

## $\alpha$ -, $\beta$ -caroteno e $\alpha$ -tocoferol em algas marinhas in natura

### $\alpha$ - and $\beta$ -carotene, and $\alpha$ -tocopherol in fresh seaweeds

Márcia Barbosa de SOUSA<sup>1</sup>, Kelma Maria dos Santos PIRES<sup>1</sup>, Daniel Barroso de ALENCAR<sup>1</sup>, Alexandre Holanda SAMPAIO<sup>1</sup>, Silvana SAKER-SAMPAIO<sup>1\*</sup>

#### Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de 32 espécies de algas marinhas das divisões Chlorophyta, Rhodophyta e Phaeophyta como fontes de  $\alpha$ - e  $\beta$ -caroteno e  $\alpha$ -tocoferol. Todas as clorofíceas analisadas apresentaram  $\alpha$ - e  $\beta$ -caroteno. Os teores máximo e mínimo de  $\alpha$ -caroteno foram detectados nas espécies do gênero *Caulerpa* e em *Codium decortcatum*, respectivamente; e  $\beta$ -caroteno foi mais baixo em *Caulerpa mexicana* e mais elevado em *Ulva fasciata*. Dentre as rodofíceas, 11 espécies apresentaram  $\alpha$ -caroteno, com máximo em *Botryocladia occidentalis*.  $\beta$ -caroteno foi encontrado em todas as algas vermelhas analisadas com teores mínimo e máximo em *Gracilaria caudata* e *Bryothamnion triquetrum*, respectivamente. As feofíceas apresentaram apenas  $\beta$ -caroteno, com mínimo e máximo em *Dictyopteris delicatula* e *Padina gymnospora*, respectivamente. Na divisão Chlorophyta,  $\alpha$ -tocoferol, foi máximo em *Codium decortcatum* e mínimo em *Caulerpa prolifera*. Na Rhodophyta, 12 espécies apresentaram  $\alpha$ -tocoferol com teor máximo em *Enantiocladia duperreyi*. Na Phaeophyta,  $\alpha$ -tocoferol foi encontrado com valores mínimo e máximo em *Lobophora variegata* e *Dictyota dichotoma*, respectivamente.

**Palavras-chave:** algas marinhas; carotenóides provitamina A; vitamina E; CLAE.

#### Abstract

The aim of this work was to evaluate the potential of 32 marine macroalgae species, members of Chlorophyta, Rhodophyta and Phaeophyta, as sources of  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene and  $\alpha$ -tocopherol. Both  $\beta$ -carotene and  $\alpha$ -carotene were found in all species of green macroalgae analyzed. The maximum content of  $\alpha$ -carotene was detected in algae belonging to *Caulerpa* genus and the minimum in *Codium decortcatum*. The amount of  $\beta$ -carotene found was minimum in *Caulerpa mexicana* and maximum in *Ulva fasciata*. Among the Rhodophyta species, eleven contain  $\alpha$ -carotene, the maximum content was found in *Botryocladia occidentalis*.  $\beta$ -Carotene was found in all red macroalgae analyzed presenting the lowest and highest values in *Gracilaria caudata* and *Bryothamnion triquetrum*, respectively. Species of Phaeophyta contained  $\beta$ -carotene but no  $\alpha$ -carotene. The lowest value for  $\beta$ -carotene was found in *Dictyopteris delicatula* and the highest in *Padina gymnospora*. In Chlorophyta, the amount of  $\alpha$ -tocopherol was maximum in *Codium decortcatum* and minimum in *Caulerpa prolifera*. In Rhodophyta, twelve species contained  $\alpha$ -tocopherol, the highest value was found in *Enantiocladia duperreyi*.  $\alpha$ -Tocopherol was detected in all Phaeophyta species analyzed. The highest and lowest values were found in *Lobophora variegata* and *Dictyota dichotoma*, respectively.

**Keywords:** marine macroalgae; provitamin A carotenoids; vitamin E; HPLC.

## 1 Introdução

As macroalgas marinhas constituem um grupo heterogêneo de vegetais encontrados abundantemente em todos os ecossistemas. São fonte de uma grande variedade de compostos benéficos para o homem, apresentando diversas aplicações em nutrição animal e humana (URBANO; GOÑI, 2002), indústria de alimentos (MAMATHA et al., 2007), fertilização do solo (BLUNDEN, 1991) e outras áreas biotecnológicas (FARIAS; NAZARETH; MOURÃO, 2001; LIMA et al., 2004). Durante as últimas décadas, a comunidade científica demonstrou interesse crescente pelo estudo dos carotenóides e das vitaminas lipossolúveis, que podem estar associados com a redução de doenças cardiovasculares e outras doenças degenerativas (WILLIS; WIANS-Jr, 2003; JOHNSON, 2004).

Os carotenóides são pigmentos naturais que se destacam principalmente devido a sua ampla distribuição nos seres vivos, grande diversidade estrutural e numerosas funções fisiológicas, dentre as quais, a principal é atuar como precursores de vitamina A nos animais (BRITTON; LIAAEN-JENSEN; PFANDER, 1995).

