

Mudanças nos compostos bioativos e atividade antioxidante de pimentas da região amazônica¹

Ana Vânia Carvalho², Rafaella de Andrade Mattietto²,
Alessandro de Oliveira Rios³, Karla Suzana Moresco³

ABSTRACT

Changes in bioactive compounds and antioxidant activity of peppers from the Amazon region

Embrapa Amazônia Oriental owns and active bank of peppers with different genotypes of the genus *Capsicum*, which have not been analyzed for their functional characteristics and antioxidant capacity yet. This study aimed to determine the contents of ascorbic acid, phenolic compounds, total carotenoids and total antioxidant activity in immature and mature fruits of *Capsicum* peppers genotypes. The levels of vitamin C (100.76-361.65 mg 100 g⁻¹ in immature fruits and 36.70-157.76 mg 100 g⁻¹ in mature fruits) decreased with fruit maturity. Total carotenoids were not detected in immature fruits, however, values of 73.80-1349.97 µg g⁻¹ were observed for mature fruits, according to the genotype. The contents of phenolic compounds increased in mature fruits (147.40-718.64 mg GAE 100 g⁻¹) for eight out of nine genotypes evaluated. The pepper fruits showed significant antioxidant activity (55.02-92.03 µM trolox g⁻¹ in immature fruits and 39.60-113.08 µM trolox g⁻¹ in mature fruits). It was concluded that the degree of fruit maturation affected the contents of bioactive compounds of the genotypes evaluated. IAN-186301 and IAN-186324, for total carotenoids; IAN-186301, IAN-186311, IAN-186312 and IAN-186313, for ascorbic acid; IAN-186304 and IAN-186311, for phenolic compounds; and IAN-186311, for antioxidant activity, were considered the most promising genotypes, with potential to be used in breeding programs.

KEY-WORDS: *Capsicum* L.; ascorbic acid; carotenoids; phenols.

RESUMO

A Embrapa Amazônia Oriental possui um Banco Ativo de Pimenteira com diferentes genótipos do gênero *Capsicum*, os quais ainda não foram analisados, quanto às suas características funcionais e capacidade antioxidante. Este estudo objetivou determinar os teores de ácido ascórbico, compostos fenólicos, carotenoides totais e a atividade antioxidante total, em frutos imaturos e maduros de genótipos de pimentas *Capsicum* spp. As concentrações de vitamina C (100,76-361,65 mg 100 g⁻¹ nos frutos imaturos e 36,70-157,76 mg 100 g⁻¹ nos maduros) decresceram com a maturação dos frutos. Carotenoides totais não foram detectados nos frutos imaturos, porém, nos frutos maduros, observaram-se valores de 73,80-1349,97 µg g⁻¹, em função do genótipo. Os teores de compostos fenólicos aumentaram nos frutos maduros (147,40-718,64 mg GAE 100 g⁻¹), para oito dos nove genótipos avaliados. Os frutos de pimenteira apresentaram significativa atividade antioxidante (55,02-92,03 µM trolox g⁻¹ nos frutos imaturos e 39,60-113,08 µM trolox g⁻¹ nos maduros). Concluiu-se que o grau de maturação dos frutos influenciou nos teores de compostos bioativos dos genótipos estudados. Destacaram-se, como genótipos promissores com potencial para serem utilizados em programas de melhoramento genético, IAN-186301 e IAN-186324, pelos altos teores de carotenoides totais; IAN-186301, IAN-186311, IAN-186312 e IAN-186313, com relação às altas concentrações de ácido ascórbico; IAN-186304 e IAN-186311, pelos altos teores de compostos fenólicos; e IAN-186311, para atividade antioxidante.

PALAVRAS-CHAVE: *Capsicum* L.; ácido ascórbico; carotenoides; fenóis.

INTRODUÇÃO

As espécies do gênero *Capsicum* L. são popularmente conhecidas como pimentas e pimentões. Esse gênero, originário do continente americano, pertence à família Solanaceae e apresenta ampla diversidade de espécies, incluindo quatro espécies domesticadas: *C. annuum* var. *annuum*, *C. baccatum* var. *pendulum*,

C. chinense e *C. frutescens* (Reifschneider 2000, Carvalho & Bianchetti 2004).

As pimentas, além de micro e macronutrientes, possuem uma série de substâncias com propriedades antioxidantes, que podem ter impacto significativo na prevenção de doenças degenerativas, incluindo câncer, doenças cardiovasculares, cataratas e o funcionamento do sistema imune. Dentre tais substâncias,

1. Trabalho recebido em jan./2014 e aceito para publicação em nov./2014 (nº registro: PAT 28056).

2. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Amazônia Oriental), Belém, PA, Brasil.

E-mails: ana-vania.carvalho@embrapa.br, rafaella.mattietto@embrapa.br.

3. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, RS, Brasil. *E-mails:* alessandro.rios@ufrgs.br, karlamoresco@gmail.com.

destacam-se os compostos fenólicos, ácido ascórbico e carotenoides, constituintes cujos níveis podem variar de acordo com a espécie, genótipo e grau de maturação das pimentas (Howard et al. 2000, Marín et al. 2004, Davis et al. 2007, Ogiso et al. 2008).

