

Estudo das modificações físico-químicas ocorridas durante a confitagem da Ameixa d'Elvas

NUNES Cláudia^{1*}, LOPES DA SILVA José A.¹, SANTOS Conceição², RATO Ana E.³, MOTA BARROSO João³, ROCHA Sílvia M.¹, SARAIVA Jorge¹, COIMBRA Manuel A¹.

¹ Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

² Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

³ Departamento de Fitotecnia, Universidade Évora, 7001 Évora, Portugal.

E-mail: claudian@dq.ua.pt

Resumo

Neste trabalho estudaram-se as alterações da microestrutura, textura e polissacarídeos da parede celular durante a confitagem da Ameixa d'Elvas. Foram utilizadas ameixas não processadas ("Rainha Claudia Verde"), cozidas e confitadas. As células do parênquima das ameixas cozidas e as das confitadas, quando comparadas com as do fruto não processado, apresentaram degradação da parede celular primária, aumento do espaço intercelular e ruptura da estrutura do xilema. Nos ensaios de perfuração da polpa verificou-se uma diminuição na consistência do fruto após a fervura e um aumento na consistência do produto confitado para valores semelhantes aos obtidos para a polpa da ameixa não processada. Nas ameixas cozidas e nas confitadas, os polissacarídeos pécticos encontram-se degradados e solubilizados ao nível da lamela média e da parede celular primária, sendo esta solubilização mais evidente no produto final. Os resultados obtidos sugerem que a consistência do produto final é recuperada pela retenção de água pela sacarose nos tecidos e pela gelificação dos polissacarídeos pécticos modificados pelo cozimento do fruto.

Palavras-chave: Ameixa d'Elvas; processamento; polissacarídeos; microestrutura.

1. Introdução

A Ameixa d'Elvas é um produto regional detentor de Denominação de Origem Protegida (DOP). A confitagem da Ameixa d'Elvas é feita por fervura das ameixas em água que, em seguida, são colocadas em soluções de sacarose cada vez mais concentradas, até se atingir os 75°Brix. Os frutos são mantidos nesta calda de açúcar, podendo ser embalados com ou sem a calda. Apenas as ameixas da variedade "Rainha Claudia Verde" produzidas numa área geográfica delimitada (Alto Alentejo) e num determinado estado de maturação podem ser utilizadas para a produção da Ameixa d'Elvas confitada.

Nos frutos sujeitos a um tratamento térmico, como o que ocorre durante a confitagem das ameixas d'Elvas, têm sido verificadas alterações ao nível da textura do fruto, que se devem a modificações nos polissacarídeos da parede celular, principalmente ao nível dos polissacarídeos pécticos da lamela média que, por despolimerização, são solubilizados (Van Buren, 1979), provocando a degradação da parede celular e a perda de adesão das células (Greve *et al.*, 1994; Waldron *et al.*, 1997). A absorção da água pelos polissacarídeos provoca também o amolecimento da parede celular e a diminuição da adesão intercelular (Kunzek *et al.*, 1999). A sacarose, através da desidratação osmótica, leva também a modificações da microestrutura dos tecidos dos frutos, tal como descrito por Nieto *et al.* (2004) para a polpa da maçã. Neste fruto, no início do processo de osmose, verificou-se uma deformação e separação das células do parênquima do fruto fresco que foi, no entanto, quase totalmente recuperada com a continuação do processo.

Neste trabalho são estudados, em simultâneo, os efeitos do tratamento térmico e da desidratação osmótica, na microestrutura, textura e polissacarídeos da parede celular da ameixa d'Elvas. Com este propósito, foram isolados e caracterizados os polissacarídeos da parede celular da polpa da ameixa, cujos resultados foram relacionados com a microestrutura e a textura do fruto em fresco, após a fervura (cozido) e o produto final (confitado).

2. Material e métodos

Neste trabalho foram utilizadas ameixas da variedade "Rainha Cláudia Verde" provenientes dum campo situado em Vila Viçosa (Alto Alentejo), que foram processadas pela empresa Confibor – Transformação Agro-alimentar Lda, Estremoz. Foram recolhidas ameixas em fresco (ameixa não processada), após a primeira fervura só com água (ameixa cozida) e o produto final (ameixa confitada).

