

Teores de carotenóides em mamão e pêssego determinados por cromatografia líquida de alta eficiência

Carotenoid levels in papaya and peach determined by high performance liquid chromatography

Michelle Andriati SENTANIN¹, Delia B. Rodriguez AMAYA^{1*}

Resumo

Os carotenóides são pigmentos naturais, responsáveis pela cor em muitos alimentos como frutas e vegetais, gema de ovo, pele e músculo de alguns peixes. Porém, sua importância também está relacionada a funções ou ações biológicas nos seres humanos, como atividade pró-vitamina A, fortalecimento do sistema imunológico, diminuição do risco de doenças degenerativas como câncer, doenças cardiovasculares, degeneração macular e catarata. A determinação da composição de carotenóides em alimentos, portanto, é considerada prioritária mundialmente. O objetivo do presente estudo foi analisar quantitativamente, por cromatografia líquida de alta eficiência, os principais carotenóides presentes em três cultivares de mamão (Formosa, Golden e Sunrise) e três cultivares de pêssego (Xiripá, Coral e Diamante). Para cada cultivar, foram analisados cinco lotes durante o ano para mamão e durante a safra para pêssego. Os três cultivares de mamão apresentaram composição parecida com as médias dos conteúdos totais de licopeno, β -criptoxantina e β -caroteno variando de 18,5 a 23,9, 8,2 a 11,7 e 0,5 a 1,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Em relação ao pêssego, os cultivares Coral e Xiripá tiveram níveis muito baixos de carotenóides. O cultivar Diamante teve um teor total médio de 6,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de β -criptoxantina, o carotenóide principal.

Palavras-chave: carotenóides; mamão; pêssego; composição; análise por CLAE.

Abstract

Carotenoids are natural pigments responsible for the color of many foods such as fruit, vegetables, egg yolk, skin and the flesh of some fish. However, its importance is also related to biological functions or actions in humans, such as the provitamin A activity, enhancement of the immune system, reduction of the risk of degenerative diseases, such as cancer, cardiovascular diseases, macular degeneration and cataract. The determination of the carotenoid composition of foods is therefore considered a priority worldwide. The objective of the present study was to analyze quantitatively, by high performance liquid chromatography, the principal carotenoids of three cultivars of papaya (Formosa, Golden and Sunrise) and three cultivars of peach (Xiripá, Coral and Diamante). For each cultivar, five sample lots were analyzed, collected during the year for papaya and during the season for peach. The three papaya cultivars had a similar composition, the mean total contents of lycopene, β -cryptoxanthin and β -carotene varied from 18.5 to 23.9, 8.2 to 11.7 and 0.5 to 1.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In relation to peach, the cultivars Coral and Xiripá had very low levels of carotenoids. The cultivar Diamante had a mean total content of 6.4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of β -cryptoxanthin, the major carotenoid.

Keywords: carotenoids; papaya; peach; composition; HPLC analysis.

1 Introdução

Em anos recentes, a população mundial adquiriu a visão de que alimentos não são apenas para nutrir, mas oferecem também compostos ou elementos biologicamente ativos, que proporcionam benefícios adicionais à saúde. Nasceu então o conceito de alimentos funcionais. Entre os compostos bioativos estão os carotenóides, que além de serem corantes naturais dos alimentos, possuem também atividades biológicas.

Além da atividade pró-vitamina A de alguns carotenóides, outros efeitos benéficos à saúde humana têm sido atribuídos a estes compostos, pró-vitamínicos ou não, tais como: aumento da resposta imune e redução do risco de doenças degenerativas como câncer, degeneração macular, catarata e doenças cardiovasculares^{1,10,12,19,21-23,27,30}.

A proteção contra tais doenças, oferecida pelos carotenóides, é associada especialmente à sua ação antioxidante, pela capacidade de seqüestrar o oxigênio singlete e reagir com radicais livres^{9,20,24-26,39}. Todavia, outros mecanismos também são

conhecidos: modulação do metabolismo carcinógeno, aumento da resposta imune, inibição da proliferação celular, incremento da diferenciação celular, estímulo da comunicação célula-célula e filtração de luz azul^{23,34}.

O mamão (*Carica papaya*) é nativo da América tropical e hoje é amplamente conhecido na Índia, Sri Lanka, Arquipélago Malaio, América Central, Havaí e Antilhas. Sua maior produção está no Brasil, Peru, Venezuela e Filipinas. É disponível para o consumo ao longo de todo o ano e tem boa aceitabilidade entre crianças e adultos.

Estudos anteriores comprovaram a presença de carotenóides em quantidades significativas nesta fruta^{5,17,28,37,38}. Os primeiros relatos, porém, apresentaram os teores em porcentagens relativas³⁸ ou equivalentes de β -caroteno²⁸ e não em concentrações absolutas.

