

EVOLUÇÃO DOS TEORES DE AMIDO E AÇÚCARES SOLÚVEIS DURANTE O DESENVOLVIMENTO E AMADURECIMENTO DE DIFERENTES CULTIVARES DE MANGA¹

Ana Paula Fioravante BERNARDES-SILVA², Franco Maria LAJOLO², Beatriz Rosana CORDENUNSI^{2,*}

RESUMO

Em função dos poucos dados disponíveis na literatura sobre o adoçamento pré e pós-colheita da manga, quatro dos principais cultivares comerciais, "Tommy", "Haden", "Van Dyke" e "Palmer", foram analisados quanto ao teor de amido e de açúcares solúveis, no decorrer do seu desenvolvimento e amadurecimento pré e pós-colheita. O amido foi quantificado por método enzimático e os açúcares solúveis por cromatografia líquida (HPLC-PAD). Os resultados mostraram que, ao contrário do que a literatura relata, são acumuladas quantidades consideráveis de amido (entre 2,5 e 9%) durante a fase de formação do fruto. O padrão de degradação deste amido foi altamente dependente do cultivar. Os níveis de amido na manga madura foram quase indetectáveis nos cultivares "Van Dyke" e "Haden". A soma dos açúcares solúveis mostrou uma variação entre cultivares de 7,3% na "Van Dyke" a 12,7% na "Haden". A frutose, a hexose mais abundante, variou de 2,3 a 3,1%. A sacarose foi o principal açúcar chegando a 76% do total de açúcares no cultivar "Tommy". Os resultados permitem concluir que os teores de amido encontrados podem ser a fonte de carbono para a síntese pós-colheita da sacarose, apesar de, em alguns casos, haver uma defasagem muito grande de tempo entre a degradação do amido e o acúmulo da sacarose.

Palavras-chave: manga; amadurecimento; açúcares, sacarose, amido.

SUMMARY

EVOLUTION OF STARCH AND SOLUBLE SUGAR CONTENT DURING DEVELOPMENT AND RIPENING OF DIFFERENT MANGO CULTIVARS. The information about sugar accumulation during mango ripening is very limited. Data presented in literature is contradictory concerning the starch and sugar content. In order to contribute to obtain reliable data, samples of four cultivars of mango were obtained during development and ripening. Soluble sugars, starch and fiber content were analyzed in these samples, by enzymatic and chromatographic (HPLC-PAD) methods. The results demonstrated that considerable amounts of starch (between 2.5 and 9%) were produced during fruit development. The pattern of degradation was highly dependent on the cultivar. The starch levels in ripen mango were almost undetectable in "Van Dyke" and "Haden". In respect to the sum of soluble sugars content, it varied between 7.3%, in "Van Dyke", and 12.7%, in "Haden". In the case of fructose, the most plentiful hexose, it varied between 2.3% and 3.1%. The sucrose represented 76% of the total amount of sugars in "Tommy", being the most abundant sugar analyzed in these cultivars. The results suggest that the starch content found during development phase of mango could be the source of carbon involved in sucrose synthesis, although, in some cases, the starch degradation and sucrose accumulation are not concomitant.

Keywords: mango; carbohydrate; metabolism starch-sucrose.

1 - INTRODUÇÃO

A manga é a segunda fruta mais importante, depois da banana, em termos de produção mundial e de área cultivada, mas estudos ainda estão sendo feitos no sentido de serem identificados índices de maturidade que permitam aumentar sua vida pós-colheita sem comprometer a qualidade [17]. Dentro dos fatores de qualidade das frutas um dos mais importantes é o sabor, dado pelo balanço entre os açúcares solúveis e ácidos orgânicos. Durante o amadurecimento da manga, o conteúdo de ácidos orgânicos diminui e o de açúcares solúveis aumenta, resultando num predomínio do sabor doce na fruta madura [12]. Parte da escassa literatura disponível, descreve o amido como sendo a principal reserva de carbono utilizada na síntese pós-colheita da sacarose, açúcar predominante na manga madura [6, 11, 17, 18]. Mas não existe um consenso, HUBBARD, PHARR & HUBER [8] e CASTRILLO, KRUGER & HATHEY [2], por exemplo, concluíram que o conteúdo de amido encontrado na manga recém-colhida, era insuficiente para fornecer mais do que 7% do carbono

necessário para a produção da sacarose acumulada durante o amadurecimento após a colheita.