Para a análise da microestrutura, os tecidos da polpa das ameixas não processadas, cozidas e confitadas foram preparados para a observação ao microscópio electrónico de varrimento (SEM). As amostras foram fixadas em 4% de gluteraldeído em 1,25% de tampão Pipes (pH 7,6) e desidratadas com soluções de etanol. Para análise por SEM as amostras foram completamente desidratadas no ponto crítico com CO₂ e cobertas com ouro (Pinto *et al.*, 2002).

A análise de textura foi efectuada através de testes de penetração recorrendo à utilização de uma sonda de 2 mm de diâmetro num texturómetro TA.Hdi, a uma velocidade de 1,00 mm/s, com duas colunas e célula de carga de 5 kg. As ameixas foram cortadas longitudinalmente, o caroço foi retirado e em cada metade da ameixa foram realizadas 5 perfurações, numa metade com a película e na outra metade sem a película. Para cada amostra foram analisadas 6 ameixas.

Os polissacarídeos da parede celular da polpa das ameixas foram extraídos sequencialmente com água, imidazol e carbonato de sódio a partir do resíduo insolúvel em álcool (AIR), numa adaptação do método descrito por Coimbra *et al.* (1996). A quantificação dos açúcares neutros foi efectuada por GC-FID após hidrólise ácida e derivatização a acetatos de alditol (Blakeney *et al.*, 1983; Harris *et al.*, 1988). Os ácidos urónicos foram quantificados pelo método colorimétrico de Blumenkrantz e Asboe-Hansen (1973), tal como descrito por Coimbra *et al.* (1996).

3. Resultados e discussão

3.1. Microestrutura

As modificações na microestrutura da polpa da ameixa ao longo do processo de confitagem foram seguidas por observação ao microscópio electrónico de varrimento (SEM - Figura 1). Nos tecidos dos frutos não processados, as células de parênquima (Figura 1a) tinham uma forma regular, os espaços intercelulares eram reduzidos e a lamela média encontrava-se bem definida; o xilema apresentava-se com células de paredes celulares secundárias unidas entre si, mostrando uma estrutura organizada e íntegra (Figura 1d). Nas ameixas cozidas e confitadas (Figura 1b e 1c) observou-se um aumento dos espaços intercelulares, sendo visível a degradação da lamela média e as células de parênquima apresentavam uma forma irregular com perda de turgidez, mas sem ruptura celular. O tecido do xilema apresentava rupturas na sua estrutura (Figura 1e e 1f).

