

VITAMINA C EM CAQUI (*Diospyros kaki* L.)

HEITOR W. S. MONTENEGRO e ARY A. SALIBE

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
Universidade de S. Paulo — Piracicaba

INTRODUÇÃO

O estudo da vitamina C continua sendo uma fonte de pesquisa quase inesgotável para o homem de ciência. O seu relevante papel no metabolismo humano tem sido a mola mestra que aciona as pesquisas, a fim de se conhecer os alimentos que a contém.

De há muito vêm sendo realizados estudos em frutas e hortaliças, procurando-se seus teores em vitamina C, mas à medida que a ciência progride os métodos para sua determinação se modernizam e por meio deles dia a dia numerosas fontes em vitamina C são reveladas ao conhecimento humano. Nos modernos trabalhos de seleção de variedades ou linhagens de frutas e hortaliças, têm-se procurado preservar, senão selecionar, aquelas com maior teor desta vitamina.

Foi procurando contribuir para um melhor conhecimento do conteúdo em vitamina C nos vegetais que realizamos uma série de determinações em numerosas variedades de Caqui.

Tais determinações foram levadas a efeito na Secção Técnica de Horticultura da E.S.A. "Luiz de Queiroz" — Piracicaba, durante o decorrer do mês de fevereiro de 1957 e o material estudado proveio do Caquisal pertencente àquela Secção e da Fazenda Citra, situada em Limeira. No presente trabalho, procuramos saber ainda, se o ácido acético usado na maturação do Caqui, teria alguma influência no teor da vitamina C dos frutos, além de outras informações que nos fossem possível tirar durante nossas análises.

MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho para a dosagem do ácido ascórbico, usamos o método fotocolorimétrico de BESSEY adaptado ao *Klett Summerson photoelectric colorimeter* (Klett M. F. G. Co. — Pat. n. 2193437 — 1940).

A marcha analítica utilizada foi a indicada por CROCOMO & SALIBE (1955).

A técnica da extração da Vitamina C, dos frutos analisados foi orientada da seguinte maneira :

1) Cada amostra era constituída de três frutos. Após a determinação do Brix de cada fruto, este era cortado em pedaços, retirando-se as sementes. Os pedaços correspondentes aos três frutos eram colocados em um liquidificador até liquidação completa.

2) Da massa obtida eram pesadas 10 grs, desprezando-se o restante. Juntava-se a ela 250 milig de ácido oxálico a 0,4% e agitava-se no liquidificador previamente limpo, por mais um minuto.

3) Após essa operação, o conteúdo do liquidificador era filtrado e deste 10 ml eram adicionados a 3 ml do tampão do protetor.

Após pequena agitação, retirava-se 5 ml dessa solução, que era misturada a 5 ml do corante "2,6 dichlorphenolindophenol" previamente colocado em um tubo do colorímetro.

4) Passados 15 segundos desta operação, fazia-se a leitura no aparelho devidamente calibrado.

5) Como o filtrado não fosse completamente transparente e incolor devido a turvação natural desse extrato, após a primeira leitura fazia-se a descoloração completa dessa solução, adicionando-se algumas gotas de uma solução concentrada de vitamina C pura, fazendo-se a seguir uma segunda leitura. Esta dava um valor correspondente à turvação do extrato.

6) As densidades óticas correspondentes às amostras analisadas foram obtidas multiplicando-se por 0,002 (conforme instruções contidas no *Klett Summerson photoelectric colorimeter clinical manual*), as diferenças entre o "blank" e as leituras, estas subtraídas dos valores relativos as turvações dos extratos.

7) O "blank" era lido diariamente.

CÁLCULOS E RESULTADOS

Cálculos da Equação da Reta.

De posse dos dados relativos às leituras obtidos no colorímetro, construímos a tabela I, relacionando as concentrações dos padrões e a densidade ótica das diferenças entre a extinção do "blank" e as extinções dos padrões.

TABELA I

Concentração dos padrões	Extinção do "blank" Extinção dos padrões	Densidade ótica	Densidade ótica X 100
2	25	0,050	5,0
4	48	0,096	9,6
6	65	0,130	13,0
10	105	0,210	21,0
12	122	0,244	24,4
14	145	0,290	29,0
16	167	0,334	33,4
18	188	0,376	37,6
20	210	0,420	42,0

Segundo LEME JUNIOR & MALAVOLTA (1950), há uma relação linear entre as concentrações dos padrões e as diferenças entre a extinção do "blank" e as extinções dos padrões, que pode ser facilmente observada representando os primeiros dados no eixo das abcissas e os segundos no eixo das ordenadas.