Os dados também são conflitantes no que diz respeito aos níveis dos açúcares solúveis presentes no desenvolvimento e no fruto maduro. KRISHNAMURTHY & SUBRAMANYAM [10] e AWAD [1], encontraram um predomínio de hexoses no início do amadurecimento (3 a 6%) e da sacarose no fruto maduro (10 a 12%). Resultado diferente do encontrado por MEDLICOTT & THOMPSON [12], onde a sacarose foi o açúcar predominante durante todo o amadurecimento do cultivar "Keitt", contribuindo com cerca de 57% do conteúdo total de açúcares no fruto maduro. Existem ainda relatos que descrevem um aumento dos teores de açúcares durante o crescimento da fruta e relatos onde estes açúcares permaneceram constantes durante todo o seu desenvolvimento [8, 9]. Em resumo, existem evidências de que o amadurecimento e o acúmulo dos açúcares solúveis na manga é iniciado antes da colheita e, embora os teores de amido a esta época possam ser considerados insuficientes, uma parte substancial dos açúcares que concorrem para o adoçamento do fruto maduro é acumulada após a colheita. A aparente discrepância entre os dados pode ser devida aos diferentes cultivares que foram estudados, às metodologias de análise utilizadas e também ao estágio de maturação do fruto quando colhido e considerado "verde".

¹ Recebido para publicação em 25/05/2002. Aceito para publicação em 23/10/2003 (000850).

² Laboratório de Química, Bioquímica e Biologia Molecular de Alimentos, Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental, FCF/USP. Avenida Lineu Prestes 580, bl. 14. CEP 05508-900- São Paulo, SP E-mail: hojak@usp.br
* A quem a correspondência deve ser enviada.

Com o objetivo de esclarecer as dúvidas relativas aos teores de amido e dos açúcares solúveis; da degradação do amido e da síntese da sacarose e da diferença entre cultivares, foram analisadas 4 cultivares de manga durante o desenvolvimento e amadurecimento pré e pós-colheita. Os resultados contribuem para conhecer-se os eventos relativos ao adoçamento da manga de modo a identificar os parâmetros de colheita.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Material

As mangas (*Mangifera indica* L.) dos cultivares 'Haden', 'Tommy Atkins', 'Van Dyke' e 'Palmer' foram obtidas de um produtor comercial localizado em Joanópolis (S.P.). As frutas foram colhidas nas fases de desenvolvimento e de amadurecimento pós-colheita. Durante o desenvolvimento, aos 90 e 120 dias pós-antese (dpa) e no caso do cultivar "Palmer" também aos 160dpa. As frutas em ponto de colheita comercial foram colocadas em câmaras com temperatura (20°C) e umidade (cerca de 90%) controladas, para completarem o amadurecimento e amostradas diariamente. O cultivar 'Palmer' atingiu a maturidade para a colheita com aproximadamente 180 dpa e os cultivares "Haden", "Tommy Atkins" e "Van Dyke" com 160dpa. As amostras eram constituídas por pelo menos três frutos em cada estágio.

2.2 – Métodos

2.2.1 – Açúcares solúveis

Os açúcares solúveis de todos os cultivares, foram extraídos sucessivamente com três porções de solução de etanol 80% (v/v) fervente. Os sobrenadantes foram combinados, o etanol foi evaporado à vácuo, em sistema de "speedvac" e o volume reconstituído com água. Os teores dos açúcares solúveis foram analisados por HPLC-PAD (Dionex, Sunnyvale - Califórnia USA), acoplado a detector de pulso amperométrico, utilizando uma coluna CarboPac PA₁ (4 x 250mm) (Dionex), em corrida isocrática com fluxo de 1mL/min. de NaOH 18mM durante 25min.

2.2.2 – Amido e fibra

O conteúdo de amido foi determinado enzimaticamente como descrito por CORDENUNSI & LAJOLO [3]. O amido foi extraído com hidróxido de sódio 0,5N, neutralizado com ácido acético 0,5N, precipitado com etanol 80%, hidrolisado com amilglicosidade (14 U/mL) e a glicose liberada determinada pelo sistema glicose oxidase/peroxidase/ABTS, segundo método de Bergmeyer [4], utilizando como padrão a glicose. A fibra solúvel e insolúvel foi determinada segundo PROSKY et al. [15], nos cultivares "Haden", "Tommy Atkins" e "Palmer".