No Brasil, KIMURA et al.¹⁷ obtiveram, por meio de CCA (Cromatografia em Coluna Aberta), a composição de carotenóides para o cultivar laranja comum e os cultivares vermelhos Solo, Formosa e Tailândia dos estados de São Paulo e Bahia. A β -criptoxantina (8,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) predominou no cultivar comum, enquanto o licopeno foi o maior pigmento nos cultivares Solo, Formosa e Tailândia (21,0; 22,8; 40,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente). Significantes efeitos geográficos foram notados em mamão

Recebido para publicação em 19/7/2005

Aceito para publicação em 24/1/2007 (001578)

¹ Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CP 6121, CEP 13083-862, Campinas - SP, Brasil

E-mail: delia@fea.unicamp.br

*A quem a correspondência deve ser enviada

Formosa produzido em dois estados de diferentes climas. Se comparado com as frutas de São Paulo, as da Bahia apresentaram maiores conteúdos, em $\mu\text{g.g}^{-1}$, de β -caroteno (1,4 vs. 6,1), β -criptoxantina (5,3 vs. 8,6) e licopeno (19,1 vs. 26,5). WILBERG e RODRIGUEZ-AMAYA³⁷ encontraram, por meio de CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência), para mamões provenientes do Rio de Janeiro, cultivares não especificados, 0,80-1,76 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de β -caroteno, 5,4-7,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de β -criptoxantina e 17,7-28,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de licopeno.

CHANDRIKA et al.⁵ quantificaram os carotenóides em mamões amarelo e vermelho do Sri Lanka, por meio de cromatografia em coluna de sílica com pressão moderada. Os resultados, porém, foram apresentados na base seca, não permitindo uma comparação com os presentes resultados.

Ao contrário das frutas tropicais, muitas das quais ricas em carotenóides, as frutas de clima temperado são normalmente ricas em antocianinas e pobres em carotenóides. Praticamente, as únicas frutas carotenogênicas de clima temperado são pêssego, nectarina e damasco.

Originário da China, o pêssego (*Prunus pérsica*) tem sido largamente cultivado no Oriente, na Europa e nas Américas e sua produção destina-se ao consumo *in natura* e aos processados. Os pêssegos *in natura* suprem o mercado de agosto-setembro a fevereiro-março e apresentam variados aspectos.

Os carotenóides de pêssego foram investigados por vários pesquisadores, porém, além dos teores baixos, há divergência até no carotenóide predominante, alguns autores relatando violaxantina^{7,15}, β -caroteno⁴, neocaroteno¹⁶, β -criptoxantina¹¹ ou ambos os últimos como principais²⁹. A exemplo do mamão, os primeiros trabalhos relataram as porcentagens relativas^{7,15} em vez das concentrações absolutas.

No Brasil, TAVARES³⁶ obteve por meio de CCA, para o pêssego cultivar Rei da Conserva, a seguinte composição em $\mu\text{g.g}^{-1}$: 0,2 \pm 0,1 de 13-*cis*- β -caroteno; 1,1 \pm 0,4 de β -caroteno; 0,1 \pm 0,0 de 9-*cis*- β -caroteno; 0,4 \pm 0,2 de ζ -caroteno; 1,0 \pm 0,5 de *cis*- β -criptoxantina; 6,4 \pm 2,1 de β -criptoxantina; 3,8 \pm 1,1 de luteína; 1,5 \pm 0,9 de zeaxantina; e 0,8 \pm 0,6 de violaxantina. Já GODOY e RODRIGUEZ-AMAYA¹⁴ avaliaram a composição dos carotenóides pró-vitamínicos A de um pêssego chileno e

do cultivar Diamante por cromatografia em coluna aberta. A variedade chilena apresentou maior quantidade dos carotenóides *trans*- β -caroteno (1,2 vs. 0,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e β -criptoxantina (5,1 vs. 4,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

2 Material e métodos

2.1 Material

Cinco lotes de cada um dos cultivares de mamão, Sunrise, Golden e Formosa e dos cultivares de pêssego, Xiripá, Coral e Diamante foram analisados. Os cultivares Sunrise e Formosa eram provenientes do estado da Bahia, enquanto que o cultivar Golden era do Espírito Santo. Já os cultivares Coral e Diamante eram provenientes de Guaripá, estado de São Paulo, e o cultivar Xiripá proveniente do Rio Grande do Sul.

As características observadas para os cultivares investigados de mamão e pêssego estão descritas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Para cada lote de mamão, cinco frutos foram quarteados, as cascas e sementes foram removidas e as polpas foram homogeneizadas em um processador de alimentos. Para cada lote de pêssego, dez frutos foram quarteados e as polpas com casca foram homogeneizadas no processador.

2.2 Extração e saponificação

A análise dos carotenóides foi realizada seguindo-se as orientações de RODRIGUEZ-AMAYA³¹, com as adaptações necessárias para as análises em mamão e pêssego.

Em média, 3 g da polpa homogeneizada de mamão e 10 g da polpa homogeneizada de pêssego foram pesados. Em almofariz, misturou-se a amostra com aproximadamente quatro vezes sua quantidade de celite (Hiflosupercel). Acetona foi adicionada para promover a extração dos pigmentos. A mistura foi filtrada em funil de Büchner e o resíduo foi levado novamente ao almofariz. A extração e a filtração foram repetidas até que o resíduo se tornasse incolor. O extrato foi recolhido em um único kitassato. Os carotenóides foram transferidos, aos poucos, para aproximadamente 30 mL de éter de petróleo

Tabela 1. Características dos cultivares de mamão.

Cultivar	Peso (g)	Comprimento (cm)	Diâmetro (cm)	Outras características
Formosa	1098-1609	25-29	9-11	Oblongo e alongado, polpa laranja-avermelhada, textura succulenta, epiderme amarelo-alaranjada
Sunrise	248-544	11-15	6-8	Piriforme, polpa laranja-avermelhada, textura succulenta, epiderme amarelo-alaranjada
Golden	344-643	12-15	7-9	Piriforme com cavidade, polpa alaranjada, textura fibrosa, epiderme amarela

Tabela 2. Características dos cultivares de pêssego.