Nos últimos anos, os compostos fenólicos têm atraído o interesse de pesquisadores, devido ao fato de mostrarem resultados promissores como poderosos antioxidantes, os quais podem proteger o corpo humano de radicais livres, cuja formação é associada ao metabolismo normal das células aeróbicas. A atividade antirradical livre dos compostos fenólicos é principalmente baseada nas propriedades redox de seus grupos hidroxilas e no relacionamento estrutural entre as diferentes partes de sua estrutura química (Burda & Oleszek 2001, Materska & Perucka 2005). Além disso, agem fortalecendo o sistema imunológico, regulando a expressão do gene, sinalização celular e metabolismo dos hormônios, influenciando na proliferação celular e apoptose (Finco et al. 2012).

O ácido ascórbico é uma vitamina hidrossolúvel e um importante antioxidante, que reage diretamente com o oxigênio simples, radical hidroxila e radical superóxido, além de regenerar a vitamina E (Carr & Frei 1999). Segundo Reifschneider (2000), o gênero *Capsicum* é considerado boa fonte de ácido ascórbico. O conteúdo de ácido ascórbico encontrado nas pimentas brasileiras é de 52-134 mg 100 g⁻¹, em frutos frescos. A pimenta *Capsicum chinense* (biquinho) contém 99 mg de ácido ascórbico 100 g⁻¹ de produto fresco, quantidade superior à necessidade diária de um indivíduo (60 mg dia⁻¹) (Lutz & Freitas 2008).

Os carotenoides constituem uma classe de pigmentos naturais responsáveis pela diversidade de cor em frutas e hortaliças e podem ser encontrados em abundância nas pimentas. Tais compostos são antioxidantes (violaxantina, neoxantina e luteína), sendo que alguns também são pró-vitamínicos A (α -, β - e γ -caroteno, β -criptoxantina). Seus níveis podem variar entre genótipos e grau de maturidade e são influenciados pelas condições de cultivo e pelo processamento (Chuah et al. 2008, Menichini et al. 2009).

Nesse contexto, é importante conhecer como a maturação afeta a composição nutritiva e funcional dos frutos, pois sabe-se que há profunda mudança durante essa fase, ocorrendo a conversão de diversos pigmentos e constituintes existentes. Howard et al. (2000) estudaram os efeitos da maturação no teor

de antioxidantes, em diferentes tipos de pimentas (*C. annum*, *C. frutescens* e *C. chinense*), e constataram que a concentração de antioxidantes tende a aumentar, quando as pimentas alcançam a maturidade.

Embora alguns estudos tenham demonstrado que as pimentas possuem uma variedade de compostos bioativos (Howard et al. 2000, Deepa et al. 2007, Chuah et al. 2008, Alvarez-Parrilla et al. 2011, Zhuang et al. 2012), poucas espécies têm sido analisadas, com relação a esses importantes constituintes. Para a *C. chinense*, cujo centro de diversidade é a região amazônica, os estudos para identificação e quantificação de substâncias bioativas são ainda muito incipientes e praticamente inexistentes. Por muitos anos, as espécies amazônicas foram negligenciadas e, por isso, o seu conhecimento ainda é rudimentar. Além disso, as mudanças que ocorrem nos compostos bioativos durante a maturação e o efeito resultante na atividade antioxidante são informações que podem contribuir para uma melhor utilização e aproveitamento de diferentes tipos de pimenta.

A Embrapa Amazônia Oriental possui um Banco Ativo de Pimenteira com diferentes genótipos do gênero *Capsicum*, os quais ainda não foram analisados quanto às suas características funcionais e capacidade antioxidante. Assim, este estudo objetivou determinar os teores de ácido ascórbico, compostos fenólicos e carotenoides totais e a atividade antioxidante, em frutos imaturos e maduros de diferentes genótipos de pimentas *Capsicum* spp., bem como avaliar como as mudanças desses constituintes químicos influenciam na atividade antioxidante dos frutos.

MATERIAL E MÉTODOS

Pimentas de nove genótipos de *Capsicum*, provenientes do Banco Ativo de Germoplasma (BAG) da Embrapa Amazônia Oriental, em Belém (PA), foram colhidas no estágio imaturo (frutos fisiologicamente desenvolvidos, porém, sem mudança na cor da casca) e quando completamente maduras (frutos completamente desenvolvidos, com coloração da casca sem pontos verdes), de janeiro a dezembro de 2011.

O plantio dos genótipos estudados foi realizado mediante a semeadura em vasos de 20 L, em cultivo protegido. Os experimentos foram instalados em julho de 2010 e a colheita dos frutos teve início após 6 meses do plantio. O clima do local é do tipo equatorial, com classificação climática Af, segundo Köppen-Geiger. O solo utilizado para enchimento dos

vasos foi do tipo Latossolo Franco-Arenoso distrófico, adicionando-se cerca de 10% do total do vaso com esterco bovino. Foi realizada adubação, por ocasião do plantio e a cada 60 dias, com ureia, superfosfato triplo e cloreto de potássio (12,3 g, 4,8 g e 7,7 g por planta, respectivamente). A cada 30 dias, realizou-se adubação foliar à base de cálcio e boro (produto CalBor da Sanfol - Fortiplant; 2,5 mL L⁻¹ de água).

O plantio foi feito em delineamento em blocos casualizados, com três repetições, sendo cada bloco (repetição) composto por quatro plantas de cada genótipo. A identificação dos genótipos, bem como a coloração dos frutos quando imaturos e maduros, são apresentadas na Tabela 1.