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A glicose, a frutose e a sacarose, foram os únicos açúcares solúveis encontrados durante as fases de

desenvolvimento e de amadurecimento da manga nos cultivares em estudo. Para exemplificar foi apresentado um perfil cromatográfico típico, das diferentes fases na *Figura 1*. Os teores de glicose foram sempre menores que 1%, permanecendo inalterados após a colheita, enquanto que os teores de frutose foram aumentando constantemente durante todo o período considerado (*Figura 2*). A frutose foi a hexose predominante na manga madura, variando de 2,3 a 3,1%, enquanto a glicose variou de 0,05 a 0,6% (*Tabela 1*). A razão frutose/glicose (*Tabela 1*) variou de 4,7 a 48 vezes, confirmando os resultados da literatura [2, 8, 10]. Esta relação costuma ser equimolar em frutos como a banana [14], a uva [5] e o mamão [7], como consequência, provavelmente, da hidrólise da sacarose pelas invertases. Em razão deste desequilíbrio, HUBBARD, PHARR & HUBER [8] aventaram a hipótese, ainda não descartada, de que haja alguma fonte de frutanos na manga. Outra possibilidade é que este desequilíbrio seja resultado de uma utilização preferencial da glicose pela via respiratória por exemplo, resultando na "sobra" de frutose no tecido.

TABELA 1. Teores de carboidratos em 4 cultivares de manga madura. O resultado representa a média de 3 extrações e determinações independentes \pm EP (nd significa não determinada).

Fibra sol. %	Fibra insol. %	Amido %	Glicose %	Frutose %	Frut./glic.	Sacarose %	Açúcares solúveis totais
nd	nd	0,05 \pm 0,34	0,05 \pm 0,09	2,32 \pm 0,95	48	4,92 \pm 1,15	7,29
0,02 \pm 0,01	0,52 \pm 0,05	0,21 \pm 0,07	0,54 \pm 0,00	3,15 \pm 0,18	6,3	8,80 \pm 0,09	12,75
0,18 \pm 0,10	0,99 \pm 0,06	2,44 \pm 0,5	0,44 \pm 0,00	2,40 \pm 0,09	5,4	9,05 \pm 0,00	11,89
0,16 \pm 0,10	0,81 \pm 0,05	1,58 \pm 0,21	0,59 \pm 0,06	2,79 \pm 0,91	4,7	6,41 \pm 0,21	9,79

A soma dos teores de glicose, frutose e sacarose (*Tabela 1*), mostrou que os cultivares "Haden" e "Tommy" foram os que acumularam mais açúcares solúveis, cerca de 12%, e o cultivar "Van Dyke" o que menos acumulou, com cerca de 7,3%. Estes resultados são comparáveis aos obtidos para alguns cultivares de banana [14] e de mamão papaia [7]. Como as frutas foram todas colhidas na mesma época e local, fatores que contribuem para o acúmulo de açúcares como insolação, irrigação e solo, podem ser descartados e as diferenças encontradas podem ser creditadas às diferenças inerentes aos cultivares.

Durante o período de formação até a colheita do fruto (*Figura 2*), a frutose foi o açúcar predominante, em todos os cultivares, exceto o cultivar "Van Dyke", onde houve um predomínio da sacarose desde o início. Depois da colheita até o completo amadurecimento da fruta, a sacarose predominou em todos os cultivares.

Os teores de sacarose na manga madura (*Tabela 1*), variaram de 4,9% no cultivar "Van Dyke" a 9,0% no cultivar "Tommy". Nos cultivares "Palmer" e "Van Dyke" (*Figura 2*) grande parte da sacarose já estava acumulada, por ocasião da colheita das frutas. Nos cultivares "Haden" e "Tommy" (*Figura 2*), grande parte da sacarose foi acumulada após a colheita.