A vitamina A dietária dá origem a uma variedade de metabólitos ativos, coletivamente conhecidos como retinóides, compostos por retinóis, retinóis e ácidos retinóicos, dependendo do grupo terminal polar (NOY, 2000). A maior parte do  $\beta$ -caroteno e de outros carotenóides provitamina A é convertida em retinol (OLSON, 1989; ARMSTRONG; HEARST, 1996; ARMSTRONG, 1997), mas eles não são considerados micronutrientes essenciais e não existe uma Ingestão Diária Recomendada (IDR) específica. Apesar disso, no cômputo da atividade vitamina A dos alimentos, referida como retinol equivalente (RE), eles são levados em consideração. De acordo com a Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) N° 269, de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde, que trata da IDR de vitaminas, minerais e proteínas para indivíduos e diferentes grupos populacionais, a IDR de vitamina A consiste em 600  $\mu$ g de RE para adultos. Cada 1  $\mu$ g de  $\beta$ -caroteno corresponde a 0,167  $\mu$ g de RE e cada 1  $\mu$ g de outros carotenóides provitamina A, a 0,084  $\mu$ g de RE (BRASIL, 2005).

Recebido para publicação em 8/8/2007

Aceito para publicação em 10/1/2008 (002740)

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Pesca, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará – UFC, Campus Universitário do Pici, Av. Mister Hull s/n Bloco 827, CEP 60455-970, CP 6043, Fortaleza - CE, Brasil, E-mail: sakersil@gmail.com

\*A quem a correspondência deve ser enviada

Tocoferóis e tocotrienóis agregam pelo menos 8 compostos com atividade de vitamina E. Entretanto, a atividade do  $\alpha$ -tocoferol in vivo é superior àquela dos outros compostos, sendo cerca de 10 vezes maior do que seu precursor imediato, o  $\gamma$ -tocoferol. Além disso, a absorção dos tocoferóis pelo organismo é seletiva e o  $\alpha$ -tocoferol tem predominância sobre os demais ( $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$ -tocoferol), que não são absorvidos ou o são apenas em pequenas proporções. Portanto, o valor nutricional dos tocoferóis, em termos de atividade de vitamina E, é determinado pela concentração de  $\alpha$ -tocoferol (BRIGELIUS-FLOHÉ; TRABER, 1999; AZZI; STOCKER, 2000), sendo sua IDR igual a 10 mg  $\alpha$ -tocoferol equivalente ( $\alpha$ -TE) ou 1,49 unidades internacionais (UI) (BRASIL, 2005). A importância da vitamina E também está relacionada com sua função antioxidante que mantém a integridade dos tecidos, além de desempenhar importantes papéis nos processos biológicos (HIRSCHBERG, 1999).

Dada a importância dos carotenóides provitamina A e da vitamina E, o objetivo deste trabalho consistiu em fazer um levantamento sobre a ocorrência desses compostos em várias espécies de macroalgas marinhas verdes, vermelhas e pardas encontradas na Praia do Guajiru, Trairi, Ceará, quantificá-los e, com base em uma porção razoável a ser consumida, correspondente a 100 g de alga fresca, informar quanto da IDR elas serão capazes de fornecer.

## 2 Material e métodos

### 2.1 Algas

Trinta e duas espécies de algas marinhas (Chlorophyta: *Caulerpa cupressoides*, *C. mexicana*, *C. prolifera*, *C. racemosa*, *Cladophora prolifera*, *Codium decorticutum* e *Ulva fasciata*; Rhodophyta: *Acantophora specifera*, *Acantophora* sp., *Amansia multifida*, *Botryocladia occidentalis*, *Bryothamnion seaforthii*, *B. triquetrum*, *Corallina officinalis*, *Cryptonemia crenulata*, *Enantiocladia duperreyi*, *Eucheuma* sp., *Gracilaria* sp., *G. birdiae*, *G. caudata*, *G. domingiensis*, *G. ferox*, *Hypnea cervicornis*, *H. musciformis*, *Osmundea obtusiloba*, *Pterocladia americana* e *Solieria filiformis*; e Phaeophyta: *Dictyota dichotoma*, *Dictyopteris delicatula*, *Lobophora variegata*, *Padina gymnospora* e *Sargassum cymosum*) foram coletadas durante a maré baixa na Praia do Guajiru, Trairi-Ceará, em julho de 2004, e levadas para o laboratório. O material coletado foi lavado em água corrente para remoção de impurezas e epífitas macroscópicas, sendo, em seguida, colocado sobre papel absorvente para drenar o excesso de água. As algas foram separadas, colocadas em sacos plásticos que foram fechados e etiquetados e estocadas a  $-20$  °C.

### 2.2 Reagentes

$\beta$ -Caroteno tipo I *all trans*, sintético, aproximadamente 95% (C-9750) e acetato de  $\alpha$ -tocoferol (Ephynal) foram obtidos da Sigma, Estados Unidos e Roche, Brasil, respectivamente. Metanol, *n*-hexano e tetrahidrofurano usados na preparação de padrões e nas análises cromatográficas foram obtidos da OmniSolv, Merck, Alemanha, grau HPLC. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura, obtida através do sistema Milli-Q (Millipore, Estados Unidos).