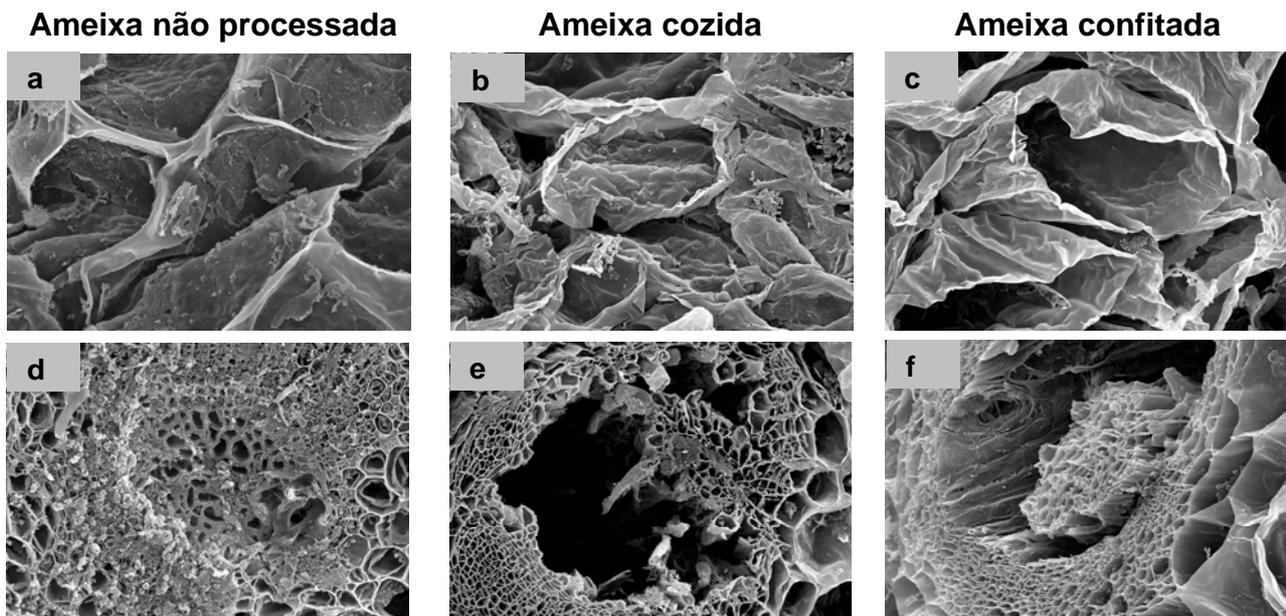


Figura 1 – Fotografias do microscópio electrónico de varrimento (SEM, ampliação de 400x): (a; b; c) células de parênquima; (d; e; f) células de xilema da polpa das ameixas não processadas, cozidas e confitadas.

3.2. Textura

Na figura 2 são apresentados os resultados da força máxima (N) necessária para penetrar nos tecidos, para as ameixas não processadas, cozidas e confitadas. Os frutos não processados foram os que necessitaram de uma maior força para serem perfurados. Nestes frutos, verificou-se que a força máxima necessária à sua perfuração era 37% superior nos que tinham película do que nos frutos sem película. Estes resultados mostram que a película contribui de uma forma efectiva para a resistência deste tecido à penetração da sonda.

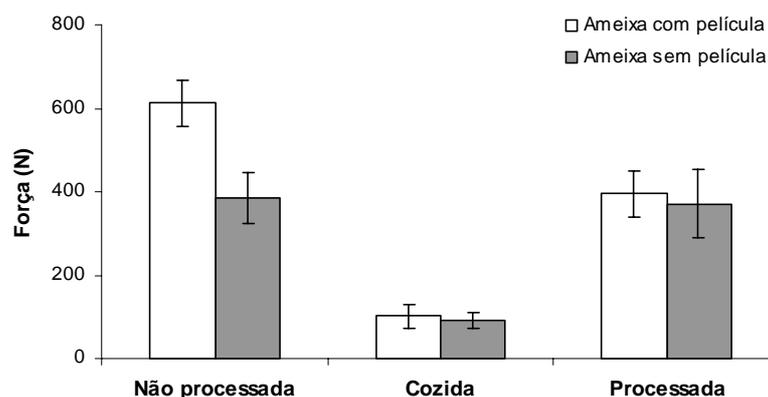


Figura 2 – Força máxima para penetrar a polpa da ameixa não processada, cozida e confitada, em frutos com película e em frutos em que esta tinha sido previamente removida.

Nos frutos cozidos, verificou-se uma diminuição da força necessária à penetração dos tecidos em 83% em relação aos frutos com película e de 76% em relação aos frutos sem película. Nos frutos cozidos, assim como nos confitados, não se observam diferenças significativas quando o teste é realizado com ou sem a película, indicando que a película é degradada durante o cozimento da ameixa. Nos frutos confitados, no entanto, verifica-se que a força necessária para a penetração da sonda retoma os valores observados para a polpa dos frutos não processados em que a película tinha sido removida. Estes

resultados mostram que o cozimento do fruto leva à perda da firmeza da polpa e à degradação da película e que, na confitagem da ameixa, a firmeza da polpa é recuperada apesar da degradação visível dos tecidos de parênquima e de xilema ocorrida durante o cozimento.

3.3. Polissacarídeos da parede celular

A massa média de uma ameixa Rainha Cláudia foi de 41 g, representando a polpa 73% desse valor (Figura 3). Com o cozimento verificou-se uma ligeira diminuição da massa do fruto para 36 g e uma subida para 39 g com a confitagem.