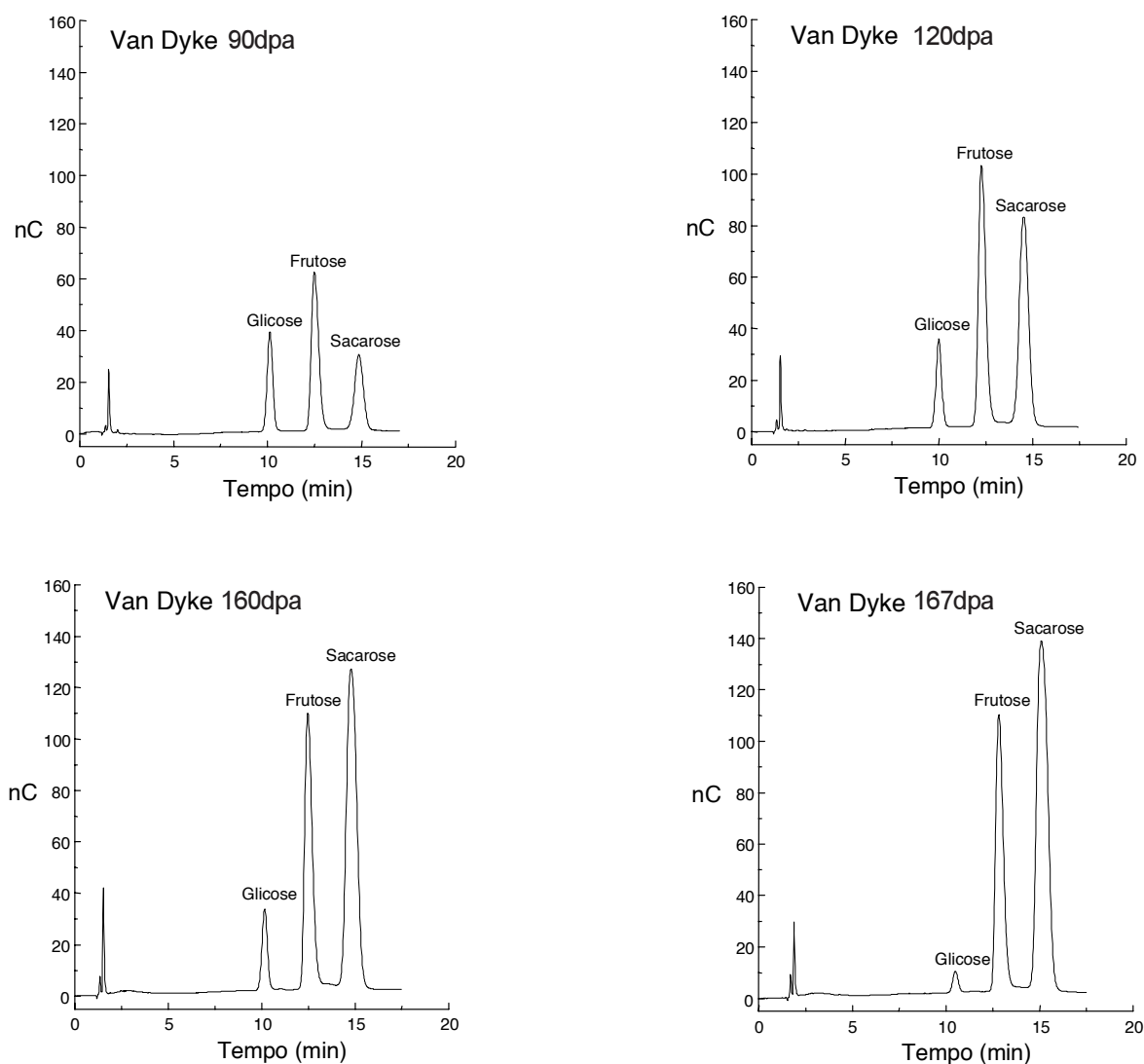


FIGURA 1. Perfis cromatográficos (HPLC-PAD) de açúcares solúveis durante o desenvolvimento e amadurecimento de mangas da variedade “Van Dyke”.