### 2.3 Extração, saponificação e partição de $\alpha$ -caroteno, $\beta$ -caroteno e $\alpha$ -tocoferol

Aproximadamente 100 g de alga in natura foram macerados com o auxílio de nitrogênio líquido para a obtenção de pó fino, usado para a preparação dos extratos. Três porções de 2 g foram pesadas separadamente e 20 mL de metanol-água (90:10, v/v) contendo 5% de hidróxido de potássio foram adicionados em cada tubo. Os tubos foram colocados em banho-maria a 70 °C por 30 minutos para promover a saponificação. Depois de resfriados, 10 mL do extrato saponificado, 3 mL de água Milli-Q e 5 mL de *n*-hexano foram misturados por 10 minutos e, em seguida, deixados em repouso para permitir a separação das fases. Aliquotas de 1 mL da fase hexânica superior foram transferidas para tubos de ensaio e deixadas sob corrente de ar em banho-maria a 50 °C para evaporação do solvente. O resíduo foi suspenso em 500  $\mu$ L da fase móvel no momento da análise cromatográfica. Padrões constituídos de  $\beta$ -caroteno e acetato de  $\alpha$ -tocoferol foram submetidos ao processo de saponificação e partição separadamente e em combinação com 2 g de alga. Esse procedimento assegurou a detecção dos dois carotenos e do tocoferol, tendo sido eles adicionados intencionalmente.

### 2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência

O sistema cromatográfico consistiu em uma coluna Waters Spherisorb S5 ODS 2 (4,6 x 250 mm) e uma fase móvel constituída de metanol, com fluxo de 2 mL.min<sup>-1</sup>, usando uma bomba AKTAbasic 10 (modelo P-900, Amersham). Aliquotas de 100  $\mu$ L do resíduo suspenso na fase móvel foram injetadas manualmente usando um injetador de amostras Rheodyne 7210 (Hamilton Co.). O monitor (AKTAbasic UV-900) foi ajustado para a leitura simultânea de  $\alpha$ - e  $\beta$ -caroteno em 450 nm e de  $\alpha$ -tocoferol em 285 nm. Os cromatogramas foram registrados através do sistema de controle Unicorn™, versão 5. 0.

### 2.5 Cálculo de $\alpha$ - e $\beta$ -caroteno e de $\alpha$ -tocoferol

As concentrações de  $\alpha$ - e  $\beta$ -caroteno e de  $\alpha$ -tocoferol nos extratos de alga foram calculadas comparando-se as áreas dos picos das soluções de concentrações conhecidas (10  $\mu$ g.mL<sup>-1</sup>) preparadas com padrões comerciais ( $\beta$ -caroteno, Sigma e acetato de  $\alpha$ -tocoferol, Roche) com aquelas produzidas nos extratos de algas com os mesmos tempos de retenção. O uso do  $\beta$ -caroteno como padrão para a quantificação de  $\alpha$ -caroteno foi considerado válido porque as áreas dos picos correspondentes a soluções de mesma concentração desses carotenos não apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p \geq 0,05$ ) (SAKER-SAMPAIO, 1997).

## 3 Resultados e discussão

A relação entre a área do pico e a quantidade de  $\beta$ -caroteno e  $\alpha$ -tocoferol aplicado na coluna foi estabelecida, separadamente, para os padrões de  $\beta$ -caroteno e acetato de  $\alpha$ -tocoferol processados (submetidos aos processos de saponificação e partição). Tendo em vista a existência de correlação linear entre área do pico e concentração de  $\beta$ -caroteno ( $r = 0,9966$ ,  $p < 0,05$ ) no intervalo de 10 a 100  $\mu$ g, que corresponde a aproximadamente 0,1 a 1,0  $\mu$ g na coluna, sua quantificação nas amostras de algas

foi possível. Da mesma forma, tendo em vista a existência de correlação linear entre a área do pico e a concentração de acetato de  $\alpha$ -tocoferol ( $r = 0,9909$ ,  $p < 0,05$ ) no intervalo de 10 a 100  $\mu\text{g}$ , que correspondeu a aproximadamente 5 a 500  $\mu\text{g}$  na coluna, sua quantificação nas amostras de algas também foi possível.

