPANICOLAOU, D.; MELANITOU, M. Stability of pigmented orange anthocyanins in model and real food system. **Italian Journal Food Science**, v. 10, n. 1, p. 17-25, 1998.
- 19 LAPIDOT, T. et al. pH-dependent forms of red wine anthocyanins as antioxidants. **J. Agric. Food Chem.**, v. 47, p. 67-70, 1999.
- 20 MARTINEZ, J.; GUEDES, M. C. Betalainas: desnitrificação e estudo da estabilidade em alimentos processados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2, 1998, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro (RJ): UFRJ, 1998. p. 1101-1104.
- 21 MAZZA, G.; MINIATI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton: CRC Press, 1993. 362 p.
- 22 PIMENTEL, M. M. D.; KONG, Y.; PARK, S. B. A. Breath test to evaluate lactose intolerance in irritable bowel syndrome correlates with lactulose testing and may not reflect true lactose malabsorption. **The American Journal of Gastroenterology**, v. 98, n. 12, p. 2700-2704, 2003.
- 23 PROVENZI, G. **Estabilidade de enocianinas adicionadas de α , β , γ ciclodextrina e aplicação em gelatina**. Florianópolis, 2001. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina.
- 24 RAMIREZ-TORTOSA, C. Anthocyanin-rich extract decreases indices of lipid peroxidation and DNA damage in vitamin E-depleted rats. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 31, n. 9, p. 1033-1037, 2001.

- 25 ROSANA, H. **Avaliação do estado nutricional de crianças com alergia ao leite de vaca em tratamento com leite de cabra e desenvolvimento de um produto hipoalergênico à base de leite de cabra**. Florianópolis, 1999. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina.
- 26 STATSOFT INC. **Statistica for windows**: release 5.1. Tulsa, USA, 1998.
- 27 VIGUERA, C. G.; BRIDLE, P. Influence of structure on colour stability of anthocyanins and flavylium salts with ascorbic acid. **Food Chemistry**, v. 64, p. 21-26, 1999.
- 28 WANG, C. J. et al. Protective effect of hibiscus anthocyanins against tert-butyl hidroperoxide-induced hepatic toxicity in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. 411-416, 2000.
- 29 WULF, L. W.; NAGEL, C. W. High-pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins of *Vitis vinifera*. **American Journal Enology Viticulture**, v. 29, n. 1, p. 42-49, 1978.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Amoratto Indústria e Comércio de Alimentos pela possibilidade de produção do "sorbet" e Chr Hansen Indústria e Comércio Ltda pelas amostras do extrato bruto de uvas Cabernet Sauvignon para realização desta pesquisa.