Cultivar	Peso (g)	Comprimento (cm)	Outras características
Diamante	132-178	5,6-6,1	Globosos com ápice reentrante, epiderme amarela com matriz vinho. Polpa alaranjada de textura carnosa, caroço preso e com auréola, sabor doce
Coral	99-111	6,5-7,0	Globosos com ápice saliente, epiderme creme com matriz vinho, polpa branca de textura fibrosa, caroço solto e com auréola, sabor franco
Xiripá	103-144	6,6-7,5	Globosos com ápice saliente, epiderme creme esverdeada com matriz vinho, polpa branca de textura fibrosa, caroço solto e com auréola, sabor doce-acidulado

em funil de separação, seguido por adição de água, separação das fases e descarte da fase inferior de água-acetona após cada adição. Quando todos os carotenóides estavam transferidos para o éter de petróleo, a fase etérea foi lavada três ou quatro vezes com água para a remoção total da acetona, e acolhida em frasco Erlenmeyer. Em seguida, foi feita a saponificação, com uma solução de 10% de KOH em metanol em volume igual ao extrato e aproximadamente 0,3 g de BHT. A mistura foi deixada no escuro durante 16 horas à temperatura ambiente.

Após a saponificação, essa mistura foi levada a um funil de separação e água destilada foi acrescentada, observando-se a formação de duas fases: a fase etérea, superior, e a fase aquosa, inferior. A fase aquosa foi recolhida e a fase etérea lavada com água até que não houvesse mais resíduos do álcali. Foram colocados 25 mL de éter de petróleo e 25 mL de éter etílico no funil de separação e a fase aquosa foi adicionada aos poucos nesta mistura, como descrito acima. Após terminar a transferência dos carotenóides para a fase etérea, lavou-se a solução etérea três ou quatro vezes com água. As fases etéreas foram juntadas e passadas através de um funil contendo sulfato de sódio anidro para remoção de qualquer resíduo de água. O extrato final obtido foi concentrado em rota- evaporador e levado à secura com nitrogênio.

Apesar de utilizar equipamento analítico moderno e sofisticado, optou-se neste trabalho pela utilização de almofariz na extração dos carotenóides porque, numa comparação com liquidificador Waring e homogeneizador Polytron (largamente utilizado atualmente), a extração em almofariz mostrou-se mais eficiente. Como a quantidade de amostra foi pequena, uma parte ficou embaixo da hélice, escapando da extração. Nas tentativas de extração com homogeneizador, houve incrustação da amostra nas paredes do rotor do equipamento.

2.3 Obtenção de padrões

Os padrões foram isolados seguindo-se as etapas descritas por KIMURA e RODRIGUEZ-AMAYA¹⁸. Polpa homogeneizada de 80 a 150 g foi pesada e extraída, os carotenóides foram transferidos para éter de petróleo, saponificados e concentrados em rota- evaporador da mesma maneira descrita anteriormente. Uma coluna aberta foi montada da seguinte maneira: no fundo da coluna colocou-se lâ de vidro e, sobre esta, uma mistura de MgO:Hiflosupercel (1:1), ativada durante quatro horas em estufa a 150 °C, foi adicionada até atingir uma altura de aproximadamente 25 cm. A coluna foi encaixada sobre um kitassato e com o auxílio de um bastão plástico, com uma rolha invertida em uma das extremidades, a mistura foi pressionada para baixo, para proporcionar um empacotamento uniforme. Então, colocou-se o conjunto em vácuo moderado durante uma hora, para garantir um melhor empacotamento. Depois desse período, colocou-se uma camada de 1 cm de sulfato de sódio anidro e éter de petróleo foi adicionado até que a coluna ficasse completamente molhada. O extrato foi acrescentado à coluna e éter de petróleo com porcentagens crescentes de éter etílico (2 e 4%) e acetona (12, 15, 20, 30 e 80%) foram utilizadas para a separação e eluição dos carotenóides da coluna.

Para a obtenção do padrão violaxantina utilizou-se uma coluna aberta com extrato de rúcula, seguindo o mesmo pro-

cedimento descrito acima, mas com porcentagens crescentes apenas de acetona (2, 5, 8, 12 e 15%).

As frações eluídas com éter de petróleo contendo acetona foram lavadas com água para remoção da acetona e secas com sulfato de sódio anidro. Aliquotas dos padrões foram levadas à secura com nitrogênio, dissolvidas em acetona grau CLAE e injetadas em cromatógrafo CLAE para a verificação da pureza. Caso esta não atingisse o valor esperado, a fração do padrão era recromatografada em outra coluna. As concentrações das soluções padrão foram determinadas espectrofotometricamente, corrigidas de acordo com a pureza obtida para cada um dos padrões.

2.4 Identificação

Os carotenóides foram localizados nos cromatogramas pelos tempos de retenção e espectro de absorção na região visível, considerando tanto os comprimentos de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) quanto a estrutura espectral fina, expressa em % III/II. A % III/II é a razão entre a altura do pico de absorção no comprimento de onda mais longo (III) e o pico do meio (II), tomando o mínimo entre os dois picos como linha de base, multiplicada por 100³.

2.5 Quantificação

A quantificação dos carotenóides foi realizada por padronização externa, por meio de curvas de calibração construídas com cinco pontos.