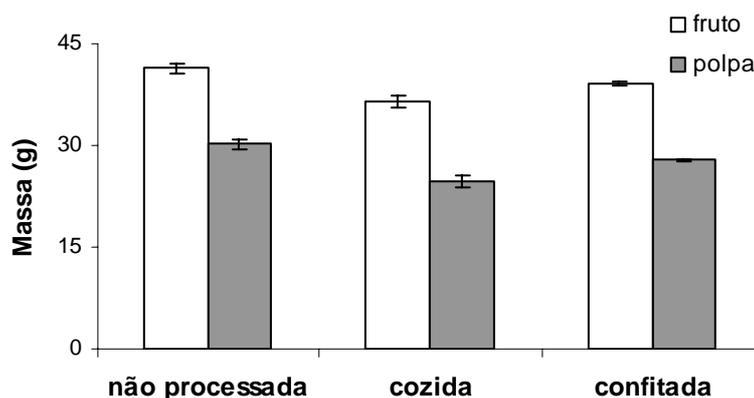


Figura 3 – Massa da ameixa inteira e da polpa não processada, cozida e confitada.

A polpa de uma ameixa não processada possuía, em média, 1,0 g de material polimérico e deste, 62% eram polissacarídeos constituintes das paredes celulares (Figura 4). Quando o fruto foi cozido não se verificou alteração nem na quantidade de material polimérico nem na quantidade de polissacarídeos por fruto, o que indica que a diminuição da massa do fruto com o cozimento foi devida à perda de compostos de baixa massa molecular. No entanto, a confitagem reduziu a quantidade de material polimérico e de polissacarídeos em 70 e 60%, respectivamente, dos valores observados para a ameixa não processada e para a ameixa cozida, mostrando que o aumento da massa do fruto foi devido à sacarose que penetrou nos tecidos.

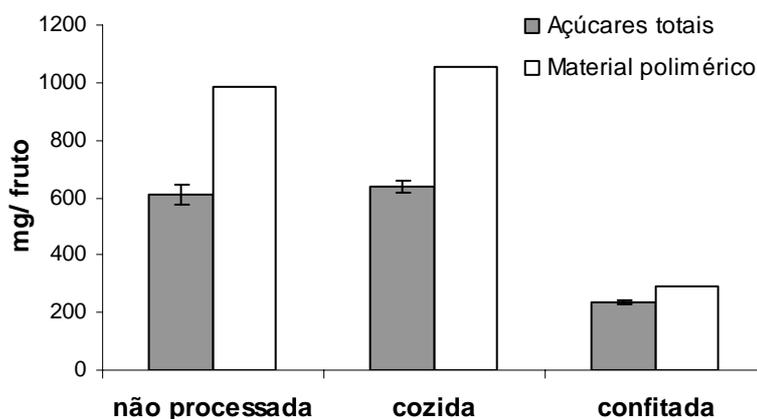


Figura 4 – Quantidade de material polimérico e açúcares totais no AIR por ameixa não processada, cozida e confitada.

Com o objectivo de verificar as alterações que pudessem ter ocorrido com o cozimento e com a confitagem ao nível dos polissacarídeos das paredes celulares, o material polimérico da polpa da ameixa foi sequencialmente extraído com água, com uma solução

de imidazol e com uma solução diluída de carbonato de sódio. Quer no extracto com água, que solubiliza os polissacarídeos que se encontram livres na parede celular, quer no extracto de imidazol, que solubiliza os polissacarídeos pécticos associados por pontes cálcio, quer no extracto de carbonato, que solubiliza dos polissacarídeos pécticos associados por ligações éster, a quantidade de açúcares extraídos por fruto foi superior na ameixa cozida. Nesta ameixa, assim como na ameixa não processada, os polissacarídeos pécticos associados por pontes cálcio eram os mais abundantes. No entanto, na ameixa confitada, o extracto com água foi o que apresentou uma maior quantidade em polissacarídeos (Determinados como açúcares na Figura 5).

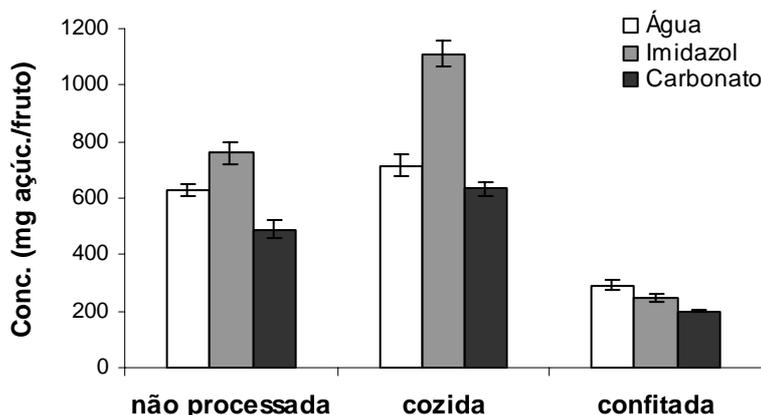


Figura 5 – Quantidade total de açúcares nos extractos com água, imidazol e carbonato da polpa da ameixa não processada, cozida e confitada.