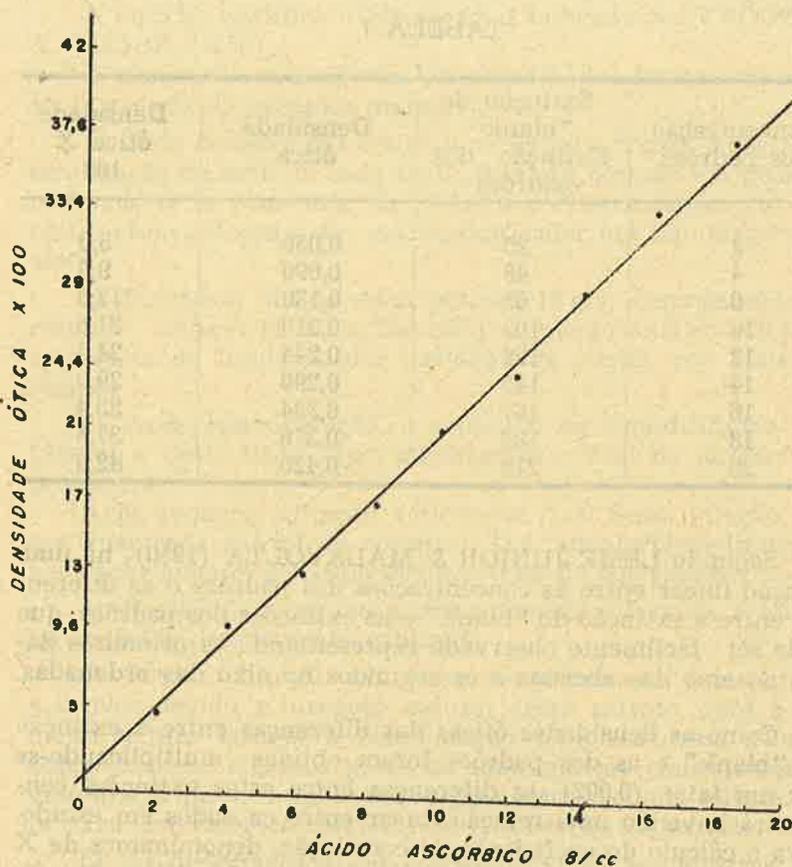
Como as densidades óticas das diferenças entre a extinção do "blank" e as dos padrões foram obtidas multiplicando-se por um fator (0,002), as diferenças entre estas extinções continuará havendo uma relação linear entre os dados em estudo. Para o cálculo do coeficiente de correlação, denominamos de X as concentrações dos padrões e Y as densidades óticas das diferenças entre aquelas extinções.

A sequência do método a seguir pode ser encontrada em CROCOMO & SALIBE (1955). O coeficiente de correlação encontrado foi : $r = 0,999$.

Na tabela de FISCHER & YATES (1943) para o grau de liberdade = 9,0, o limite de probabilidades para $r = 0,9999$ é menor que 0,1%.

Pelo método dos quadrados mínimos, encontramos para o coeficiente de regressão, o valôr : $b = 2,031$.

Com êsse valôr podemos calcular a equação da reta que melhor represente os pontos do gráfico.



Denominado de \bar{x} e \bar{y} as médias de x e y teremos :

$$\bar{x} = \frac{110}{10} = 11 \text{ e } \bar{y} = \frac{232}{10} = 23,2$$

E substituindo os valores de b , \bar{x} e \bar{y} na equação da média:

$$Y - \bar{y} = b (x - \bar{x}) \text{ virá:}$$

$$Y = 2,03 x + 0,86$$

Na tabela segunda poderemos verificar melhor quanto se aproximam os valores observados e os calculados por meio desta equação :

TABELA II

Concentração dos padrões	Valores de Y		Obs. X 100
	Observado	Calculado	Calculado
2	5,0	4,92	101,6
4	9,6	8,98	106,9
6	13,0	13,04	99,7
8	17,0	17,10	99,4
10	21,0	21,16	99,2
12	24,4	25,22	96,7
14	29,0	29,28	99,0
16	33,4	33,34	100,1
18	37,6	37,40	100,5
20	42,0	40,92	102,6

Podemos agora com o uso da equação: $Y = 2,03 X + 0,86$, construir um gráfico que represente essa equação.