Todas as clorofíceas apresentaram  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno. Os teores de  $\alpha$ -caroteno variaram de  $0,814 \pm 0,256$  a  $71,378 \pm 3,550 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco, sendo mais elevados no gênero *Caulerpa* (*C. cupressoides*, *C. mexicana*, *C. prolifera* e *C. racemosa*) e mais baixos em *Codium decorticatum*. As quantidades de  $\beta$ -caroteno variaram de  $2,322 \pm 0,736 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco em *C. mexicana* a  $26,705 \pm 7,398 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco em *Ulva fasciata*. As espécies do gênero *Caulerpa* apresentaram teores de  $\alpha$ -caroteno de 1,2 a 4,5 vezes maiores que os de  $\beta$ -caroteno. No entanto, esse fato não foi observado nas outras espécies de algas verdes estudadas, cujas quantidades de  $\beta$ -caroteno foram de 7,8 a 15,8 vezes maiores que aquelas de  $\alpha$ -caroteno. Com relação ao retinol equivalente, as algas verdes apresentaram máximo em *C. prolifera* ( $9,014 \pm 0,442 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco) e mínimo em *C. mexicana* ( $0,962 \pm 0,256 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco). Dentre as sete espécies de algas verdes analisadas neste trabalho, apenas *Cladophora prolifera* não apresentou  $\alpha$ -tocoferol. O teor mais elevado foi observado em *Caulerpa prolifera* ( $383,047 \pm 85,254 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco) e o mais baixo em *Codium decorticatum* ( $15,650 \pm 2,634 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco) (Tabela 1).

Sete espécies de clorofíceas coletadas na Praia do Pacheco apresentaram conteúdos diferentes de  $\alpha$ - e de  $\beta$ -caroteno (MACIEL DA SILVA, 2003), quando comparados com os deste trabalho. De acordo com Senger et al. (1993), o padrão de distribuição dos carotenóides presentes nas algas verdes é fortemente influenciado pela intensidade de luz e de seu comprimento de onda e pela duração da exposição. Além disso, o ciclo de vida também exerce enorme importância sobre os carotenóides presentes, tanto nas algas como nas plantas superiores.

Onze espécies de algas vermelhas apresentaram  $\alpha$ -caroteno, e seu conteúdo oscilou de  $0,487 \pm 0,267 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco em *Solieria filiformis* a  $3,055 \pm 0,278 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco em *Botryocladia occidentalis*. Entretanto, ele não foi encontrado nas outras 9 espécies estudadas (*Acantophora specifera*, *Acantophora* sp., *Bryothamnion seaforthii*, *Corallina officinalis*, *Gracilaria birdiae*, *G. caudata*, *G. domingensis*, *G. ferox* e *Gracilaria* sp.). Todas as rodofíceas analisadas apresentaram  $\beta$ -caroteno, com valor máximo de  $4,284 \pm 0,607 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco em *Bryothamnion triquetrum* e mínimo de  $0,336 \pm 0,209 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco em *G. caudata*. Com relação ao retinol equivalente, o mínimo

também foi observado em *G. caudata* ( $0,056 \pm 0,035 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco) e o máximo em *B. triquetrum* ( $0,764 \pm 0,109 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco).  $\alpha$ -Tocoferol foi quantificado em 12 espécies de algas vermelhas, e seus conteúdos oscilaram entre  $4,809 \pm 1,058$  e  $31,872 \pm 5,883 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco, em *Gracilaria ferox* e *Enantiocladia duperreyi*, respectivamente. Porém, nas outras 8 espécies estudadas (*Acantophora specifera*, *Botryocladia occidentalis*, *Corallina officinalis*, *Gracilaria caudata*, *Gracilaria* sp., *Hypnea cervicornis*, *H. musciformis* e *Solieria filiformis*), ele não foi detectado (Tabela 2).

Norziah e Ching (2000) quantificaram  $\beta$ -caroteno em *Gracilaria changgi* utilizada na Malásia como matéria-prima para a extração de ágar ou carragenana e encontraram  $5,2 \pm 0,4 \text{ mg.}100 \text{ g}^{-1}$  peso seco. Este valor foi semelhante ao encontrado em *Gracilaria* sp. e *G. birdiae* estudadas neste trabalho. Maciel da Silva (2003) encontrou 4 a 5 vezes mais  $\alpha$ - e  $\beta$ -caroteno em *Hypnea cervicornis*, quando comparado com os resultados deste trabalho.

As feofíceas estudadas neste trabalho apresentaram apenas  $\beta$ -caroteno. Resultados semelhantes foram obtidos com *Laminaria digitata* (SAKER-SAMPAIO, 1997) e com *Lobophora variegata*, *Sargassum filipendula* e *S. vulgare* (MACIEL DA SILVA, 2003). Os valores mínimo e máximo foram encontrados em *Dictyopteris delicatula* e *Padina gymnospora*, variando de  $0,266 \pm 0,198$  a  $12,230 \pm 2,859 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco, respectivamente. Com relação ao retinol equivalente, os conteúdos mínimo ( $0,044 \pm 0,033 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco) e máximo ( $2,038 \pm 0,476 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco) também foram registrados para *D. delicatula* e *P. gymnospora*, respectivamente, tendo em vista que  $\alpha$ -caroteno não foi encontrado em nenhuma das algas pardas analisadas. As espécies de Phaeophyta apresentaram  $\alpha$ -tocoferol, com valor máximo de  $42,817 \pm 31,012 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco em *Dictyota dichotoma* e mínimo de  $4,722 \pm 2,062 \mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco em *Lobophora variegata* (Tabela 3).