Para a obtenção dessas curvas, soluções dos padrões, nas proporções correspondentes àsquelas encontradas nas amostras de mamão e pêssego, foram misturadas em balão volumétrico e o volume foi completado com éter de petróleo, para obtenção de 50 mL de mistura final. Então, alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL foram tomadas em triplicata, levadas à secura com nitrogênio, diluídas em 1 mL de acetona grau CLAE e injetadas no cromatógrafo.

Os extratos finais das amostras de mamão e pêssego, secos em nitrogênio, também foram diluídos em 1 mL de acetona grau CLAE e injetados no cromatógrafo.

As áreas dos picos obtidos nos cromatogramas dos padrões e das amostras das frutas foram integradas automaticamente.

Para o cálculo da concentração dos carotenóides das amostras, utilizou-se a curva padrão, na qual a área do pico de cada carotenóide correspondia um valor em $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Então, o valor obtido para cada amostra, em $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, foi dividido pelo seu peso inicial (em g), obtendo-se um valor em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de carotenóide na amostra.

2.6 Condições cromatográficas

A análise por CLAE foi conduzida em um módulo de separação Waters (modelo 2690) equipado com bomba quaternária, desgaseificador na linha e detector de arranjo de diodos (Waters, modelo 996), controlado por *software* Millennium (versão 2010).

Utilizou-se uma coluna analítica monomérica C18 (Spherisorb ODS 2), com diâmetro de 4,6 mm e comprimento de 150 mm, partículas de 3 μm , que proporcionou a melhor separação dos carotenóides de mamão e pêssego. A fase móvel, escolhida em testes preliminares, foi metanol:acetato de etila:acetoneitrila (1:1:8), em eluição isocrática.

3 Resultados e discussão

3.1 Composição qualitativa

A Figura 1 apresenta um cromatograma típico dos carotenóides de mamão cultivar Formosa, demonstrando a predominância de licopeno.

Os carotenóides de mamão Formosa foram conclusivamente identificados por KIMURA et al.¹⁷, analisando-se em conjunto a ordem de eluição na coluna cromatográfica, espectros de absorção na região do visível, valores de R_f e reações químicas específicas. No presente trabalho, os picos dos carotenóides foram identificados como descrito a seguir:

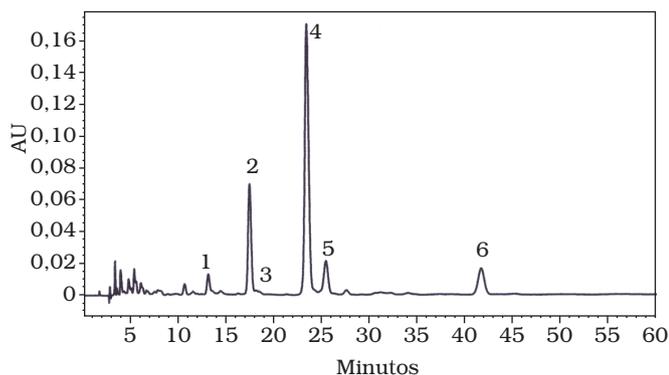


Figura 1. Cromatograma característico obtido por CLAE dos carotenóides de mamão cultivar Formosa, nas condições cromatográficas descritas no texto. Identificação dos picos: 1) 5,6-monoepóxi- β -criptoxantina; 2) β -criptoxantina; 3) *cis*- β -criptoxantina; 4) licopeno; 5) *cis*-licopeno; e 6) β -caroteno.

O pico de licopeno foi identificado pelo seu espectro de absorção na região visível ($\lambda_{\text{máx}}$ a 448, 473 e 505 nm na fase móvel; estrutura espectral % III/II = 71), em acordo com um cromóforo de 11 duplas ligações conjugadas, todas na cadeia poliênica. A ausência de grupos funcionais foi demonstrada pelo comportamento cromatográfico (t_R = 17 minutos). Este carotenóide co-eluiu com o padrão de licopeno isolado por CCA.

O β -caroteno apresentou $\lambda_{\text{máx}}$ a 455 e 482 nm na fase móvel, tendo pouca estrutura espectral (% III/II = 25), refletindo um cromóforo de 11 duplas conjugadas, porém, com duas duplas em anéis β . O tempo de retenção (t_R = 29 minutos) indica a ausência de substituintes. Além disso, este carotenóide co-eluiu com o padrão de β -caroteno isolado por CCA.

A β -criptoxantina apresentou o mesmo $\lambda_{\text{máx}}$ a 455 e 482 nm e estrutura espectral (% III/II = 25) que o β -caroteno, uma vez que os cromóforos são os mesmos. O tempo de retenção (t_R = 13 minutos), que foi o mesmo do padrão de β -criptoxan-

tina isolada por CCA, indica a presença de um grupo hidroxila em um dos anéis β .

A *cis* β -criptoxantina apresentou $\lambda_{\text{máx}}$ a 450 e 479 nm na fase móvel e estrutura espectral baixa (% III/II = 33). O $\lambda_{\text{máx}}$ 5 nm mais baixo que o de β -criptoxantina e o aparecimento do pico "cis" a 339 nm, comprovaram que se trata de um isômero *cis* de β -criptoxantina.

Para a 5,6-monoepóxi- β -criptoxantina, foi observado $\lambda_{\text{máx}}$ a 448 e 476 nm na fase móvel e estrutura espectral (% III/II = 44) maior que a do β -caroteno. O $\lambda_{\text{máx}}$ 7 nm mais baixo que o de β -caroteno manifestou a retirada de uma ligação dupla conjugada em anel β com a introdução de um 5,6-epóxido. O cromóforo, portanto, consistiu de 10 duplas ligações conjugadas, 9 na cadeia poliênica e uma no anel β . O tempo de retenção (t_R = 10 minutos) é coerente com a presença de um grupo hidroxila e um grupo epóxido.