Para tanto representaremos no eixo das abscissas as concentrações dos padrões (ácido ascórbico / cc) e no eixo das ordenadas as densidades óticas multiplicadas por 100. Teremos o gráfico da página 186.

Cálculo do teor em vitamina C

De posse da equação: $Y = 2,03 x + 0,86$, onde Y é função de X, passamos a calcular o teor em vitamina C, apresentado por frutos de diversas variedades de Caqui.

A marcha dos cálculos por nós seguida pode ser assim exemplificada:

Cálculo de quantidade de vitamina C existente em 100 g de Caqui :

Fruto		Sol. de ácido oxálico
10 g	_____	250 ml.
0,4 g	_____	10 ml.
		Sol. de ácido oxálico + tampão
0,4 g	_____	$10 + 3 = 13$ ml.
x	_____	5 ml.
2		
$X = \frac{2}{13} = 0,1538$		= 0,1538 g de fruto

Variedade Coração de Boi

"Blank" = 510

Leitura = 460

Turvação = 1

Donde :

$$\text{Densidade ótica} \times 100 = 10,2 = Y$$

Logo :

$$X = 0,4926 - 10,2 - 0,4236$$

 $X = 4,60$ de vitamina C

Em 100 g de fruto teremos

$$0,1538 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 4,60$$

$$100 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad X$$

460

$$X = \frac{460}{100} = 4,60$$

Ou 0,1538

 $X = 2,99$ mg de vitamina C

Os resultados obtidos podem ser observados na tabela III.

TABELA III

Variedade	Pêso médio de cada fruto	Amostras	Mg de vitamina C	
			Em 100g de fruto	por fruto
Coração de Boi	210 g	16	0,81 a 4,59	1,70 a 9,64
Hyakume	170 g	5	0,10 a 3,57	0,17 a 6,07
Lycopersicum	104 g	1	2,70	2,80
Giombo	80 g	4	0,07 a 2,07	0,06 a 1,66
Frider	120g	3	1,84 a 2,03	2,21 a 2,44
Karioka	105 g	9	0,68 a 1,65	0,71 a 1,73
Gosho Branco	120 g	9	0,37 a 1,20	0,44 a 1,44
Trakoukaki	64 g	5	0,02 a 0,81	0,01 a 0,52
Luiz de Queiroz	122 g	4	0,04 a 0,22	0,05 a 0,27
Ochirakaki	98 g	1	0,14	0,13

INFLUÊNCIA DO GRAU DE MATURAÇÃO

Os frutos por nós analisados, encontravam-se no estado de maturação exigido para poderem ser consumidos, isto é, "sorvados". Tal fato talvez explique os valores tão baixos, encontrados na tabela IV. Realmente, é sabido que os frutos verdoengos apresentam maior conteúdo em vitamina C que aqueles maduros ou passados.

Assim HARDING e colaboradores (1940), estudando a variação do teor de ácido ascórbico em frutos cítricos, encontraram maiores valores em laranjas imaturas. Igualmente, MUSTARD (1945) cita que MILLER e outros (1944) encontraram em goiaba (*Psidium guayava*) maiores teores em vitamina C, analisando frutos de vez, que frutos muito maduros.

Entre nós, GURGEL e colaboradores (1951), trabalhando também com goiabas, chegaram a resultados idênticos aos encontrados por MILLER e outros.

Tivemos a oportunidade de analisar apenas uma amostra de caquis da variedade Coração de Boi, cujos frutos se encontravam verdoengos.

O resultado obtido: 5,75 mg/100 cc de frutos, foi superior a qualquer outro encontrado em amostras de frutos dessa variedade.

Embora tivesse sido interessante a realização de outras análises semelhantes a esta, parece-nos possível adiantar que o caqui apresenta uma variação do seu teor em vitamina C relacionada com seu grau de maturação.

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO UTILIZADO NA MATURAÇÃO DO CAQUI, SÓBRE SEU CONTEÚDO EM VITAMINA C

Concomitantemente com a determinação do teor em vitamina C nas variedades de caqui, procuramos verificar o comportamento do conteúdo em vitamina C, de frutos da variedade Coração de Boi, quando êstes eram ou não tratados por ácido acético, para apressar e uniformizar sua maturação.