Os frutos colhidos foram embalados em sacos de polietileno e armazenados em freezer (-18°C). Para a realização das análises químicas dos frutos inteiros (casca, polpa e sementes), foi utilizado cerca de 1 kg de material. As amostras foram desintegradas em triturador de tecidos Turratec (TE-102, Tecnal, Piracicaba, Brasil), sendo todos os ensaios realizados em triplicata. A determinação da umidade foi realizada pela secagem do material em estufa, a 105°C, até peso constante (AOAC 1997).

A extração e quantificação dos carotenoides totais foram realizadas segundo Godoy & Rodriguez-Amaya (1994). As amostras foram misturadas com celite, com a finalidade de facilitar o rompimento das estruturas celulares e liberação dos carotenoides, e, em seguida, submetidas à extração com acetona P.A. O extrato foi transferido para um funil de separação contendo éter de petróleo (aproximadamente 50 ml) e a mistura lavada cinco vezes, com água destilada, para remoção da acetona. O extrato obtido foi filtrado em papel filtro contendo sulfato de sódio, para remoção da água, e, em seguida, transferido para um balão volu-

métrico (100 ml), cujo volume foi ajustado com éter de petróleo. A solução foi analisada em espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Evolution 300, EUA) por varredura, entre 350-700 nm, para cada amostra.

O cálculo do teor de carotenoides totais foi realizado utilizando-se o valor de leitura no comprimento de onda que apresentou o maior pico, ou seja, para as pimentas IAN-186313, IAN-186335 e IAN-186304, a leitura foi efetuada no comprimento de onda de 470 nm, que corresponde ao licopeno. Já para as demais amostras, o maior pico foi observado no comprimento de onda de 444 nm, que corresponde ao α -caroteno.

Os coeficientes de absorção para o licopeno e α -caroteno em éter de petróleo são 3420 e 2800, respectivamente (Godoy & Rodriguez-Amaya 1994). A fórmula utilizada para o cálculo foi $CT (\mu\text{g g}^{-1}) = 10^4 \cdot \text{abs. vol} / {}_{1\%}E^{1\text{cm}} \cdot m$, em que CT = carotenoides totais; Abs = absorbância no maior pico detectado; Vol = volume do balão utilizado na diluição (ml); ${}_{1\%}E^{1\text{cm}}$ = valores tabelados (absortividade em função do carotenoide predominante na amostra); m = massa da amostra (g).

O teor de ácido ascórbico foi determinado mediante titulação com 2,6-dicloroindofenol (DFI) (0,02%) (AOAC 1984), substituindo-se o solvente extrator ácido metafosfórico por ácido oxálico. Os resultados foram expressos como mg de ácido ascórbico por 100 g de amostra, de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{ácido ascórbico (mg 100 g}^{-1}) = \frac{T}{(P/3) \times m} \times 100$$

em que T = volume de DCFI gasto na titulação da amostra (ml); P = volume de DCFI gasto na padronização (ml); m = quantidade de amostra (g).

Tabela 1. Identificação de nove genótipos de *Capsicum* spp. provenientes do Banco Ativo de Germoplasma da Embrapa Amazônia Oriental (Belém, PA, 2012).

Código	Espécie	Nome popular	Coloração do fruto	
			Imaturo	Maduro
IAN-186301	<i>Capsicum annum</i> L.	Pimenta PMO	Verde	Vermelha
IAN-186304	<i>C. annum</i> L. var. <i>annuum</i>	Pimenta Carajás Vermelha	Verde	Vermelha
IAN-186309	<i>C. chinense</i> Jacq.	Pimenta Curuçazinho	Verde	Amarela
IAN-186310	<i>C. chinense</i> Jacq.	Pimenta Cumari do Pará	Verde	Amarela
IAN-186311	<i>C. chinense</i> Jacq.	Pimenta Murupi	Verde	Amarela
IAN-186312	<i>C. annum</i> L.	Pimenta Amarela	Verde	Amarela
IAN-186313	<i>C. chinense</i> Jacq.	Pimenta Biquinho	Verde	Vermelho-alaranjada
IAN-186324	<i>Capsicum</i> sp.	Pimenta Olho-de-mutum	Roxa	Vermelha
IAN-186335	<i>Capsicum</i> sp.	Pimenta de Bico	Verde	Vermelho-alaranjada

A quantificação de compostos fenólicos foi realizada por meio do reagente Folin-Ciocalteu, segundo metodologia de Singleton & Rossi (1965) modificada por Georgé et al. (2005), na qual acetona 70% foi utilizada como solvente extrator. Diluiu-se a amostra em 25 ml da solução extratora, agitou-se por 30 minutos e filtrou-se, recolhendo-se o filtrado. Adicionou-se 2,5 ml de solução de Folin-Ciocalteu a 10%, em 0,5 ml do extrato filtrado, e, após 2 minutos, adicionou-se 2 ml de solução de carbonato de sódio 7,5%. Após agitação em vortex, levou-se ao banho-maria a 50°C, por 15 minutos, e, a seguir, a mistura foi imersa em banho de gelo, por 30 segundos.