O *cis* licopeno apresentou $\lambda_{\text{máx}}$ a 467 e 497 nm na fase móvel e estrutura espectral elevada (% III/II = 75). O $\lambda_{\text{máx}}$ 6 nm mais baixo que o de licopeno e o aparecimento do pico "cis" a 361 nm, comprovaram que se trata de um isômero *cis* de licopeno.

Os cultivares de mamão Sunrise e Golden apresentaram cromatogramas (Figuras 2 e 3) praticamente idênticos ao cromatograma (Figura 1) do cultivar Formosa.

A Figura 4 apresenta um cromatograma típico dos carotenóides de pêssego do cultivar Diamante, demonstrando a predominância de β -criptoxantina.

A identificação conclusiva dos carotenóides, inclusive da violaxantina, foi realizada por AZEVEDO-MELEIRO e RODRIGUEZ-AMAYA², utilizando em conjunto tempo de retenção, co-cromatografia com carotenóides autênticos, espectro de absorção no visível, reações químicas de acetilação, metilação e espectrometria de massas.

No presente trabalho, o pico de violaxantina foi identificado pelo seu espectro de absorção na região visível ($\lambda_{\text{máx}}$ a 442 e 471 nm na fase móvel; estrutura espectral % III/II = 94%), em acordo com um cromóforo de 9 duplas ligações conjugadas, todas na cadeia poliênica. A presença de dois grupos hidroxila e de dois átomos de oxigênio na estrutura foi demonstrada

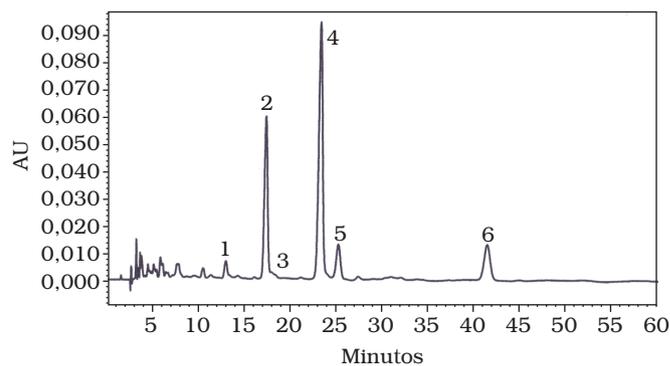


Figura 2. Cromatograma característico obtido por CLAE dos carotenóides de mamão cultivar Sunrise, nas condições cromatográficas descritas no texto. Identificação dos picos: 1) 5,6-monoepóxi- β -criptoxantina; 2) β -criptoxantina; 3) *cis*- β -criptoxantina; 4) licopeno; 5) *cis*-licopeno; e 6) β -caroteno.

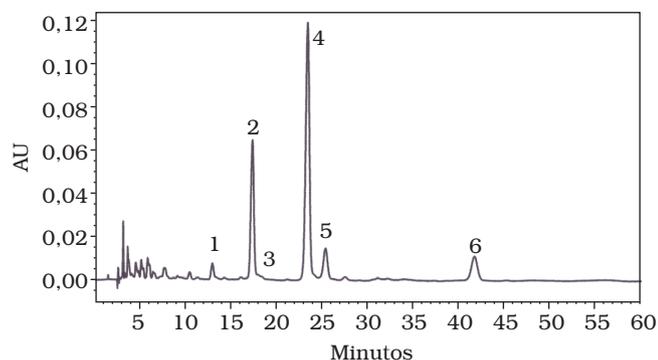


Figura 3. Cromatograma característico obtido por CLAE dos carotenóides de mamão cultivar Golden, nas condições cromatográficas descritas no texto. Identificação dos picos: 1) 5,6-monoepóxi- β -criptoxantina; 2) β -criptoxantina; 3) *cis*- β -criptoxantina; 4) licopeno; 5) *cis*-licopeno; e 6) β -caroteno.

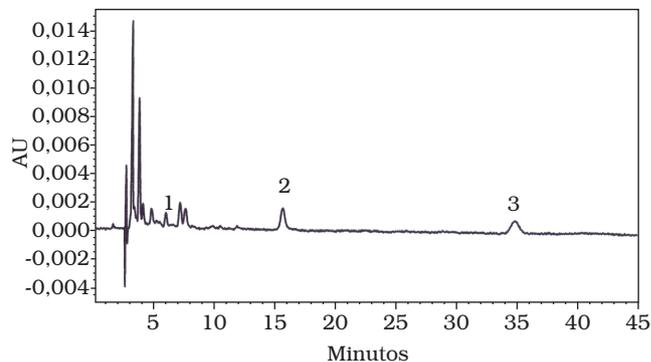


Figura 5. Cromatograma característico obtido por CLAE dos carotenóides de pêsego cultivar Coral, nas condições cromatográficas descritas no texto. Identificação dos picos: 1) Violaxantina; 2) β -criptoxantina; e 3) β -caroteno.