Os resultados da análise de açúcares aos extractos das diferentes ameixas mostraram que a composição em açúcares do extracto com água obtido a partir da ameixa confitada era muito diferente daqueles que se obtiveram quer na ameixa não processada quer na ameixa cozida (Figura 6). Os polissacarídeos livres encontrados no extracto de água das paredes celulares da ameixa confitada possuía como açúcar maioritário o ácido urónico, constituinte dos polissacarídeos pécticos, enquanto que nas outras amostras este açúcar era minoritário.

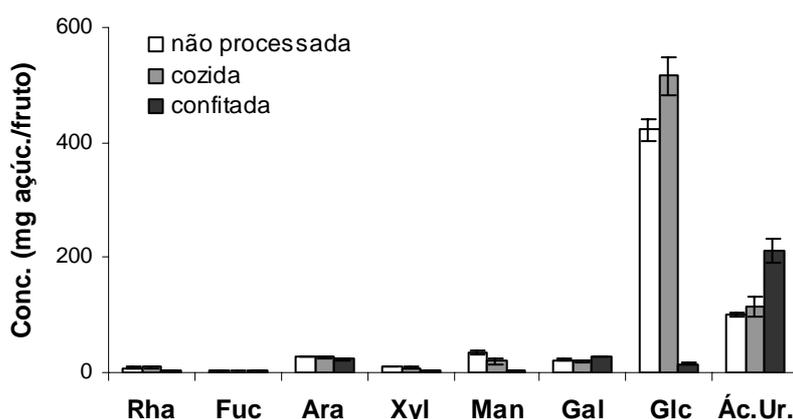


Figura 6 – Composição em açúcares do extracto de água da polpa da ameixa não processada, cozida e confitada.

Os resultados da análise de açúcares das paredes celulares mostram que a alteração dos polissacarídeos pécticos com o cozimento origina polímeros que permanecem associados por pontes cálcio e por ligações éster fracas e que são preferencialmente extraídos com soluções de imidazol e carbonato. Esta solubilização está de acordo com a

degradação e solubilização dos polissacarídeos pécticos descrita para outros frutos e vegetais durante os processamentos térmicos a que são sujeitos (Stolle-Smits *et al.*, 1995; Stolle-Smits *et al.*, 1997; Ferreira *et al.*, 2001) e com a ruptura da lamela média que une as células e que foi observada pela análise da microestrutura e que tem como consequência a perda de firmeza dos tecidos.

Com a confitagem da ameixa, apesar da diminuição da quantidade de material polimérico, verificou-se um aumento muito grande de polissacarídeos pécticos livres, que poderão gelificar na presença de sacarose dado possuírem um elevado grau de esterificação (75%), contribuindo para o aumento da firmeza dos frutos confitados.

4. Conclusão

Na observação por SEM verificou-se que a polpa das ameixas não processadas possuía um tecido composto por células de parênquima com parede celular fina, unidas e com uma forma regular. Com o processamento térmico, verificou-se desagregação das células de parênquima, com o conseqüente aumento do espaço intercelular e a ruptura da estrutura do xilema. Estas alterações que ocorrem ao nível das paredes celulares surgem principalmente durante a fervura, uma vez que não se verificaram diferenças significativas entre as ameixas fervidas e confitadas.

Estas observações foram consistentes com os resultados obtidos pela análise dos polissacarídeos das paredes celulares, em que ao longo do processo de confitagem se verificou uma degradação e/ou solubilização dos polissacarídeos da parede celular. Contudo, pela análise da textura dos frutos ao longo do processo de confitagem verificou-se um amolecimento das ameixas após terem sido fervidas, mas no produto final observou-se um aumento na consistência da polpa dos frutos, obtendo-se valores idênticos aos frutos frescos sem película.

