

#### IV- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

##### 1- Caracterização química dos frutos de *Arbutus unedo* L. e de *Rubus fruticosus* Agg.

O fruto do *Arbutus unedo* L. recolhido em anos diferentes apresenta teores de humidade diferentes. Este facto poderá dever-se aos níveis de precipitação observados nos anos em que se realizou o estudo. Pela análise do gráfico apresentado na Figura 20, verificou-

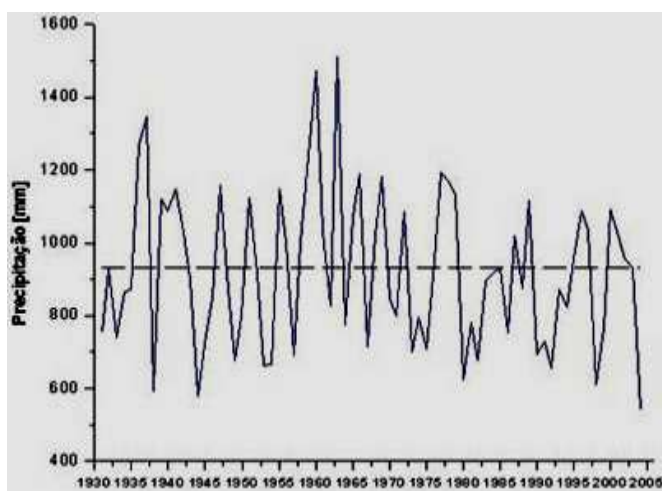


Figura 21- Gráfico de precipitação (Instituto de Meteorologia, 2006).

se que 2004 apresenta um menor valor de precipitação em relação ao observado em 2005 (precipitação média em 2004  $\approx$  930 mm e precipitação média em 2005  $\approx$  920 mm). No ano 2004 registou-se o valor mais baixo de precipitação dos últimos 50 anos (Instituto de Meteorologia, 2006).

Estas variações de precipitação reflectiram-se, certamente, no teor

de humidade médio dos frutos que se situa entre 58,92 e 73,96 valores ligeiramente acima ( $68,84 \pm 8,123$ ) do que foi descrito por Jesus e Martins (1997 e 1999), em amostras rerecolhidas na região do Algarve. Podemos então referir que a evolução sazonal dos valores médios de precipitação, entre 1931-2004 apresenta uma redução sistemática da precipitação na Primavera, estatisticamente significativa, o que se reflecte no teor de humidade das amostras dos frutos estudados.

No que diz respeito aos frutos de *Arbutus unedo* L. e em relação ao teor de cinza total (Quadro VII) o valor obtido para as amostras analisadas encontra-se acima dos valores descritos por Özcan e Haciseferoğullari (2007) para amostras do fruto de *Arbutus unedo* L. colhidos na Turquia. Este facto poderá resultar da natureza do solo onde se situam as árvores de que foi recolhido o fruto ou das condições climatéricas que se observam nos dois países (Portugal e Turquia) (Özcan e Haciseferoğullari, 2007). Para o parâmetro teor de cinzas pode afirmar-se, com um intervalo de confiança de 95,00 %, que este varia com o local de colheita das amostras sendo o seu valor médio para o fruto

de *Arbutus unedo* L. do sotavento Algarvio de 5,79 %. Medronhos recolhidos em locais diferentes apresentarem diferente teor de minerais é justificado, pelo facto da composição do solo ser diferente ao longo da Serra (ICN, 2006).

O valor de proteínas obtido (% de proteína  $\approx$  0,98) para a amostra analisada situa-se abaixo dos valores descritos na bibliografia (% de proteína  $\approx$  3,36) (Özcan e Haciseferoğulları, 2007).

O valor médio de pH para os medronhos recolhidos na Serra do Caldeirão foi de 3,72, valor semelhante aos encontrados (3,67 e 3,87) por Jesus e Martins (1997) em amostras rerecolhidas na região do Algarve, embora um pouco abaixo dos valores descritos para as amostras obtidas por Özcan e Haciseferoğulları (2007), na Turquia. Pela análise estatística constatou-se que os valores de pH são diferentes para os diferentes anos de colheita e para os diferentes locais, facto que poderá dever-se aos diferentes teores de humidade presentes nas diferentes amostras como foi citado anteriormente.