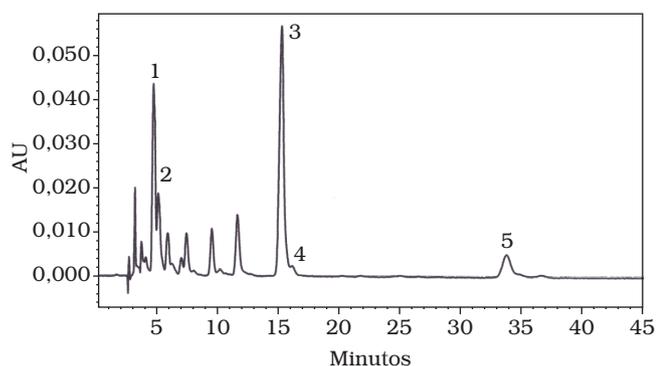


Figura 4. Cromatograma característico obtido por CLAE dos carotenóides de pêsego cultivar Diamante, nas condições cromatográficas descritas no texto. Identificação dos picos: 1) Violaxantina; 2) *cis*-violaxantina; 3) β -criptoxantina; 4) *cis*- β -criptoxantina; e 5) β -caroteno.

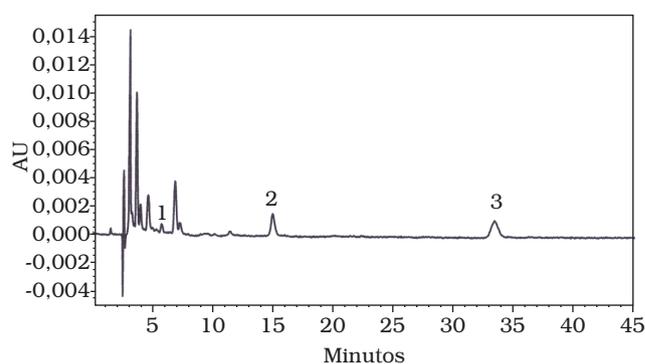


Figura 6. Cromatograma característico obtido por CLAE dos carotenóides de pêsego cultivar Xiripá, nas condições cromatográficas descritas no texto. Identificação dos picos: 1) Violaxantina; 2) β -criptoxantina; e 3) β -caroteno.

pelo comportamento cromatográfico ($t_r = 5$ minutos). Este carotenóide co-eluiu com o padrão de violaxantina isolado de rúcula por meio de CCA. O β -caroteno e a β -criptoxantina foram identificados conforme descrito anteriormente.

Os cultivares Coral e Xiripá apresentaram cromatogramas muito semelhantes entre si, em relação à composição de carotenóides, mas bastante diferentes do cultivar Diamante (Figuras 5 e 6), com níveis muito menores de violaxantina e β -criptoxantina.

3.2 Composição quantitativa

A pureza dos padrões isolados foi de 90% para β -criptoxantina, 97% para β -caroteno e 98% para licopeno e violaxantina.

As curvas apresentaram linearidade, passaram pela origem e os pontos tiveram coeficientes de variação menor que 5%. As concentrações encaixaram-se às esperadas das amostras. Os coeficientes de correlação permaneceram muito próximos do valor 1,0, sendo: 0,9794 para licopeno, 0,9968 para violaxantina, 0,9919 e 0,9934 para β -caroteno e 0,9993 para β -criptoxantina.

As variedades de mamão analisadas, Golden, Formosa e Sunrise, apresentaram licopeno, β -criptoxantina e β -caroteno como principais carotenóides, sendo o primeiro majoritário, perfazendo aproximadamente 65% do total (Tabela 3). A β -criptoxantina e o β -caroteno representaram, em média, 30% e 4% do total, respectivamente. Os três cultivares apresentaram composição de carotenóides bastante próximos entre si.

Os teores de carotenóides obtidos nas amostras de mamão Formosa aproximaram-se dos dados encontrados por KIMURA et al.¹⁷, que obtiveram uma faixa de 4,1-8,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de β -caroteno, 6,0-11,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de β -criptoxantina e 22,3-29,6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de licopeno para mamão Formosa de Bahia. Os cultivares Sunrise e Golden não foram investigados anteriormente.

O licopeno vem sendo investigado intensamente em anos recentes em relação a sua possível ação contra câncer e doenças cardiovasculares^{6,13,33,35}, sendo as evidências mais fortes para câncer de próstata, estômago e pulmão¹³. Foi mostrado como um antioxidante mais eficiente que o β -caroteno em um estudo *in vitro*⁸. Em vários países, especialmente em países desenvolvidos, a única fonte focalizada é o tomate e seus produtos derivados¹³. No Brasil, porém, várias fontes são disponíveis.

Tabela 3. Composição de carotenóides ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos cultivares de mamão.

Carotenóides	Formosa		Sunrise		Golden	
	Faixa	Média \pm DP	Faixa	Média \pm DP	Faixa	Média \pm DP
Licopeno total	12,6-32,9	23,0 \pm 7,5	12,3-36,5	23,9 \pm 9,2	10,6-24,5	18,5 \pm 6,4
Licopeno <i>trans</i>	11,1-28,4	19,7 \pm 6,3	11,1-31,5	20,7 \pm 7,9	8,9-21,1	16,3 \pm 4,5
β -criptoxantina total	5,1-9,4	7,0 \pm 1,7	6,5-9,4	8,2 \pm 1,2	7,5-9,6	8,7 \pm 0,9
β -criptoxantina <i>trans</i>	4,6-8,9	6,7 \pm 1,7	6,0-8,8	7,6 \pm 1,2	7,1-8,9	8,1 \pm 0,9
β -caroteno <i>trans</i>	0,6-1,7	1,2 \pm 0,5	0,5-1,6	0,5 \pm 1,6	0,8-1,6	1,2 \pm 0,3

Tabela 4. Composição de carotenóides ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos cultivares de pêssego.