As macroalgas marinhas verdes parecem ser as melhores fontes de carotenóides com atividade de vitamina A, enquanto as vermelhas e pardas parecem contribuir com mais ou menos a mesma quantidade, apesar de  $\alpha$ -caroteno não ter sido encontrado em nenhuma feofíceia. Este fato certamente está relacionado com a distribuição das algas no ambiente, tendo em vista que as clorófitas permanecem expostas à radiação solar por períodos mais prolongados e, assim, sintetizam mais carotenóides que, nos vegetais, dentre outras funções, desempenham o papel de protegê-los contra os danos da fotoxidação.

**Tabela 1.** Conteúdos de  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, vitamina A (retinol equivalente) e vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) nas macroalgas marinhas in natura pertencentes à divisão Chlorophyta, coletadas na Praia de Guajiru, Trairi-CE, em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  peso fresco.

Espécies de alga	$\alpha$ -caroteno	$\beta$ -caroteno	Retinol equivalente	$\alpha$ -tocoferol
<i>Caulerpa cupressoides</i>	$10,412 \pm 3,600$	$8,711 \pm 2,771$	$2,320 \pm 0,761$	$224,177 \pm 35,051$
<i>C. mexicana</i>	$6,905 \pm 1,822$	$2,322 \pm 0,736$	$0,962 \pm 0,256$	$60,938 \pm 20,052$
<i>C. prolifera</i>	$71,378 \pm 3,550$	$18,393 \pm 0,998$	$9,014 \pm 0,442$	$383,047 \pm 85,254$
<i>C. racemosa</i>	$39,661 \pm 19,776$	$8,856 \pm 4,535$	$4,781 \pm 2,404$	$246,605 \pm 122,033$
<i>Cladophora prolifera</i>	$1,077 \pm 0,564$	$17,050 \pm 5,499$	$2,931 \pm 0,903$	-
<i>Codium decorticatum</i>	$0,814 \pm 0,256$	$9,277 \pm 2,181$	$1,614 \pm 0,383$	$15,650 \pm 2,634$
<i>Ulva fasciata</i>	$3,443 \pm 1,047$	$26,705 \pm 7,398$	$4,738 \pm 1,320$	$31,258 \pm 6,060$

**Tabela 2.** Conteúdos de  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, vitamina A (retinol equivalente) e vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) nas macroalgas marinhas in natura pertencentes à divisão Rhodophyta, coletadas na Praia de Guajiru, Trairi-CE, em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso fresco.

Espécies de alga	$\alpha$ -caroteno	$\beta$ -caroteno	Retinol equivalente	$\alpha$ -tocoferol
<i>Acantophora specifera</i>	-	1,421 $\pm$ 0,503	0,237 $\pm$ 0,084	-
<i>Acantophora</i> sp.	-	1,322 $\pm$ 0,225	0,220 $\pm$ 0,038	13,508 $\pm$ 3,543
<i>Amansia multifida</i>	2,319 $\pm$ 0,494	1,925 $\pm$ 0,421	0,514 $\pm$ 0,111	9,477 $\pm$ 3,829
<i>Botryocladia occidentalis</i>	3,055 $\pm$ 0,278	0,479 $\pm$ 0,139	0,334 $\pm$ 0,022	-
<i>Bryothamnion seaforthii</i>	-	3,981 $\pm$ 0,661	0,663 $\pm$ 0,110	6,458 $\pm$ 0,279
<i>B. triquetrum</i>	0,596 $\pm$ 0,104	4,284 $\pm$ 0,607	0,764 $\pm$ 0,109	15,538 $\pm$ 5,684
<i>Corallina officinalis</i>	-	1,219 $\pm$ 0,536	0,203 $\pm$ 0,089	-
<i>Cryptonemia crenulata</i>	0,899 $\pm$ 0,171	0,338 $\pm$ 0,179	0,131 $\pm$ 0,039	25,896 $\pm$ 7,348
<i>Enantiocladia duperreyi</i>	2,410 $\pm$ 0,618	3,053 $\pm$ 0,671	0,710 $\pm$ 0,162	31,872 $\pm$ 5,883
<i>Eucheuma</i> sp.	2,315 $\pm$ 0,812	1,266 $\pm$ 0,461	0,404 $\pm$ 0,144	7,255 $\pm$ 3,245
<i>Gracilaria birdiae</i>	-	3,018 $\pm$ 0,268	0,503 $\pm$ 0,045	15,383 $\pm$ 1,371
<i>G. caudata</i>	-	0,336 $\pm$ 0,209	0,056 $\pm$ 0,035	-
<i>G. domingiensis</i>	-	0,784 $\pm$ 0,188	0,131 $\pm$ 0,031	5,654 $\pm$ 2,777
<i>G. ferox</i>	-	0,978 $\pm$ 0,196	0,163 $\pm$ 0,033	4,809 $\pm$ 1,058
<i>Gracilaria</i> sp.	-	2,897 $\pm$ 1,271	0,483 $\pm$ 0,212	-
<i>Hypnea cervicornis</i>	0,488 $\pm$ 0,319	0,704 $\pm$ 0,458	0,158 $\pm$ 0,103	-
<i>H. musciformis</i>	2,770 $\pm$ 1,121	2,406 $\pm$ 1,068	0,632 $\pm$ 0,271	-
<i>Osmundea obtusiloba</i>	1,491 $\pm$ 0,481	1,949 $\pm$ 0,485	0,449 $\pm$ 0,119	6,229 $\pm$ 1,730
<i>Pterocladia americana</i>	0,904 $\pm$ 0,643	2,040 $\pm$ 1,495	0,415 $\pm$ 0,303	12,946 $\pm$ 6,174
<i>Solieria filiformis</i>	0,487 $\pm$ 0,267	1,169 $\pm$ 0,459	0,235 $\pm$ 0,098	-