A absorbância foi determinada utilizando-se espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Evolution 300, EUA) regulado a um comprimento de onda de 760 nm. Em paralelo, uma curva padrão de ácido gálico (GAE) foi elaborada com as seguintes concentrações: 20 mg L⁻¹, 40 mg L⁻¹, 60 mg L⁻¹, 80 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, sendo que todos os pontos da curva passaram pelas mesmas etapas descritas para os extratos. Os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico (gallic acid equivalents - GAE) por 100 g de amostra, de acordo com a equação $FT = C_{EB} \times (D_{EB}/m) \times 100$, em que C_{EB} é a concentração de ácido gálico na solução de amostra (mg L⁻¹) referente ao Extrato Bruto (EB); D_{EB} a diluição da amostra, em litros, referente ao Extrato Bruto (EB); e m a massa da amostra utilizada na extração, expressa em gramas.

Para a determinação da atividade antioxidante total (AAT), inicialmente, procedeu-se à extração de antioxidantes (Larrauri et al. 1997, com algumas modificações): a amostra fresca foi pesada (10 g) em tubos de centrífuga e extraída, sequencialmente, com 40 ml de metanol/água (50:50, v v⁻¹), à temperatura ambiente, por 1 hora. Os tubos foram centrifugados a 20.000 xg por 20 minutos e o sobrenadante recolhido. Adicionou-se 40 ml de acetona/água (70:30, v v⁻¹) ao resíduo, em temperatura ambiente, por 1 hora, e, a seguir, centrifugou-se a amostra nas mesmas condições citadas anteriormente. Os extratos de metanol e acetona foram combinados e ajustados para 100 ml, com água destilada, e usados para determinar a atividade antioxidante, a qual foi baseada no método desenvolvido por Re et al. (1999), com modificações de acordo com Rufino et al. (2007).

O radical ABTS⁺ foi produzido pela reação, no escuro e em temperatura ambiente, de 7 mM de solução estoque de ABTS⁺ com 145 mM de persulfato de

potássio, com a reação sendo realizada 12-16 horas antes do uso. A solução ABTS⁺ foi diluída com etanol até obter-se absorbância de $0,70 \pm 0,02$, a 734 nm. Após pipetar 30 µL de amostra ou do padrão trolox, adicionou-se 3 ml de solução diluída de ABTS⁺, e as absorbâncias foram lidas após 6 minutos da mistura da reação, a 734 nm. Soluções etanólicas com concentrações conhecidas de trolox foram usadas para a calibração e os resultados foram expressos em µM trolox g⁻¹ fruto.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e a comparação das médias efetuada pelo teste de Scott-Knott, a 5%, utilizando-se o programa GENES (Cruz 2006). As análises de correlação de Pearson foram realizadas por meio do programa SigmaPlot versão 11.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características químicas dos frutos de pimenteira foram influenciadas pelas variações intrínsecas do material genético, bem como pelo grau de maturação dos frutos (Tabela 2). Para a umidade (Tabela 3), observaram-se valores variando de 81,46% a 91,42%, para as pimentas imaturas, e de 78,19% a 89,39%, para as maduras. Com a maturação dos frutos, os valores de umidade decresceram, verificando-se diferença significativa entre os dois estádios de maturação, ou seja, para um mesmo genótipo, os frutos perderam umidade com o amadurecimento, à exceção do genótipo IAN-186312, devido, provavelmente, à ocorrência de transpiração, processo fisiológico normal, em que os frutos perdem água na forma de vapor (Chitarra & Chitarra 2005).

Menichini et al. (2009), em estudo sobre a influência do amadurecimento no conteúdo de carotenoides totais de frutos de *Capsicum chinense* Jacq. cv. Habanero, relataram teores de 62,7 mg 100 g⁻¹ e 362 mg 100 g⁻¹ de material fresco, respectivamente para os frutos imaturos e maduros. Os autores destacaram que a coloração intensa e característica de frutos *Capsicum* ocorre devido ao conteúdo de carotenoides, e que os mesmos são sintetizados principalmente durante o amadurecimento dos frutos, o que pode justificar a não detecção desses compostos nos genótipos de pimenta imaturos deste trabalho. O mesmo foi relatado em outros estudos (Márkus et al. 1999, Howard et al. 2000, Deepa et al. 2007), nos quais os autores relacionaram o aumento no conteúdo de carotenoides e a mudança na cor dos frutos à

Tabela 2. Comparação de médias entre nove genótipos e dois graus de maturação e desdobramentos da interação entre esses dois fatores nas variáveis umidade, carotenoides totais, ácido ascórbico, fenóis totais e atividade antioxidante total (AAT), em frutos de pimenteira (*Capsicum* spp.) (Belém, PA, 2012).