Carotenóide	Diamante		Coral		Xiripá	
	Faixa	Média \pm DP	Faixa	Média \pm DP	Faixa	Média \pm DP
β -Criptoxantina total	5,3-7,9	6,4 \pm 1,1	0,07-0,09	0,08 \pm 0,00	0,05-0,09	0,07 \pm 0,01
β -Criptoxantina <i>trans</i>	4,8-7,2	5,9 \pm 1,1	0,07-0,09	0,08 \pm 0,00	0,04-0,09	0,06 \pm 0,02
β -caroteno <i>trans</i>	0,3-0,5	0,40 \pm 0,06	Tr-0,08	0,03 \pm 0,04	Tr-0,07	0,06 \pm 0,01
Violaxantina total	0,1-0,2	0,12 \pm 0,02	Tr		Tr	
Violaxantina <i>trans</i>	0,07-0,11	0,09 \pm 0,01	Tr		Tr	

Média de cinco lotes analisados individualmente, em duplicata; e Tr: traços.

Além do mamão, objeto da presente investigação, goiaba, melancia e pitanga são também ricos em licopeno³².

Os cultivares de pêssego Coral, Xiripá e Diamante tiveram β -criptoxantina, β -caroteno e violaxantina como principais carotenóides (Tabela 4). Para as três variedades, β -criptoxantina apresentou-se como majoritário. No caso do pêssego Diamante, quantidades significativas de violaxantina foram observadas. Para os pêssegos Coral e Xiripá foram notados apenas traços deste carotenóide. Os teores de β -criptoxantina e β -caroteno encontrados no cultivar Diamante foram bastante superiores aos encontrados nos cultivares Coral e Xiripá.

A variedade de pêssego Diamante forneceu dados da composição de carotenóides próximos aos encontrados por GODOY e RODRIGUEZ-AMAYA¹⁴ para este cultivar. O carotenóide violaxantina, porém, não foi quantificado nesse trabalho. Para as outras duas variedades de pêssego, não foram encontrados dados na literatura. Porém, uma avaliação rápida da cor da polpa desses frutos permite afirmar que a concentração de carotenóides está de acordo com o esperado.

4 Conclusões

As variedades de mamão estudadas contêm licopeno, β -criptoxantina e β -caroteno como principais carotenóides, sendo o primeiro majoritário. Os três cultivares de mamão analisados têm composição quantitativa de carotenóides bastante próxima entre si.

Os cultivares de pêssego analisados contêm β -criptoxantina, β -caroteno e violaxantina como principais carotenóides, sendo o primeiro majoritário. As variedades de pêssego Coral e Xiripá têm composição de carotenóides muito semelhantes, mas com teores muito inferiores aos encontrados no cultivar Diamante.

Agradecimentos

À FAPESP pela concessão de bolsa de iniciação científica à primeira autora e pelo financiamento do projeto PRONEX Processo N° 2003/10151-4.

Referências bibliográficas

- ASTORG, P. Food carotenoids and cancer prevention: An overview of current research. **Trends Food Sci. Tech.** v. 81, n. 12, p. 406-413, 1997.
- AZEVEDO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of kale as influenced by maturity, season and minimal processing. **J. Sci. Food Agric.**, v. 85, n. 4, p. 591-597, 2005.
- BRITTON, G. UV/visible spectroscopy. In: BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H. (Eds.) **Carotenoids volume 1B: Spectroscopy**. Basel: Birkhäuser Verlag, 1995, p. 13-63.
- BUREAU, J. L.; BUSHWAY, R. J. HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States. **J. Food Sci.**, v. 51, n. 1, p. 128-130, 1986.
- CHANDRIKA, U. G.; JANSZ, E. R.; WICKRAMASINGHE, SMD N.; WARNASURIYA, N. D. Carotenoids in yellow- and red-fleshed papaya (*Carica papaya* L.). **J. Sci. Food Agric.**, v. 83, n. 12, p. 1279-1282, 2003.
- CLINTON, S. K. Lycopene: Chemistry, biology, and implications for human health and disease. **Nutr. Rev.**, v. 56, n. 2, p. 35-51, 1998.
- CURL, A. L. The carotenoids of cling peaches. **Food Res.**, v. 24, n. 4, p. 413-422, 1959.
- DI MASCIO, P.; KAISER, S.; SIES, H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Arch Biochem Biophys.**, v. 274, n. 2, p. 532-538, 1989.
- EDGE, R.; MCGARVEY, D. J.; TRUSCOTT, T. G. The carotenoids as antioxidants – a review. **J. Photochem. Photobiol. B: Biol.**, v. 41, n. 3, p. 189-200, 1997.
- GAZIANO J. M. H. The role of beta-carotene in the prevention of cardiovascular disease. **Ann. New York Acad. Sci.**, v. 691, p. 148-155, 1993.
- GEBHARDT, S. E.; ELKINS, E. R.; HUMPHREY, J. Comparison of two methods for determining the vitamin A value of Clingstone peaches. **J. Agric. Food Chem.**, v. 25, n. 3, 629-632, 1977.
- GESTER, H. Y. The potential role of lycopene for human health. **J. Am. Coll. Nutr.**, v. 16, p. 109-126, 1997.