**Tabela 3.** Conteúdos de  $\beta$ -caroteno, vitamina A (retinol equivalente) e vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) nas macroalgas marinhas in natura pertencentes à divisão Phaeophyta, coletadas na Praia de Guajiru, Trairi-CE, em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso fresco.

Espécies de alga	$\beta$ -caroteno	Retinol equivalente	$\alpha$ -tocoferol
<i>Dictyopteris delicatula</i>	0,266 $\pm$ 0,198	0,044 $\pm$ 0,033	26,562 $\pm$ 3,627
<i>Dictyota dichotoma</i>	4,721 $\pm$ 1,748	0,787 $\pm$ 0,291	42,817 $\pm$ 31,012
<i>Lobophora variegata</i>	4,185 $\pm$ 1,559	0,697 $\pm$ 0,260	4,722 $\pm$ 2,062
<i>Padina gymnospora</i>	12,230 $\pm$ 2,859	2,038 $\pm$ 0,476	13,224 $\pm$ 4,490
<i>Sargassum cymosum</i>	6,651 $\pm$ 1,275	1,109 $\pm$ 0,213	5,110 $\pm$ 2,323

A presença de tocoferóis ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso seco) em algas marinhas da Noruega foi investigada por Jensen (1969a; b; c) que encontrou apenas  $\alpha$ -tocoferol nas algas verdes *Enteromorpha intestinalis* (92) e *Ulva lactuca* (35); nas algas vermelhas *Polysiphonia fastigiata* (80), *Odonthalia dentata* (20), *Gigartina stellata* e *Palmaria palmata* (35); e nas algas pardas *Laminaria digitata* (9), *L. hyperborea* (10) e *L. saccharina* (7). As algas pardas *Ascophyllum nodosum*, *Fucus serratus*, *F. spiralis*, *F. vesiculosus* e *Pelvetia canaliculata* apresentaram também  $\beta$ - +  $\gamma$ -tocoferol e  $\delta$ -tocoferol, que totalizaram de 250 a 510, de 300 a 600, 356, de 250 a 480 e de 350 a 650  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso seco, respectivamente. LeTutour et al. (1998) verificaram predominância de  $\alpha$ -tocoferol ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso seco) nas algas pardas (*Ascophyllum nodosum*, 3.420; *Fucus serratus*, 2.230; *F. vesiculosus*, 4.300; *Laminaria digitata*, 5; e *Himanthalia elongata*, 52), e esses teores foram muitas vezes maiores do que aqueles encontrados por Jensen. As algas vermelhas *Palmaria palmata* e parda *Laminaria digitata* apresentaram  $\alpha$ -tocoferol em todos os meses do ano. Em *P. palmata*, a variação foi pequena (0,6 a 1,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso fresco) em 11 meses, e apenas a amostra coletada em janeiro exibiu um teor igual a 4,1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso fresco. O nível de  $\alpha$ -tocoferol em *L. digitata* também foi relativamente consistente, oscilando de 0,6 a 2,6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso

fresco durante 10 meses do ano. Valores um pouco mais elevados foram registrados em agosto (3,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso fresco) e em setembro (4,4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso fresco) (SAKER-SAMPAIO, 1997). Sánchez-Machado, López-Hernández e Paseiro-Losada (2002) determinaram  $\alpha$ -tocoferol por HPLC em três espécies de algas pardas: *Himanthalia elongata* enlatada e desidratada, *Laminaria ochroleuca* desidratada e *Saccorhiza polychides* enlatada. As algas *H. elongata* e *L. ochroleuca* desidratadas apresentaram conteúdo de  $\alpha$ -tocoferol igual a 33,3  $\pm$  4,2 e 8,9  $\pm$  2,1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso seco, respectivamente, enquanto as algas *H. elongata* e *S. polychides* enlatadas apresentaram quantidades inferiores e iguais a 12,0  $\pm$  2,0 e 5,7  $\pm$  1,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso seco, respectivamente. De acordo com Burtin (2003), as algas pardas contêm níveis de vitamina E superiores aos encontrados nas algas verdes e vermelhas. Entretanto, neste trabalho, as algas verdes foram as que apresentaram os maiores teores de  $\alpha$ -tocoferol, seguidas das pardas e vermelhas.