O °Brix médio das amostras do fruto de *Arbutus unedo* L. rerecolhidas na Serra do Caldeirão é de 22,71, valor semelhante ao descrito por Jesus e Martins (1997 e 1999) em amostras da região do Algarve (18,00 a 25,5). O °Brix determinado para as diferentes amostras é significativamente diferente para os diferentes locais e anos de colheita de amostra, facto que poderá ser justificado pelos valores de precipitação ocorridos nos diferentes anos em estudo. O °Brix está relacionado com o teor de sólidos solúveis nas amostras, logo está relacionado com o teor de humidade das mesmas, ou seja, amostras com teor de humidade mais elevado possuem menor °Brix (Quadro IX). O °Brix relaciona-se indirectamente com o teor de açúcares (Quadro XI), o que justifica no caso da amostra rerecolhida em Larache em 2004 (LM1) maior teor de açúcares, logo um °Brix mais elevado.

No Quadro IX, podemos verificar que a luminosidade e o ângulo da cor para as amostras analisadas dependem do local em que as amostras foram rerecolhidas. Os valores de luminosidade (25,00), são semelhantes aos descritos por Jesus e Martins (1999) para amostras da região do Algarve (24,6 a 39,8). Estes valores são mais baixos que aqueles que se encontram descritos na bibliografia (59, 82) para amostras de medronho rerecolhidas na região de Lisboa- Tapada da Ajuda (Alarcão-E-Silva *et al.*, 2000). Este facto poderá ter a ver com o tipo de clima (mais quente na zona em estudo de acordo com o Instituto de Meteorologia) que poderá influenciar nos valores de pH (não se encontram descritos para o estudo realizado na zona de Lisboa) que estão

relacionados com a formação de pigmento. Outra justificação poderá ter a ver com o grau de maturação das diferentes amostras aquando da colheita. Como não foram descritos valores de °Brix para o estudo realizado na zona de Lisboa não podemos fazer comparação com as amostras analisadas.

Em relação ao ângulo da cor este apresenta valores significativamente diferentes para os diferentes locais (Larache 67,24 ° e Vale de Ôdres - 75,62 °), Quadro IX. Em relação à amostra recolhida em Larache o valor de ângulo da cor é semelhante ao valor obtido por Alarcão-E-Silva, *et al.* (2000) 63,80 °.

Para os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $a^*/b^*$  e pureza da cor constatou-se que as amostras são significativamente diferentes para um intervalo de confiança de 99,0 % de local para local, quadro IX. Os valores médios obtidos para os diferentes parâmetros são de 0,19, 0,84, 0,12 e 0,90 respectivamente  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $a^*/b^*$  e pureza da cor, estes valores são bem diferentes dos descritos por Alarcão-E-Silva, *et al.* (2000) nas determinações realizadas para medronhos colhidos na Tapa da Ajuda Lisboa, tal facto como foi descrito anteriormente poderá estar relacionado com as diferenças nas condições edafoclimáticas das duas zonas em estudo.

Os teores de sacarose, glucose e frutose são de 0,12, 1,11 e 3,07 g por 100 g de produto fresco. Estes valores, em termos de proporção, encontram-se de acordo com os descritos na bibliografia em que a quantidade de frutose é superior à dos outros açúcares (glucose e sacarose) (Alarcão-E-Silva *et al.*, 2000, Ayaz *et al.*, 2000, Cavaco *et al.*, 2007 e Özcan e Haciseferoğullari, 2007).

Em relação aos ácidos orgânicos que pretendemos quantificar (ácido fórmico, láctico, oxálico e acético) estes valores situam-se abaixo do nível de quantificação pelo que não efectuámos determinações nos anos seguintes. Alarcão - E- Silva *et al.*, (2000), Ayaz *et al.*, (2000) e Özcan e Haciseferoğullari, (2007) citam a existência de outros ácidos, tais como, ácido fumárico, láctico, málico, gálico, quínico, entre outros.

As antocianinas presentes no fruto de *Arbutus unedo* L. do sotavento Algarve, foram a cianidina 3-glucose e definidina 3-glucose, sendo os seus teores de 0,44 e 0,13 mg por 100 g de produto fresco, respectivamente. Constatou-se que as antocianinas identificadas pertencem à mesma família descrita por Pabuçcuoglu (2003) para este tipo de frutos. A delfinidina 3-glucose é descrita por Vareed, (2005) como tendo efeito inibitório na lipoxidação dos lípidos, nos processos inflamatórios, entre outros. As antocianinas em geral são descritas como tendo propriedades benéficas para a saúde dos

consumidores (Bridle *et al.*, 1996, Galvano *et al.*, 2003 e Pabuçcuoglu *et al.*, 2003). A presença deste tipo de antocianinas, no medronho, com propriedades benéficas para a saúde torna o seu consumo atractivo. Actualmente, o fruto de *Arbutus unedo* L. tem apenas valor para ser fermentado e utilizado no fabrico de aguardente de medronho. A sua possível utilização como fruto numa época do ano em que no Algarve a variedade e a quantidade de frutos frescos disponíveis no mercado é baixa, abre o mercado ao consumo deste fruto em fresco.