Para tanto, um certo número de caquis, de uma mesma planta, desta variedade, foi dividido em dois lotes.

O primeiro recebeu ácido acético a 6,7% em seu cálice e o segundo ficou como testemunha, isto é, sem tratamento.

Quando maduros, os frutos destes dois lotes, foram analisados com relação ao seu teor em vitamina C.

Os dados obtidos constam da tabela seguinte:

TABELA IV

Conteúdo em Vitamina C		mg/ 100 g de fruto
S/ ácido acético	C/ ácido acético	
3,25	3,41	
0,81	2,22	
1,58	3,95	
2,93	4,59	

Para comprovar o efeito do ácido acético, fizemos a análise estatística desses dados, utilizando-nos para tanto do teste Teta, de BRIEGER segundo PIMENTEL GOMES. (1955).

Causas de variação	GL	SQ	QM	Erro	
Tratamentos	1	6,47	6,47	2,54	2,9
Resíduo	6	4,42	0,74	0,86	
Total	7	10,89			

O resultado significativo encontrado, parece indicar que houve um efeito do tratamento, apresentando com ácido acético. A hipótese que levantamos para explicar o ocorrido é que o ácido acético acidificando o fruto agiria como um "protetor" evitando a oxidação da vitamina. Sobre este assunto pretendemos realizar uma pesquisa mais pormenorizada.

CORRELAÇÃO ENTRE BRUX E VITAMINA C

Conforme expusemos no início do presente trabalho, determinamos também o Brix de cada fruto das amostras.

Procuramos mais tarde verificar se existia alguma correlação entre o teor em vitamina e a média do brix de cada amostra. Para evitar a possível influência da presença de sementes no teor de vitamina intervindo naquela correlação, alterando possivelmente a mesma, fizemos a comparação daqueles dados com frutos da variedade Coração de Boi, que é praticamente desprovida de sementes. Com os resultados, construímos a tabela V.

TABELA V

Vitamina C mg/100 cc de fruta	Brix	Vitamina C mg/100 cc de fruta	Brix
4,59	15,2	2,93	16,4
3,95	15,1	2,29	14,1
3,95	15,3	2,22	16,5
3,41	16,1	2,09	14,8
3,25	15,8	1,58	14,4
3,18	16,3	1,52	14,7
2,99	15,9	0,81	17,2

Como se pode ver nesta tabela, não há nenhuma correlação entre os fatores estudados, o que, aliás, foi comprovado pelo cálculo do coeficiente de correlação.

CORRELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE SEMENTES E O TEOR EM VITAMINA C

Como fosse aventada também a idéia de uma possível correlação entre o número de sementes e o teor em Vitamina C em frutos de caqui, procuramos averiguar se seria verdadeira tal afirmação.

Entretanto, dentre os numerosos casos por nós estudados, em nenhum deles se positivou qualquer relação entre aqueles fatores. Para melhor evidenciar tal conclusão, construímos a tabela seguinte :

TABELA VI

Variedade	Vitamina C mg/100 cc de fruto	N. de sementes da amostra	Variedade	Vitamina C mg/100 cc de frutos	N. de sementes da amostra
Karioka	1,65	1	Giombó	2,07	20
	1,26	5		0,27	21
	0,81	3		0,07	14
	0,68	3		0,07	17
	1,20	8		0,81	17
Gosho branco	0,88	2	Trakoukaki	0,61	18
	0,68	7		0,27	21
	0,49	5		0,12	15
	0,49	3		0,02	14
	0,37	4		0,22	4
Frider	2,03	7	Luiz de Queiroz	0,14	3
	1,98	6		0,14	5
	1,94	6		0,04	7

Os valores dos coeficientes de correlação encontrados mostraram a não existência da interação procurada.

AÇÃO DA LUZ NA OXIDAÇÃO DA VITAMINA C CONTIDA EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO OXÁLICO

É bastante conhecida pelos cientistas a ação da luz sobre a concentração da vitamina C nos vegetais. Assim, para MAYNARD (referência de WEBBER (1944)), o teor em vitamina C dependeria da intensidade e do número de horas de iluminação recebidos pela planta. Entretanto, o que queremos tratar aqui é de uma ação em contrário, exercida pela luz, diminuindo o teor em vitamina C, durante as operações necessárias à sua dosagem.