Segundo o Manual de orientação aos consumidores sobre rotulagem nutricional obrigatória (BRASIL, 2001), para que um alimento seja considerado fonte de vitaminas, ele deve prover pelo menos 15% da IDR daquela vitamina em 100 g. Ainda,

de acordo com o Manual, o fornecimento mínimo de 30% da IDR classifica o alimento como apresentando um alto teor de vitamina. Com base nessas informações, é possível afirmar que todas as algas verdes analisadas possuem alto teor de vitamina A, exceto *Caulerpa mexicana* (16%) e *Codium decorticatum* (26,9%), e de vitamina E, exceto *Cladophora prolifera*. Todas as espécies de algas vermelhas apresentaram menos de 15% da IDR de vitamina A. Entretanto, as espécies *Bryothamnion triquetrum* (15,5%), *Cryptonemia crenulata* (25,9%) e *Enantiocladia duperreyi* (31,9%) poderiam ser consideradas fontes de vitamina E e apenas *E. duperreyi* seria classificada de alto teor. Dentre as feofíceas, *Padina gymnospora* (34,0%) e *Sargassum cymosum* (18,5%) seriam fontes de vitamina A, e *Dictyopteris delicatula* (26,6%) e *Dictyota dichotoma* (42,8%), de vitamina E. Essa última seria também classificada de alto teor (Tabela 4).

Como os outros alimentos de origem vegetal, as algas marinhas contêm todos os tipos de vitaminas e correspondem a uma fonte natural desses nutrientes para o homem. Elas possuem provitamina A e vitaminas B e C tanto quanto frutas, verduras e legumes comestíveis (GUNSTHEIMER; JAHREIS, 1998).

**Tabela 4.** Percentual da Ingestão Diária Recomendada (IDR) de vitamina A Retinol Equivalente (RE) e vitamina E Tocoferol Equivalente (TE).

Espécies de alga	% da IDR de RE*	% IDR de TE*
<i>Caulerpa cupressoides</i>	38,7	224,2
<i>C. mexicana</i>	16,0	60,9
<i>C. prolifera</i>	150,2	383,0
<i>C. racemosa</i>	79,7	246,6
<i>Cladophora prolifera</i>	48,8	-
<i>Codium decorticatum</i>	26,9	15,6
<i>Ulva fasciata</i>	79,0	31,3
<i>Acantophora specifera</i>	4,0	-
<i>Acantophora</i> sp	3,7	13,5
<i>Amansia multifida</i>	8,5	9,5
<i>Botryocladia occidentalis</i>	5,6	-
<i>Bryothamnion seaforthii</i>	11,0	6,5
<i>B. triquetrum</i>	12,7	15,5
<i>Corallina officinalis</i>	3,4	-
<i>Cryptonemia crenulata</i>	2,2	25,9
<i>Enantiocladia duperreyi</i>	11,8	31,9
<i>Euclima sp</i>	6,7	7,2
<i>Gracilaria birdiae</i>	8,4	13,4
<i>G. caudata</i>	0,9	-
<i>G. domingensis</i>	2,2	5,6
<i>G. ferax</i>	2,7	4,8
<i>Gracilaria</i> sp	8,0	-
<i>Hypnea cervicornis</i>	2,6	-
<i>H. musciformis</i>	10,5	-
<i>Osmundea obtusiloba</i>	7,5	6,2
<i>Pterocladia americana</i>	6,6	13,0
<i>Solieria filiformis</i>	4,0	-
<i>Dictyopteris delicatula</i>	0,7	26,6
<i>Dictyota dichotoma</i>	13,1	42,8
<i>Lobophora variegata</i>	11,6	4,7
<i>Padina gymnospora</i>	34,0	13,2
<i>Sargassum cymosum</i>	18,5	5,1

\*correspondente ao consumo de uma porção de 100 g de alga fresca.

## 4 Conclusões

Com relação aos carotenóides provitamina A e vitamina E, os maiores teores foram encontrados nas algas verdes, seguidas pelas pardas e vermelhas.

## Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP).