Tratamento	Umidade (g 100 g ⁻¹)	Carotenoides totais (µg g ⁻¹)	Ácido ascórbico (mg 100 g ⁻¹)	Fenóis totais (mg GAE 100 g ⁻¹)	AAT (µM trolox g ⁻¹)
<i>Genótipo</i>					
IAN-186301	79,90 f	532,18 b	168,52 b	493,32 b	80,28 b
IAN-186304	83,06 e	248,52 c	119,46 c	463,16 c	74,73 c
IAN-186309	84,43 d	36,90 f	94,41 d	414,34 d	56,69 d
IAN-186310	85,03 d	29,93 g	100,47 d	304,01 f	49,76 d
IAN-186311	86,59 c	39,78 f	177,92 b	819,79 a	99,63 a
IAN-186312	89,81 a	45,63 f	167,19 b	382,09 e	59,29 d
IAN-186313	87,81 b	104,23 d	231,52 a	202,21 g	55,61 d
IAN-186324	87,24 b	674,99 a	110,66 c	382,46 e	72,96 c
IAN-186335	85,98 c	90,96 e	101,82 d	123,44 h	54,45 d
Teste F	78,64**	1.405,80**	219,63**	967,69**	173,04**
<i>Grau de maturação</i>					
Imaturo	87,60	0,00	181,02	312,48	68,85
Maduro	83,47	400,69	101,64	484,14	65,23
Teste F	360,60**	27.780,61**	1.404,64**	1.631,65**	17,02*

Médias seguidas das mesmas letras, na coluna, constituem grupo estatisticamente homogêneo, a 5%, pelo teste de Scott-Knott. * e **: significativo a 5% e a 1%, respectivamente.

Tabela 3. Comparação entre médias nos desdobramentos de genótipos, dentro de graus de maturação e graus de maturação dentro de genótipos, nas variáveis umidade, atividade antioxidante total (AAT), ácido ascórbico, fenóis totais e carotenoides totais, em frutos de pimenteira (*Capsicum* spp.) (Belém, PA, 2012).

Genótipo	Umidade (g 100 g ⁻¹)		AAT (µM trolox g ⁻¹)	
	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro
IAN-186301	81,46 ± 1,49 e A	78,19 ± 1,55 d B	76,97 ± 1,34 c B	83,59 ± 0,73 b A
IAN-186304	84,66 ± 0,98 d A	81,47 ± 1,20 c B	92,03 ± 1,11 a A	57,42 ± 2,71 d B
IAN-186309	87,09 ± 0,08 b A	81,77 ± 0,14 c B	55,02 ± 2,34 e A	58,36 ± 2,85 d A
IAN-186310	86,37 ± 0,67 c A	83,70 ± 0,76 b B	55,22 ± 1,65 e A	44,29 ± 2,76 e B
IAN-186311	88,38 ± 0,23 b A	84,79 ± 0,06 b B	86,17 ± 1,99 b B	113,08 ± 4,01 a A
IAN-186312	90,38 ± 0,41 a A	89,39 ± 0,54 a A	56,18 ± 2,13 e B	62,39 ± 1,41 d A
IAN-186313	91,42 ± 0,51 a A	84,20 ± 0,78 b B	60,85 ± 3,96 e A	50,36 ± 1,08 e B
IAN-186324	90,47 ± 0,59 a A	84,01 ± 0,34 b B	67,93 ± 4,08 d B	77,99 ± 1,00 c A
IAN-186335	88,24 ± 0,34 b A	83,72 ± 1,45 b B	69,30 ± 1,39 d A	39,60 ± 2,25 f B

Genótipo	Ácido ascórbico (mg 100g ⁻¹)		Fenóis totais (mg GAE 100g ⁻¹)		Carotenoides totais (µg g ⁻¹)	
	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro
IAN-186301	212,97 ± 3,26 b A	124,08 ± 0,55 b B	268,00 ± 27,54 d B	718,64 ± 36,36 b A	ND a B	1.064,35 ± 19,38 b A
IAN-186304	202,21 ± 15,23 b A	36,70 ± 0,01 e B	411,15 ± 10,47 c B	515,16 ± 2,07 d A	ND a B	497,04 ± 15,74 c A
IAN-186309	100,76 ± 0,01 d A	88,05 ± 0,03 d B	570,70 ± 21,99 a A	257,98 ± 0,97 g B	ND a B	73,80 ± 2,93 g A
IAN-186310	102,22 ± 0,02 d A	98,72 ± 0,12 c B	247,63 ± 2,73 e B	360,38 ± 2,16 f A	ND a B	59,86 ± 2,96 h A
IAN-186311	198,07 ± 4,98 b A	157,76 ± 0,71 a B	536,07 ± 2,74 b B	1103,5 ± 3,13 a A	ND a B	79,56 ± 7,12 g A
IAN-186312	207,82 ± 0,08 b A	126,56 ± 0,01 b B	287,63 ± 1,18 d B	476,54 ± 19,93 e A	ND a B	91,26 ± 8,59 f A
IAN-186313	361,65 ± 27,15 a A	101,39 ± 0,18 c B	188,68 ± 17,57 f B	215,73 ± 0,01 h A	ND a B	208,45 ± 12,65 d A
IAN-186324	138,77 ± 0,09 c A	82,55 ± 1,82 d B	203,02 ± 38,51 f B	561,90 ± 0,08 c A	ND a B	1.349,97 ± 1,43 a A
IAN-186335	104,67 ± 1,07 d A	98,97 ± 0,21 c B	99,48 ± 1,91 g B	147,40 ± 0,91 i A	ND a B	181,92 ± 12,95 e A

Resultados apresentados em base seca (média ± desvio-padrão). Médias seguidas de mesma letra minúscula (efeito dos genótipos), nas colunas, e letra maiúscula (efeito dos estádios de maturação), nas linhas, para cada característica avaliada, constituem grupo estatisticamente homogêneo, pelo Teste de Scott-Knott, a 5%. AAT = atividade antioxidante total; ND = não detectado pela metodologia empregada.

maturação dos mesmos, o que corrobora o observado no presente estudo.