Para a determinação da porcentagem em vitamina C existente em fôlhas ou frutos, esta é extraída e protegida contra a oxidação, por um ácido que pode ser o ácido oxálico ou metafosfórico.

BAKER e outros (1955) fazem referências à oxidação fotoquímica do ácido ascórbico contido em soluções de ácido oxálico em presença de traços de sal férrico.

Fenômeno semelhante a êste, foi ao que parece, o que ocorreu durante nossas análises. Conforme já fizemos referências, logo após a extração da vitamina C dos frutos em estudo, realizávamos sua dosagem. Em virtude do grande número de operações necessárias a essa determinação, resolvemos numa ocasião em que havia numerosos frutos em condições de análise, fazer uma série de extrações para depois em conjunto, realizarmos as leituras no fotocolorímetro.

Para tanto iniciamos logo de manhã as operações de preparo dos frutos e extração da vitamina C, trabalhos êsses que se seguiram até o anoitecer, quando então resolvemos fazer aquelas leituras. Durante êsse período de tempo, os vasos contendo a solução de ácido oxálico e vitamina C, ficaram expostos à luz indireta do sol. Feitas as análises e calculados os teores em vitamina C, vimos-nos na necessidade de abandonar os resultados referentes a estas dosagens, uma vez que à medida que aumentava o número de horas decorridas entre as extrações e as leituras, diminuía o teor em vitamina C. Assim parte dos resultados correspondentes às extrações realizadas no período da manhã, tinham valores muito próximos ou iguais a zero.

Assim, parece ter havido uma ação provavelmente devida à luz, destruindo total ou parcialmente a vitamina C dos ex-

tratos. Essa destruição corresponderia, segundo BAKER e outros (1955), à passagem do ácido ascórbico à ácidos dehidroascórbico e diketogulônico.

RESUMO E CONCLUSÕES

No presente trabalho, relatamos a dosagem de vitamina C em numerosas variedades de caqui, cujos frutos provieram dos Caquizais pertencentes a E. S. A. "Luiz de Queiroz" — Piracicaba e Fazenda Citra de Limeira. O método usado em nossas análises foi o método fotocolorimétrico de BESSEY adaptado para o colorímetro fotoelétrico Klett-Summerson.

Aproveitamos a oportunidade para expor os cálculos necessários à obtenção da Equação da Reta utilizada em nossas análises. Além destes pontos, numerosos outros foram abordados durante a execução do presente trabalho. As conclusões por nós obtidas podem ser assim resumidas:

1) Foram achados teores bastante baixos de vitamina C para as variedades de caquis examinadas. A variação ocorrida foi de um mínimo de 0,02 mg/ por 100 g de fruto na variedade Trakoukaki para um máximo de 4,59 mg/por 100 g de fruto no Coração de Boi.

2) As frutas "verdoengas" são mais ricas em vitamina C que as maduras.

3) O tratamento dos caquis com uma solução de ácido a 6,7% para forçamento de sua maturação parece evitar a diminuição normal da vitamina C no processo de amadurecimento. Foi levantada a hipótese de que o ácido acético acidificando o fruto agiria como "protetor" evitando assim a oxidação da vitamina.

4) Não foi achado nenhuma correlação entre os fatores Brix X Vitamina C ou número de sementes X Vitamina C.

5) Nas análises de vitamina C com o caqui, as leituras devem ser realizadas imediatamente após a extração desta com ácido oxálico.

SUMMARY

Using the Photocolorimeter Bessey Method adapted to the Klett-Summerson Photoelectric Colorimeter, Ascorbic acid (Vitamin C) was determined in ten varieties of Japanese Persimmons (*Diospyros kaki* L.). The results can be seen in Table III. Other problems, as correlation between vitamin C content and number of seeds or between vitamin C and maturation, were also discussed.