Através da análise de correlações constatou-se que existem relações entre os diferentes parâmetros analisados o que nos leva a afirmar que existe uma relação negativa entre o °Brix, a luminosidade e o pH. O pH também se relaciona com os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$ , pureza da cor, Tom Hue, ângulo da cor, Dp 3-glu e Cy 3-glu, sendo esta relação positiva. A humidade correlaciona-se de modo positivo com o teor de açúcares (sacarose, frutose e glucose) e com o ângulo da cor. O parâmetro pH relaciona-se com os diferentes parâmetros ° Brix,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , C, °H,  $a^*/b^*$ , Dp 3-glu e Cy 3-glu sendo esta relação positiva. O parâmetro humidade relaciona-se de forma positiva com a sacarose, frutose, glucose, °H. O °Brix dos medronhos estudados relaciona-se com  $a^*$ ,  $b^*$ , C,  $a^*/b^*$ , teor Dp 3-glu e Cy 3-glu de modo negativo. O teor de minerais correlaciona-se de modo negativo com o teor de frutose. Sempre que aumenta o teor de frutose há alterações nos parâmetros,  $a^*$ ,  $b^*$ , C,  $a^*/b^*$ , teor Dp 3-glu, Cy 3-glu, glucose e luminosidade. Nas amostras analisadas sempre que a luminosidade aumenta, diminuem vários parâmetros da cor ( $a^*$ ,  $b^*$ , C,  $a^*/b^*$  e °H) e o teor de antocianinas (Dp 3-glu e Cy 3-glu).

Em relação ao parâmetro  $a^*$  da cor, quando este aumenta os outros parâmetros da cor ( $b^*$ , C,  $a^*/b^*$  e °H) também vão aumentar. O mesmo não se verifica com o teor de glucose e o teor de antocianinas (Dp 3-glu e Cy 3-glu). Sempre que o teor de glucose aumenta o teor de antocianinas (Dp 3-glu e Cy 3-glu) diminui. Em relação ao parâmetro  $b^*$  este correlaciona-se de forma positiva com os outros parâmetros da cor (C,  $a^*/b^*$  e °H). O aumento do teor de glucose reflecte-se no parâmetro  $b^*$  da cor. O teor de Cy 3-glu aumenta sempre que o ângulo da cor aumenta e diminui quando o teor de glucose diminui. Todas estas relações permitem-nos, pela determinação de parâmetros mais simples como é ângulo da cor prever o que acontece em relação a outros parâmetros, como o teor de antocianinas. Podemos afirmar que o teor de Cy 3- glu é maior ou menor em diferentes frutos determinando apenas o ângulo da luz.

No primeiro ano de estudo determinou-se o teor de minerais tendo-se verificado que apenas foram encontrados o cálcio, magnésio, potássio e sódio. Os restantes minerais testados (cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganés e zinco) encontram-se abaixo do limite de quantificação. Pela análise do Quadro XV, verificou-se que o teor médio de  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  é de 1,66, 0,327, 1,021 e 1,24 mg/ g de amostra, respectivamente. O fruto de *Rubus fruticosus* Agg. recolhido no sotavento Algarvio apresenta na sua constituição valores médios de cinzas de 4,43 %, de humidade de 71,39 %, de pH de 4,93, de °Brix de 15,94 e dos diferentes parâmetros da cor (  $L^*$  de 20,24,  $a^*$  de 1,23,  $b^*$  de 0,33,  $a^*/b^*$  de 3,86, °H de 17,39° e C de 1,32). Para este fruto os teores médios de sacarose, glucose e frutose são de 0,31, 2,96 e 3,01 g por 100 g de fruto, respectivamente. O teor médio de antocianinas é de 0,45 mg de Cy 3-glu por 100 g de fruto e 0,012 mg de Pg 3,5- diglu por 100 g de amora.

Os valores de humidade obtidos nas amostras de *Rubus fruticosus* Agg. (71,39 %) são semelhantes aos valores descritos por Souci (1989) (70 % a 84 %).

Em relação aos outros parâmetros não existem valores tabelados para esta espécie de amoras não sendo possível fazer comparações.