Todos os cultivares tiveram um acúmulo de quantidades expressivas de amido durante a fase de formação do fruto, mas se diferenciaram bastante em relação aos teores máximos acumulados. O cultivar “Palmer” teve um máximo de 9,0% de amido, o cultivar “Van Dyke” 2,5% e os cultivares “Haden” e “Tommy”, teores intermediários de cerca de 5%, que foram reduzidos em cerca de 96% durante a fase de adoçamento do fruto, que começou cerca de 40 dias antes da colheita. A exceção foi o cultivar “Tommy”, que ao final do amadurecimento ainda tinha 45% do seu teor inicial de amido. Por ocasião da colheita, os cultivares “Haden”, “Palmer” e “Van Dyke” possuíam de 20 a 40% dos teores máximos de amido, o que pode explicar em parte os baixos valores encontrados pelos pesquisadores que trabalharam anteriormente com manga.

É difícil comparar os dados de amido obtidos neste trabalho com os dados da literatura. A maioria dos trabalhos não especifica o cultivar da manga utilizada, nem o

estágio de maturidade fisiológica e utilizaram metodologias antiquadas para quantificar o amido. Mas, dois trabalhos são relativamente recentes e utilizaram metodologia de determinação de amido comparável a que foi utilizada no presente trabalho: o de HUBBARD, PHARR & HUBER [8], que não especifica o cultivar e estágio de maturidade da manga e o de CASTRILLO, KRUGER & WHATHEY [2], que especifica ambos. Os dois grupos de pesquisadores, após encontrarem menos de 1% de amido em mangas e um aumento considerável no teor de sacarose acumulada, concluíram que o teor de amido inicial era insuficiente para fornecer o carbono necessário à síntese da sacarose, nas quantidades acumuladas após a colheita. Também foram analisados os teores de fibra solúvel e fibra insolúvel (*Tabela 1*) nos cultivares “Haden”, “Tommy” e “Palmer”. Os valores que se situaram entre 0,02 e 0,18% para a fibra solúvel e entre 0,52 e 0,99% para a fibra insolúvel, são muito baixos e próximos aos da banana (resultado ainda não publicado).