Em relação aos carotenoides totais, para os genótipos de pimenta maduros avaliados, observou-se alta variabilidade, com valores de 59,86-1349,97 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 3). As pimentas IAN-186324 (1349,97 $\mu\text{g g}^{-1}$), IAN-186301 (1064,35 $\mu\text{g g}^{-1}$) e IAN-186304 (497,04 $\mu\text{g g}^{-1}$) se destacaram por apresentarem os maiores valores, o que indica tais genótipos como potenciais para serem selecionados em trabalhos de melhoramento genético, para obtenção de variedades com alto conteúdo de carotenoides totais. Já para a pimenta IAN-186310, observou-se o menor valor.

Topuz & Ozdemir (2007), avaliando cinco cultivares de *C. annuum* L., determinaram carotenoides totais na faixa de 1440-2390 $\mu\text{g g}^{-1}$, valores superiores aos verificados para as pimentas avaliadas neste trabalho. Collera-Zúñiga et al. (2005), em estudo comparativo da composição de carotenoides em três variedades de pimentas mexicanas *C. annuum* L., verificaram, para carotenoides totais, valores de 67,6-75,2 $\mu\text{g g}^{-1}$. Em estudo sobre a caracterização e quantificação de constituintes antioxidantes de pimenta doce (*C. annuum* L.), os autores verificaram 455,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ de carotenoides totais, para as pimentas maduras *in natura* (Marín et al. 2004), valor dentro da faixa observada neste estudo. Já em trabalho realizado por Zhuang et al. (2012), sobre as características bioativas e atividade antioxidante de nove pimentas, observou-se variação de carotenoides totais de 85,32-1414,78 $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso fresco.

Em relação aos valores encontrados para ácido ascórbico, constatou-se variação entre os genótipos de pimenta imaturos de 100,76 mg 100 g^{-1} a 361,65 mg 100 g^{-1} (base seca), correspondendo aos genótipos IAN-186309 e IAN-186313, respectivamente. Para os frutos maduros, essa faixa variou de 36,70 mg 100 g^{-1} a 157,76 mg 100 g^{-1} (base seca), referentes aos genótipos IAN-186304 e IAN-186311, respectivamente.

Constatou-se que o processo de amadurecimento das pimentas contribuiu para o decréscimo nos níveis de ácido ascórbico, comportamento observado em todos os genótipos estudados, sendo as diferenças encontradas significativas (Tabelas 2 e 3). A mesma observação foi evidenciada por Deepa et al. (2007), estudando dez genótipos de *Capsicum* provenientes da Índia, que, igualmente, expressaram seus resultados em base seca, com valores para o estágio imaturo de 58,8-200 mg 100 g^{-1} e maduro de

64-220 mg 100 g^{-1} . Entretanto, Howard et al. (2000) e Zhuang et al. (2012), estudando variedades de *C. frutescens*, *C. annuum* e *C. chinense*, concluíram que os teores de vitamina C, em pimentas maduras, podem ser maiores ou permanecerem constantes, em relação às pimentas imaturas, fato inverso ao observado neste trabalho.

Durante o amadurecimento, o teor de ácido ascórbico aumenta nos estádios iniciais de desenvolvimento, até a maturação total, mas, quando excessivamente maduro, esse conteúdo diminui significativamente. Esse fato ocorre em função da desorganização da parede celular, levando à oxidação do ácido ascórbico, provavelmente devido à ação das enzimas polifenoloxidase e ácido ascórbico oxidase (Vazquez-Ochoa & Colinas-Leon 1990).

Quanto aos compostos fenólicos, observou-se, para os genótipos de pimenta no estágio imaturo, faixa de 99,48 mg 100 g^{-1} a 570,70 mg 100 g^{-1} (base seca), referente aos genótipos IAN-186335 e IAN-186309, respectivamente. Houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre todos os genótipos de pimenta madura estudados, constatando-se valores de 147,40 mg 100 g^{-1} a 1.103,50 mg 100 g^{-1} , obtidos para os genótipos IAN-186335 e IAN-186311, respectivamente.

Em relação ao comportamento frente ao amadurecimento, constatou-se que todos os genótipos apresentaram aumento significativo ($p \leq 0,05$) de compostos fenólicos, quando maduros, exceto o genótipo IAN-186309, que apresentou decréscimo de 54,79% no teor, quando comparado ao estágio imaturo. Possivelmente, esse aumento nos teores de compostos fenólicos nos frutos maduros seja devido ao fato de que esses compostos são, em grande parte, responsáveis pela coloração e sabor da grande maioria dos frutos (Kays 1991). Assim, os fenóis e seus derivados são componentes significativos do gosto e odor, estando envolvidos, também, nas reações de escurecimento. Segundo Chitarra (1997), os compostos fenólicos são influenciados por fatores como variedade, maturação, nutrição mineral e condições edafoclimáticas, desempenhando importante papel na determinação do sabor dos frutos.

Howard et al. (2000), avaliando compostos fenólicos em pimentas *C. annuum*, *C. frutescens* e *C. chinense*, por dois diferentes métodos de determinação (Folin-Ciocalteu e HPLC), observaram que, em geral, os teores aumentaram com a maturação, independentemente do método de determinação aplicado.