Através da análise de correlações constatou-se que existem relações entre os diferentes parâmetros analisados para as amoras silvestres. Assim, o pH relaciona-se de modo positivo com o °Brix e  $a^*$ . Sempre que o teor de açúcares (frutose, glucose e sacarose) e antocianinas (Cy 3-glu e Pg 3,5-diglu) diminuem aumenta o valor de pH. O teor de humidade relaciona-se de modo negativo com a luminosidade e pureza da cor. Sempre que estes dois parâmetros aumentam o teor de humidade diminui. Já no que se refere ao teor de Cy 3-glu este aumenta sempre que o teor de humidade aumenta. O °Brix aumenta sempre que o teor de açúcares (glucose, frutose, sacarose) aumenta. Os parâmetros da cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e C) aumentam quando o °Brix aumenta. O teor de sacarose relaciona-se de modo positivo com o teor de glucose e Cy 3-glu. Em relação aos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e C estes relacionam-se de modo negativo com o teor de sacarose. A frutose relaciona-se de modo positivo com o teor de glucose e sacarose. Os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e C diminuem quando o teor de frutose nas amoras aumenta. O teor de glucose relaciona-se de modo negativo com  $L^*$ , C e Cy 3-glu. A luminosidade relaciona-se com  $a^*$  e C de modo positivo. A Cy 3-glu, Pg 3,5- diglu e ângulo da cor diminuem quando a luminosidade aumenta. A pureza da cor relaciona-se de modo negativo com  $a^*$ , °H, Cy 3-glu, Pg 3,5-diglu. Este parâmetro relaciona-se de modo positivo com  $a^*/b^*$ . O ângulo

da cor relaciona-se com  $a^*/b^*$ , Cy 3- glu e Pg 3,5- diglu sendo esta relação positiva para o teor de antocianinas (Cy 3- glu e Pg 3,5- diglu) e negativa para  $a^*/b^*$ .

## **2- Alterações físico-químicas e microbiológicas durante a fermentação do fruto de *Arbutus unedo* L.**

O acompanhamento da fermentação do medronho que tinha sido caracterizado anteriormente permite-nos fazer algumas considerações importantes como relacionar a composição química e bioquímica do fruto com a qualidade do produto final (aguardente). Um medronho com as características descritas ao longo deste trabalho, permite obter uma aguardente de qualidade, após a fermentação e a destilação, de acordo com a legislação em vigor (Decreto- Lei 283/2000 de 26 de Setembro).

Os resultados obtidos permitem-nos afirmar que a fermentação do medronho está associada ao crescimento de leveduras naturalmente presentes nos frutos (microbiota epifítica) que em condições de ausência de oxigénio produzem etanol e dióxido de carbono a partir dos açúcares do fruto. O etanol é um dos produtos desejáveis no final da fermentação, razão pela qual o processo fermentativo tem de ocorrer em condições de ausência de oxigénio para que não se formem produtos indesejáveis como o ácido acético (Walker, 2000). O ácido acético pode ter origem em bactérias acéticas num processo aeróbio de transformação do etanol em ácido acético (acetificação). No processo fermentativo estudado não foram encontradas bactérias acéticas, nem bactérias lácticas. A presença de ácido acético é um defeito na aguardente de medronho e conduz a produto de baixa qualidade, já que este composto é responsável por um flavor desagradável do produto final, pelo que na fermentação do medronho se deve prevenir o crescimento de bactérias acéticas, limitando o acesso do ar ao interior do fermentador (Galego,1997).

A identificação das leveduras seria um passo muito importante visto que sobrevivem a valores pH muito baixos e a elevadas concentrações de etanol, razão pela qual a sua identificação seria importante, para relacionar o tipo de microbiota com a composição química do fruto e com qualidade do produto final.

A microbiota presente na massa de fermentado determina, certamente, a qualidade e consequentemente o valor comercial do produto destilado. É provável que alguns aromas presentes no flavor da aguardente de medronho sejam produzidos no decurso da fermentação como resultado da actividade das espécies de leveduras presentes, tal

como, tem sido referido para outros destilados como o rum (Fahrasmane e Ganou-Parfait, 1998) e a tequilha (Lachance, 1995).

Seria interessante, associar determinadas características do flavor de uma boa aguardente ou de uma aguardente com “offflavours” a determinadas espécies de leveduras ou outros microrganismos.

O estudo do processo fermentativo a nível químico e microbiológico é de extrema importância para melhorar a qualidade da aguardente de medronho, contribuindo para valorizar este produto local e tradicional e, simultaneamente, para prevenir o seu desaparecimento.