Esta alteração na textura dos frutos está relacionada com penetração do açúcar da calda onde se encontram as ameixas durante o processamento, num processo que pode ser facilitado pelas paredes celulares degradadas pelo tratamento térmico. Num meio em que a elevada quantidade de açúcar reduz a hidratação das moléculas, estes factores podem promover a gelificação dos polissacarídeos pécticos com elevado grau de esterificação, que vai ajudar ao aumento da adesão intercelular e conseqüentemente ao aumento da firmeza dos frutos confitados.

5. Referências

- BLAKENEY, A.B.; HARRIS, P.J.; HENRY, R.J.; STONE, B.A. 1983. A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. *Carbohydrate Research*, 113: 291-299.
- BLUMENKRANTZ, N.; ASBOE-HANSEN, G. 1973. New method for quantitative determination of uronic acids. *Analytical Biochemistry*, 54: 484-489.
- COIMBRA, M.A.; DELGADILLO, I.; WALDRON, K.W. e SELVENDRAN, R.R. 1996. Isolation and Analysis of Cell Wall Polymers from Olive Pulp. *Modern Methods of Plant Analysis*, 17: 19-44.
- FERREIRA, D.; BARROS, A.; COIMBRA, M.A.; DELGADILLO, I. 2001. Use of FT-IR spectroscopy to follow the effect of processing in cell wall polysaccharide extracts of a sun-dried pear. *Carbohydrate Polymers*, 45: 175-182.
- GREVE, L.C.; SHACKEL, H.A.; MCARDLE, R.N.; GOHLKE, J.R.; LABAVITCH, J.M. 1994. Impact of heating on carrot firmness: Contribution of cellular turgor. *Journal Agriculture and Food Chemistry*, 42: 2896-2899.
- HARRIS, P.J.; BLAKENEY, A.B.; HENRY, R. J.; STONE, B.A. 1988. Gas chromatographic determination of the monosaccharide composition of plant cell wall preparations. *Journal Ass. of Analytical Chemistry*, 71: 272-275.
- KUNZEK, H.; KABBERT, R.; GLOYNA, D. 1999. Aspects of material science in food processing: changes in plant cell wall of fruits and vegetables. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 208: 233-250.
- NIETO, A.B.; SALVATORI, D.M.; CASTRO, M.A.; ALZAMORA, S.M. 2004. Structural changes in apple tissue during glucose and sucrose osmotic dehydration: shrinkage, porosity, density and microscopic features. *Journal of Food Engineering*, 61: 269-278.

- PINTO, G.; VALENTIM, H.; COSTA, A.; CASTRO, S.; SANTOS, C. 2002. Somatic embryogenesis and plant regeneration from leaf calli of mature *Quercus suber* L. plants. *In Vitro Cellular and Development Biology-Plant*, 6(4): 569-572.
- STOLLE-SMITS, T.; BEEKHUIZEN, J.G.; VAN DIJK, C.; VORAGEN, A.G.; RECOURT, K. 1995. Cell wall dissolution during industrial processing of green beans (*Phaseolus Vulgaris* L.). *Journal Agriculture and Food Chemistry*, 43: 2480-2486.
- STOLLE-SMITS, T.; BEEKHUIZEN, J.G.; RECOURT, K.; VORAGEN, A.G.; VAN DIJK, C. 1997. Changes in pectic and hemicellulosic polymers of green beans (*Phaseolus Vulgaris* L.) during industrial processing. *Journal Agriculture and Food Chemistry*, 45: 4790-4799.
- VAN BUREN, J.P. 1979. The chemistry of texture in fruits. *Journal of Texture Studies*, 10: 1-23.
- WALDRON, K.W.; SMITH, A.C.; PARR, A.J.; NG, A.; PARKER, M.L. 1997. New approaches to understanding and controlling cell separation in relation to fruit and vegetable texture. *Trends in Food Science and Technology*, 8: 213-221.

Agradecimentos: Cláudia Nunes agradece à FCT a bolsa de doutoramento (SFRH/BD/12928/2003), ao Projeto AGRO 220 o enquadramento e financiamento do trabalho, e à Confibor- Transformação Agro-alimentar Lda, Estremoz, a disponibilização das amostras.