## Referências bibliográficas

- AZZI, A.; STOCKER, A. Vitamin E: non-antioxidant roles. **Progress in Lipid Research**, v. 39, n. 3, p. 231-255, 2000.
- ARMSTRONG, G. A. Genetics of eubacterial carotenoid biosynthesis: a colorful tale. **Annual Review of Microbiology**, v. 51, p. 629-659, 1997.
- ARMSTRONG, G. A.; HEARST, J. E. Carotenoids .2. Genetics and molecular biology of carotenoid pigment biosynthesis. **FASEB Journal**, v. 10, n. 2, p. 228-237, 1996.
- BLUNDEN, G. Agricultural uses of seaweeds and seaweed extracts. In: GUIRY, M. D.; BLUNDEN, G. (Ed.) **Seaweed resources in Europe: uses and potential**. England: John Wiley & Sons, 1991. p. 65-94.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada (RDC)**, N° 269, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico sobre ingestão diária recomendada (IDR) para proteína, vitaminas e minerais. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br>>, Acesso em: 20 jul. 2007.
- \_\_\_\_\_. **Rotulagem nutricional obrigatória: manual de orientação aos consumidores**. Alimentos/Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Universidade de Brasília. Brasília, 2001. 57 p.
- BRIGELIUS-FLOHE, R.; TRABER, M. G. Vitamin E: function and metabolism. **FASEB Journal**, v. 13, n. 10, p. 1145-1155, 1999.
- BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H. Carotenoids today and challenges for the future. In: \_\_\_\_\_ **Carotenoids: isolation and analysis**. Switzerland: Birkhauser Verlag, 1995. v. 1A, chapter 2, p. 13-26.
- BURTIN, P. Nutritional value of seaweeds. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 2, n. 4, 2003. Disponível em: <[http://www.ejeafche.uvigo.es/2\(4\)2003/017242003F.htm](http://www.ejeafche.uvigo.es/2(4)2003/017242003F.htm)> Acesso em: 5 fev. 2005.
- FARIAS, W. R. L.; NAZARETH, R. A.; MOURÃO, P. A. S. Dual effects of sulfated D-galactans from the red algae *Botryocladia occidentalis* preventing thrombosis and inducing platelet aggregation. **Thrombosis and Haemostasis**, v. 86, n. 6, p. 1540-1546, 2001.
- GUNSTHEIMER, S.; JAHREIS, G. Marine macroalgae. **Ernährungs-Umschau**, v. 45, n. 12, p. 424-428, 1998.
- HIRSCHBERG, J. Production of high-value compounds: carotenoids and vitamin E. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 10, n. 2, p. 186-191, 1999.
- JENSEN, A. Tocopherol content of seaweed and seaweed meal. 1. Analytical methods and distribution of tocopherols in benthic algae. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 20, n. 8, p. 449-453, 1969a.
- JENSEN, A. Tocopherol content of seaweed and seaweed meal. 2. Individual, diurnal and seasonal variations in some Fucaceae. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 20, n. 8, p. 454, 1969b.

- JENSEN, A. Tocopherol content of seaweed and seaweed meal. 3. Influence of processing and storage on content of tocopherols, carotenoids and ascorbic acid in seaweed meal. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 20, n. 10, p. 622, 1969c.
- JOHNSON, E. J. A biological role of lutein. **Food Reviews International**, v. 20, n. 1, p. 1-16, 2004.
- LETUTOUR, B. et al. Antioxidant and pro-oxidant activities of the brown algae, *Laminaria digitata*, *Himantalia elongata*, *Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus* and *Ascophyllum nodosum*. **Journal of Applied Phycology**, v. 10, n. 2, p. 121-129, 1998.
- LIMA, R. F. et al. Red marine alga *Bryothamnion triquetrum* lectin induces endothelium-dependent relaxation of the rat aorta via release of nitric oxide. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 11, n. 56, p. 1415-1421, 2004.
- MACIEL DA SILVA, H. C. **Levantamento da ocorrência de carotenóides pró-vitamina A em algas marinhas do Estado do Ceará**. Fortaleza, 2003. 60 p. Dissertação - (Mestre em Engenharia de Pesca), Departamento de Engenharia de Pesca, Universidade Federal do Ceará - UFC.
- MAMATHA, B. S. et al. Studies on use of *Enteromorpha* in snack food. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1707-1713, 2007.
- NORZIAH, M. H.; CHING, C. Y. Nutritional composition of edible seaweed *Gracilaria changgi*. **Food Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 69-76, 2000.
- NOY, N. Retinoid-binding proteins: mediators of retinoid action. **Biochemical Journal**, v. 348, p. 481-495, Part 3, 2000.
- OLSON, J. A. Provitamin-A function of carotenoids: the conversion of beta-carotene into vitamin-A. **Journal of Nutrition**, v. 119, n. 1, p. 105-108, 1989.
- SÁNCHEZ-MACHADO, D. I.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J.; PASEIRO-LOSADA, P. High-performance liquid chromatography determination of  $\alpha$ -tocopherol in macroalgae. **Journal of Chromatography A**, v. 976, n. 1-2, p. 277-284, 2002.
- SAKER-SAMPAIO, S. **Evaluation of *Palmaria palmata* and *Laminaria digitata* as potential human food products**. Portsmouth, 1997. 165 p. Tese - (PhD), School of Pharmacy and Biomedical Sciences, University of Portsmouth.
- SENGER, H. et al. The influence of light intensity and wavelength on the contents of  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene and their xanthophylls in green algae. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 18, n. 2-3, p. 273-279, 1993.
- URBANO, M. G.; GOÑI, I. Bioavailability of nutrients in rats fed on edible seaweeds, *Nori* (*Porphyra tenera*) and *Wakame* (*Undaria pinnatifida*), as a source of dietary fiber. **Food Chemistry**, v. 76, p. 281-286, 2002.
- WILLIS, M. S.; WIANS Jr., F. H. The role of nutrition in preventing prostate cancer: a review of the proposed mechanism of action of various dietary substances. **Clinica Chimica Acta**, v. 330, n. 1/2, p. 57-83, 2003.