13. GIOVANNUCCI, E. Tomatoes, tomato-based products, lycopene, and cancer: Review of the epidemiologic literature. **J. Natl. Cancer Inst.**, v. 91, p. 317-331, 1999.
14. GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Occurrence of *cis*-isomers of provitamin A in Brazilian fruits. **J. Agric. Food Chem.**, v. 42, n. 6, p. 1306-1313, 1994.
15. GROSS, J. Carotenoid changes in the mesocarp of the Redhaven peach (*Prunus Persica*) during ripening. **Z. Pflanzenphysiol.**, v. 94, n. 5, p. 461-468, 1979.
16. KHACHIK, F.; BEECHER, G. R.; LUSBY, W. R. Separation, identification and quantification of the major carotenoids in extracts of apricots, peaches, cantaloupe and pink grapefruit by liquid chromatography. **J. Agric. Food Chem.**, v. 37, n. 6, p. 1465-1473, 1989.
17. KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; YOKOYAMA, S. M. Cultivar differences and geographic effects on the carotenoid composition and vitamin A value of papaya. **Lebens. Wissen. Technol.**, v. 24, n. 5, p. 415-418, 1991.
18. KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A Scheme for obtaining standards and HPLC quantification of leafy vegetable carotenoids. **Food. Chem.**, v. 78, n. 3, p. 389-398, 2002.
19. KRINSKY, N. I. Actions of carotenoids in biological systems. **Annu. Rev. Nutr.**, v. 13, n. 7, p. 561-587, 1993.
20. _____. Carotenoids as antioxidants. **Nutr.**, v. 17, n. 10, p. 815-817, 2001.
21. MAYNE, S. T. Beta-carotene, carotenoids and disease prevention in humans. **FASEB J.**, v. 10, n. 7, p. 690-701, 1996.
22. MOELLER, S.; JACQUES, P. F.; BLUMBERG, J. B. The potential role of dietary xanthophylls in cataract and age-related macular degeneration. **J. Am. Coll. Nutr.**, v. 19, p. 522S-527S, 2000.
23. OLSON, J. A. Carotenoids. In: SHILS, M. E.; OLSON, J. A.; SHIKE, M.; ROSS, A. C. Eds.. **Modern nutrition in health and disease**. 9th ed. Baltimore: Williams & Wilkins, 1999, p. 525-541.
24. PAIVA, S. A. R.; RUSSEL, R. M. β -carotene and other carotenoids as antioxidants. **J. Am. Coll. Nutr.**, v. 18, p. 426-433, 1999.
25. PALACE, V. P.; KHAPER, N.; QIN, Q.; SINGAL, P. K. Antioxidant potentials of vitamin A and carotenoids and their relevance to heart disease. **Free Radic. Biol. Med.**, v. 26, n. 5-6, p. 746-761, 1999.
26. PALLOZA, P.; KRINSKY, N. I. Antioxidant effects of carotenoids *in vivo* and *in vitro*: An overview. **Meth Enzymol.**, v. 213, p. 403-420, 1992.
27. PENNY, M. K. E.; HECKER, K. D.; BONANOME, A.; COVAL, S. M.; BINKOSKI, A. E.; HILPERT, K. F.; GRIEL, A.; ETHELTON, T. D. Bioactive compounds in foods: Their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. **Am. J. Med.**, v. 113, p. 71S-88S, 2002.
28. PHILIP, T.; CHEN, T. S. Quantitative analysis of major carotenoid fatty acid esters in fruits by liquid chromatography: Persimmon and papaya. **J. Food Sci.**, v. 53, n. 9, p. 1720-1723, 1988.
29. _____. Development of a method for the quantitative estimation of provitamin A carotenoids in some fruits. **J. Food Sci.**, v. 53, n. 6, p. 1703-1706, 1988.
30. ROCK, C. L. Carotenoids: Biology and treatment. **Pharmacol. Ther.**, v. 75, n. 3, p. 185-197, 1997.
31. RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington DC: ILSI Press, 2001.
32. _____. Latin American food sources of carotenoids. **Arch. Latinoamer. Nutr.**, v. 49, n. 3, p. 74S-84S.
33. STAHL, W. S. H. Lycopene: A biologically important carotenoid for humans? **Arch Biochem Biophys.**, v. 336, n. 1, p. 1-9, 1996.
34. STAHL, W.; ALE-AGHA, N.; POLIDORI, M. C. Non-antioxidant properties of carotenoids. **Biol. Chem.**, v. 383, n. 3/4, p. 553-558, 2002.
35. STEVEN, K. C. Lycopene: Chemistry, biology and implications for human health and disease. **Nutr. Rev.**, v. 56, n. 2, p. 35-51, 1998.
36. TAVARES, C. A. **Composição de carotenóides e valor de vitamina A em tomate, milho, pêssego e seus produtos processados**. Campinas, 1991, 127 p. Tese (Mestre em Ciência de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
37. WILBERG, V. C.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. HPLC Quantitation of major carotenoids of fresh and processed guava, mango and papaya. **Lebens. Wissen. Technol.**, v. 28, p. 474-480, 1995.
38. YAMAMOTO, H. Y. Comparison of the carotenoids in yellow - and - red-fleshed *Carica papaya*. **Nature**, v. 201, p. 1049-1051, 1964.
39. YOUNG, A. J.; LOWE, G. M. Antioxidant and prooxidant properties of carotenoids. **Arch. Biochem. Biophys.**, v. 385, n. 1, p. 20-27, 2001.