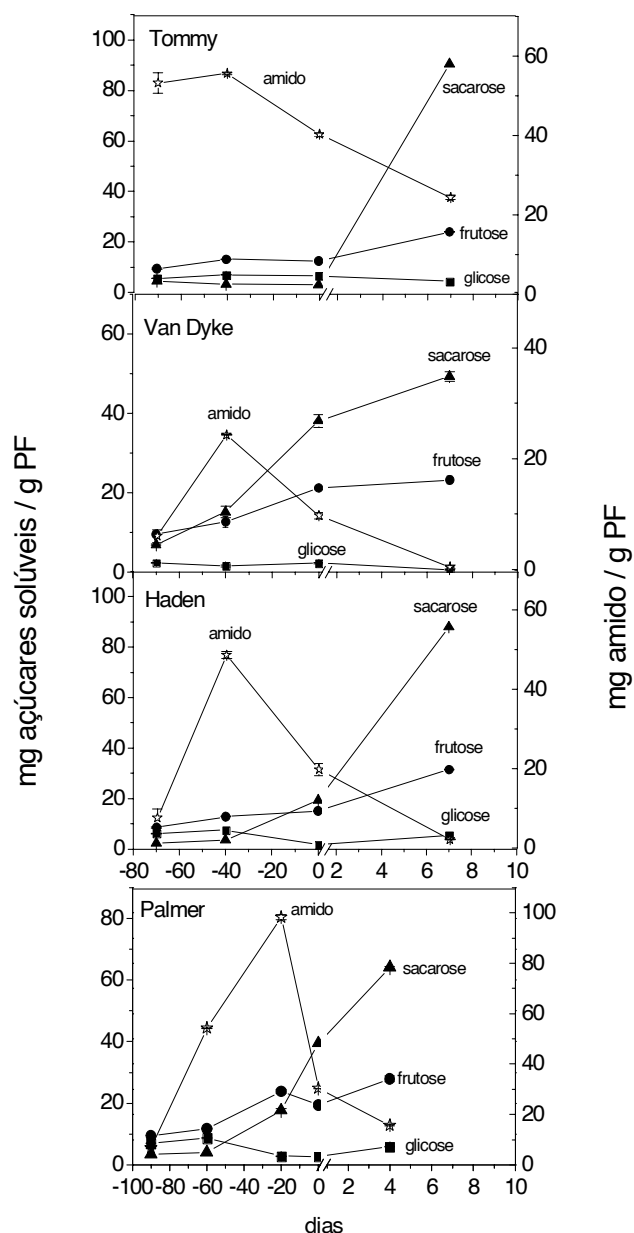


FIGURA 2. Perfis de açúcares solúveis e amido durante o desenvolvimento e amadurecimento de 4 cultivares de mangas. Os valores negativos representam a fase de desenvolvimento dos frutos, zero representa o ponto de colheita comercial e os valores positivos representam os dias após a colheita. Cada ponto representa a média \pm erro padrão de 3 extrações independentes.

A *Figura 2* torna claro que a síntese da sacarose nem sempre esteve temporalmente correlacionada com a degradação do amido, como no caso dos cultivares “Haden” e “Tommy”, onde existiu um espaço de pelo menos 40 dias entre o começo da degradação do amido e o teor máximo de sacarose. De maneira geral, a quantidade de amido degradado não era suficiente para justificar a quantidade de sacarose acumulada após a colheita. Assim, pode-se dizer que os resultados apre-

sentados neste trabalho corroboram tanto os trabalhos de CASTRILLO, KRUGER & WHATHEY [2] e HUBBARD, PHARR & HUBER [8], que dizem ser desconhecida a fonte de carbono para a síntese pós colheita da sacarose, quanto os trabalhos de SUBRAMANYAM, KRISHNAMURTHY & PARPIA [17] e MORGHA et al. [13], que acreditam ser o amido a fonte de carbono.

A fonte de carbono para a síntese de sacarose dos cultivares “Tommy” e “Haden”, com baixos teores de amido à época da colheita ainda é desconhecida, mas podem ser compostos intermediários da hidrólise do amido ainda não detectados. Estudos estão sendo feitos no nosso laboratório para verificar esta possibilidade. Uma possível razão para que estes intermediários não sejam utilizados na síntese de sacarose enquanto a fruta está ligada à árvore, é a existência de inibidores de enzimas, ou de hormônios, que sejam veiculados ao fruto pela planta-mãe. Em todos os cultivares percebe-se que a colheita foi um evento importante no amadurecimento do fruto (*Figura 2*). Sabe-se que na banana, a atividade de algumas enzimas e a produção da sacarose, são diferentes em frutos que amadureceram ligados à planta-mãe e em frutos colhidos [3], o que sugere a ação de hormônios veiculados da planta para o fruto, como o ácido indolacético (AIA) ou as giberelinas. A infiltração de AIA em fatias de banana pré-climatéricas teve como consequência o atraso da expressão gênica das β -amilases, a degradação do amido e a síntese da sacarose [16]. Com base nestes dados, pode-se aventar a hipótese de que algum hormônio, veiculado da planta-mãe para a fruta, atua como inibidor da síntese da sacarose. Outra possibilidade é a existência de algum inibidor de alguma das vias metabólicas envolvidas na síntese da sacarose. A colheita da fruta interromperia o fluxo do hormônio ou inibidor, permitindo que a sacarose se acumule.

4 - CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que não há um padrão identificável entre cultivares de manga em relação ao metabolismo amido-sacarose, como existe na banana [14]. Existe síntese de amido em quantidades significativas durante a fase de formação do fruto, o que justificaria toda a sacarose acumulada no fruto maduro, apesar de existir um espaço de tempo muito grande entre a degradação do amido e a síntese de sacarose. É provável que o adoçamento da manga começa com a fruta ainda ligada à árvore e continua após a colheita. Não é claro ainda qual é a fonte de carbono para a síntese pós-colheita da sacarose.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AWAD, MARCEL. Fisiologia pós-colheita de frutos. Editora Nobel, São Paulo. 1993, 114 p.
- [2] CASTRILLO, M.; KRUGER, N.J.; WHATHEY, F.R. Sucrose metabolism in mango fruit during ripening, *Plant Science*, Shannon, v. 84, n. 1, p. 45-51, 1992.