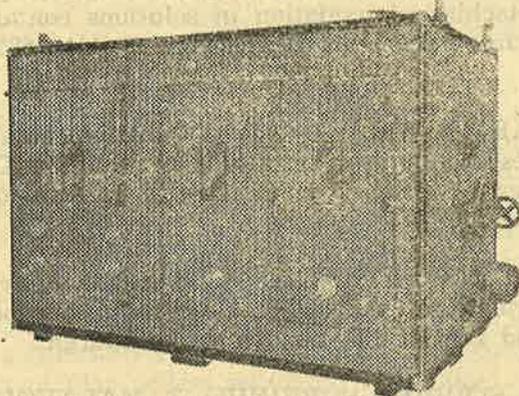
LITERATURA CITADA

- BAKER, L. C., L. H. LAMPITT & E. WITTENBERG, 1955 — Ascorbic acid. Fotochemical oxidation in solutions containing oxalic acid. *Jour. Sci. Food Agriculture* 6 (11): 682-688.
- CROCOMO, O. J. & ARY A. SALIBE, 1955 — Contribuição ao estudo das soluções protetoras e extratoras da Vitamina C. *Anais do I Congresso Brasileiro de Estudantes de Agronomia*, Piracicaba, pág. 49-70.
- FISCHER, R. A. & FRANK YATES, 1943 — *Statistical tables for biological, agricultural and medical research*, Second Edition, Oliver and Boyd Ltda, London — Edinburgh.
- GURGEL, J. T. A., J. SOUBIHE SOBRINHO, E. MALAVOLTA & J. LEME JUNIOR, 1951 — Fatores que afetam a determinação da vitamina C na goiaba (*Psidium guajava* L.). *Anais E. S. A. "Luiz de Queiroz"* 8: 399-432.
- HARDING, P. L., J. R. WINSTON & D. F. FISHER, 1940 — Seasonal changes in Florida oranges. *Technical Bulletin* n. 753, United States Dep. of Agriculture, Washington, D. C.
- LEME JUNIOR, J. & E. MALAVOLTA, 1950 — Determinação fotométrica do ácido ascórbico. *Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz"* 7: 115-129.
- LEME JUNIOR, J., 1951 — A vitamina C em algumas plantas brasileiras e exóticas. *Revista de Agricultura* 26 (9-10): 319-330.
- MUSTARD, MARGARETH J., 1945 — Ascorbic acid content of some Florida grown guavas. *Florida Agr. Exp. Sta.*, Bul. 414.
- PIMENTEL GOMES, F., 1955 — *Curso de Estatística Experimental. Parte I — Experimentos Simples*. Curso lecionado na E. S. A. "Luiz de Queiroz" — Piracicaba.
- WEBBER, H. J., 1944 — The vitamin C content of guava. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* 45: 87-94.

INCUBADORA «LUCATO»

Obtenha o máximo com um produto nacional, de rendimento igual ao estrangeiro.

Qualidade, perfeição funcional, esmerado acabamento, rigorosa adaptação para o nosso clima, funcionamento muito mais fácil, ASSISTÊNCIA PERMANENTE, e o principal, CUSTANDO A METADE DO PREÇO.



Modelos com capacidades para 2.500, 5.000, 10.000, 17.280 e 20.000 ovos. Orçamentos, para tamanhos especiais, fora de nossa linha normal de produção, bem ainda de camaras de incubação ou eclosão, separadas. Para maiores detalhes, peça folhetos ou visite os fabricantes

IRMÃOS LUCATO

RUA TIRADENTES, 1315 — FONES: 1-400 e 1-500 — CAIXA POSTAL 61
LIMEIRA — EST. S. PAULO

LOJA EM SÃO PAULO
RUA SENADOR QUEIROZ, 649 — FONE 33-7949

A ADUBAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Pelos Engenheiros-Agrônomos

Frederico Pimentel Gomes e Eno de Miranda Cardoso

Um livro completo e moderno sobre a adubação da cana
Capítulos principais: 1. A Cana-de-Açúcar no Brasil e no Mundo. 2. Os Adubos mais Importantes. 3. Cálculos de Adubação. 4. Princípios Básicos de Adubação. 5. Necessidades Minerais da Cana-de-Açúcar. 6. Sintomas Visuais de Carência Mineral em Cana-de-Açúcar. 7. A Adubação Mineral da Cana. 8. A Adubação Orgânica da Cana. 9. A Adubação Verde da Cana. 10. A Adubação com Vinhaça. 11. Resultados Experimentais Típicos. 12. A Influência dos Adubos Sobre a Composição da Cana. 13.

Modo e Época de Aplicação dos Adubos.

PREÇO: Cr\$ 120,00

Pedidos a: *Frederico Pimentel Gomes* — Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Piracicaba, S. P. ou à: *Editôra Agronômica “Ceres” Ltda.* — R. Barão de Paranapiacaba, 93, 2.º andar — Sala 27 — Caixa Postal 3.917 — S. Paulo, S. P.