Assim como neste trabalho, os autores concluíram que apenas para uma cultivar (*C. annuum* - Yellow Bell) o teor de compostos fenólicos decresceu com a maturação. Segundo os autores, o teor mais baixo de compostos fenólicos observado para a citada cultivar, com a maturação dos frutos, foi atribuído à remoção das sementes antes da extração, o que pode ter ocorrido também no presente estudo, embora não tenha sido intencional. Ainda, segundo os autores, as sementes de várias plantas são ricas em fenólicos, o que contribui significativamente para a sua atividade antioxidante.

Deepa et al. (2007) encontraram faixa de compostos fenólicos em pimentas verdes de 186-1.122 mg 100 g⁻¹ (base seca) e em pimentas maduras de 323-852 mg 100 g⁻¹ (base seca), para genótipos de *Capsicum* provenientes da Índia. Os autores igualmente relataram tendência de aumento de compostos fenólicos ao longo do amadurecimento, para a maioria dos genótipos estudados, à exceção de quatro amostras que apresentaram tendência de queda, com o amadurecimento. Já Conforti et al. (2007), avaliando fenólicos em *C. annuum* var. *acuminatum*, observaram teores similares nos dois primeiros estádios de maturação, porém, verificou-se queda significativa, quando as pimentas se mostraram totalmente vermelhas (amadurecidas). No presente estudo, de maneira geral, as pimentas estudadas apresentaram teores significativos de compostos fenólicos, sendo esses teores superiores nas pimentas maduras.

Entre os métodos utilizados para determinar a capacidade de um antioxidante para capturar radicais livres, os radicais ABTS⁺ e DPPH• são os mais aplicados, por apresentarem elevada sensibilidade, serem práticos, rápidos e muito estáveis (Arnao 2000, Kuskoski et al. 2005).

Observou-se que os nove genótipos de frutos de pimenteira (Tabela 2) mostraram-se eficientes em sequestrar o radical ABTS⁺, porém, essa ação é diferenciada entre os diferentes genótipos estudados e variou em 55,02-92,03 µM de trolox g⁻¹, para os frutos imaturos, e 46,79-113,06 µM de trolox g⁻¹, para os maduros (Tabela 3). A maior atividade antioxidante foi verificada para o genótipo IAN-186304, no estádio imaturo, e para o genótipo IAN-186311, no estádio maduro. Com relação à comparação entre os estádios de maturação de um mesmo genótipo, diferenças foram observadas entre todos os genótipos, à exceção de IAN-186310 e IAN-186313, com

destaque para as pimentas IAN-186304 (92,03 µM de Trolox g⁻¹), no estádio verde, e IAN-186311 (113,08 µM de Trolox g⁻¹), para os frutos maduros.

Alvarez-Parrilla et al. (2011), estudando a capacidade antioxidante de pimentas *C. annuum* frescas e processadas, relataram que as pimentas apresentaram alta atividade antioxidante, com valores de 27,76-55,41 µM de Trolox g⁻¹ e destaque para as pimentas frescas, as quais apresentaram valores superiores. Esses resultados estão próximos aos observados para as pimentas IAN-186309, IAN-186312 e IAN-186310 imaturas e para as pimentas IAN-186313, IAN-186309, IAN-1863010, IAN-186335 e IAN-186304 maduras. Já para as demais pimentas do presente trabalho, os valores da capacidade antioxidante foram superiores aos encontrados por Alvarez-Parrilla et al. (2011).

Em estudo realizado por Menichini et al. (2009), com pimentas *C. chinense* cv. Habanero, os autores observaram maior atividade antioxidante para os frutos no estádio de maturação verde, ao contrário dos frutos completamente maduros. Já Deepa et al. (2007), avaliando a atividade antioxidante de dez genótipos de pimenta *C. annuum*, verificaram aumento marcante, com o avanço da maturação. Os autores concluíram que ocorrem variações significativas na atividade antioxidante entre diferentes genótipos e estádios de maturação das pimentas. O mesmo foi observado no presente estudo.

A correlação de Pearson, entre cada composto bioativo e sua atividade antioxidante, demonstrou correlação significativa somente entre os compostos fenólicos e a atividade antioxidante pelo método ABTS. Para as análises entre ácido ascórbico e atividade antioxidante e carotenoides totais e atividade antioxidante, as correlações não foram significativas. Para os compostos fenólicos e a atividade antioxidante, a correlação foi alta para os nove genótipos de pimenta estudados, nos dois estádios de maturação, com coeficientes de correlação de 0,86 e 0,95 ($p \leq 0,05$), respectivamente para os frutos imaturos (Figura 1a) e maduros (Figura 1b).