- [3] CORDENUNSI, B.R.; LAJOLO, F.M. Starch breakdown during banana ripening. Sucrose Synthase and Sucrose Phosphate Synthase. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 43, p. 347-351, 1995.
- [4] BERGMAYER, H.U.; BERNT, E. D-glucose. Determination with glucose oxidase and peroxidase. In: BERGMAYER, H.U., GAWEHN, K., eds. *Methods of enzymatic analysis*. 2 ed. New York: Academic Press, v. 2, p. 1212-1215, 1974.
- [5] DAVIES, C.; ROBINSON, S.P. Sugar Accumulation in Grape Berries - Cloning of two Putative Vacuolar Invertases cDNAs and their expression in Grapevine Tissues. **Plant Physiology**, Bethesda, v. 111, p. 275-283, 1996.
- [6] FUCKS, Y.; PESIS, E.; ZAUBERMAN, G. Changes in amylase activity, starch and sugar contents in mango fruit pulp. **Scientia Horticulturae**, Israel, v. 13, p. 155-160, 1980.
- [7] GOMEZ, M.L.A.; LAJOLO, F.M.; CORDENUNSI, B.R. "Metabolismo de carboidratos durante o amadurecimento do mamão (Carica papaya L. cv Solo): Influência da radiação gama". **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 246-252, 1999.
- [8] HUBBARD, N.L.; PHARR, D.M.; HUBER, S.C. Sucrose - phosphate Synthase and other sucrose metabolizing enzymes in fruits of various species. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 82, p. 191-196, 1991.
- [9] KRISHNAMURTHY, G.V.; JAIN, N.L.; BHATIA, B.S. Changes in the physico-chemical composition of mangoes during ripening after picking. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 9, p. 277-279, 1960.
- [10] KRISHNAMURTHY, S.; SUBRAMANYAM, H. Pre- and post-harvest physiology of mango fruit: a review. **Tropical Science**, Oxford, v. 15, p. 167-193, 1973.
- [11] MATOO, A.K.; MURATA, T.; PANTASTICO, E.B.; CHACHIN, K.; OGATA, K.; PHAN, C.T. Chemical changes during ripening and senescence. In: Er. B. Pantastico (editor), **Post-harvest Physiology, Handling and Utilization of Tropical and Subtropical Fruits and Vegetables**. Westport: Avi Pub/Co, 1975, p. 103-127.
- [12] MEDLICOTT, A.P.; THOMPSON, A.K. Analysis of sugars and organic acids in ripening mango fruits (*Mangifera indica* L. var Keitt) by high performance liquid chromatography. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 36, London, v. 36, p. 561-566, 1985.
- [13] MORGA, N.S.; LUSTRE, M.M.; TUUAC, M.M.; BALAGOT, A.H.; SORIAUO, M.R. Physico-chemical changes in Philippine Carabao mangoes during ripening. **Food Chemistry**, Barking, v. 4, p. 225-254, 1979.
- [14] MOTA, R.V.; LAJOLO, F.M.; CORDENUNSI, B.R. Composição em carboidratos de algumas cultivares de banana (*Musa* spp) durante o amadurecimento. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 94-97, 1997.
- [15] PROSKY, L.; ASP N.G.; SCHWEIZER, T.F.; DEVRIES, J.W.; FURDA, I. Determination of insoluble, soluble and total dietary fibre in food and foods products. Interlaboratory study. **Journal of the Association of Analytical Chemistry**, v. 71, p. 1017-1023, 1988.
- [16] PURGATTO, E.; LAJOLO, F.M.; NASCIMENTO, J.R.O.; CORDENUNSI, B.R. Inhibition of b-amylase activity, starch degradation and sucrose formation by IAA during banana ripening. **Planta**, Berlin, v. 212, n. 5-6, p. 823-828, 2001.
- [17] SUBRAMANYAM, H.; KRISHNAMURTHY, S.; PARPIA, H.A.B. Physiology and biochemistry of mango fruit. **Advances in Food Research**, New York, v. 21, p. 223-305, 1975.
- [18] TANDON, D.K.; KALRA, S.K. Changes in sugars, starch and amylase activity during development of mango fruit cv Dashehari. **Journal of Horticulture Science**, London, v. 58, n. 3, p. 449-453, 1983.

6 - AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo auxílio financeiro, à CAPES pela bolsa de estudo e ao Sr. José Rezende pelo fornecimento das frutas.