Assim como neste estudo, vários outros trabalhos relataram correlação positiva entre a capacidade antioxidante e o teor de compostos fenólicos em frutas e hortaliças (Velioglu et al. 1998, Shan et al. 2005, Dastmalchi et al. 2011). Kapeel et al. (2008), ao avaliarem o conteúdo de compostos fenólicos e propriedades antioxidantes de pimentas *Capsicum baccatum* L. var. pêndulo, em diferentes estádios de

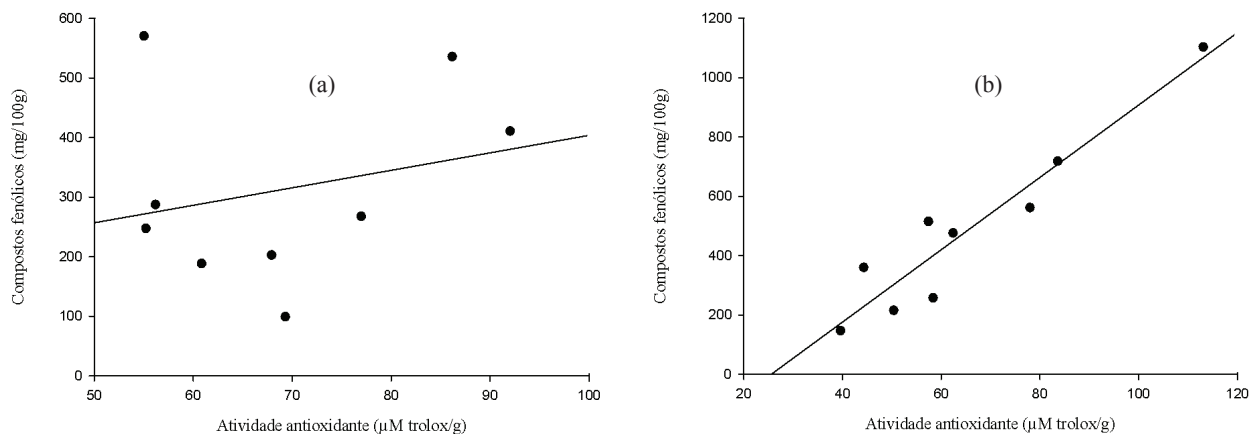


Figura 1. Correlação entre atividade antioxidante e teor de compostos fenólicos totais, em frutos imaturos (a) e maduros (b) de genótipos de pimentas *Capsicum* spp. (Belém, PA, 2012).

maturação, também encontraram correlação positiva ($r = 0,863$) para todos os extratos analisados.

A correlação existente entre os compostos fenólicos e a atividade antioxidante sugere que os compostos fenólicos seriam os principais compostos responsáveis pela capacidade antioxidante em pimentas, como relatado por Menichini et al. (2009), que verificaram o mesmo comportamento. No entanto, é importante considerar que, muitas vezes, não só um composto isolado, mas o sinergismo desses compostos naturais presentes nas pimentas, é que proporciona tal potencial antioxidante.

CONCLUSÕES

1. O grau de maturação influenciou no teor de compostos bioativos dos genótipos de pimentas estudados, uma vez que frutos imaturos continham maiores teores de ácido ascórbico e compostos fenólicos, e frutos maduros apresentaram maiores teores de carotenoides totais que os frutos imaturos.
2. Houve forte correlação entre a capacidade antioxidante e o conteúdo de compostos fenólicos, nos genótipos de pimentas estudados.
3. Destacaram-se como promissores, com potencial para serem utilizados em programas de melhoramento genético, os genótipos IAN-186301 e IAN-186324, com relação a altos teores de carotenoides totais; IAN-186301, IAN-186311, IAN-186312 e IAN-186313, com relação a frutos com altos teores de ácido ascórbico; IAN-186304 e IAN-186311, para altos teores de compostos fenólicos; e IAN-186311, para atividade antioxidante.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ-PARRILLA, E. et al. Antioxidant activity of fresh and processed Jalapeño and Serrano peppers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 59, n. 1, p. 163-173, 2011.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 14. ed. Arlington: AOAC, 1984.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 16. ed. Gaithersburg: AOAC, 1997.
- ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. *Trends in Food Science and Technology*, Cambridge, v. 11, n. 11, p. 419-421, 2000.
- BURDA, S.; OLESZEK, W. Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 49, n. 6, p. 2774-2779, 2001.
- CARR, A. C.; FREI, B. Toward a new recommended dietary allowance for vitamin C based on antioxidant and health effects in humans. *American Journal of Clinical Nutrition*, New York, v. 69, n. 6, p. 1086-107, 1999.
- CARVALHO, S. I. C.; BIANCHETTI, L. B. *Sistema de produção de pimentas (Capsicum spp.): botânica*. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2004. (Sistemas de produção, 4).
- CHITARRA, A. B. Qualidade, colheita e manuseio pós-colheita de frutas do pessegueiro e da ameixeira. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 18, n. 189, p. 68-74, 1997.

- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. *Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio*. 2. ed. Lavras: UFLa, 2005.
- CHUAH, A. M. et al. Effect of cooking on the antioxidant properties of coloured peppers. *Food Chemistry*, Barking, v. 111, n. 1, p. 20-28, 2008.
- COLLERA-ZÚÑIGA, O.; JIMÉNEZ, F. G.; GORDILLO, R. M. Comparative study of carotenoid composition in three Mexican varieties of *Capsicum annuum* L. *Food Chemistry*, Barking, v. 90, n. 1, p. 109-114, 2005.
- CONFORTI, F.; STATTI, G. A.; MENICHINI, F. Chemical and biological variability of hot pepper fruits (*Capsicum annuum* var. *acuminatum* L.) in relation to maturity stage. *Food Chemistry*, Barking, v. 102, n. 4, p. 1096-1104, 2007.
- CRUZ, C. D. *Programa GENES: biometria*. Viçosa: UFV, 2006.
- DAVIS, C. B. et al. Determination of capsaicinoids in Habanero peppers by chemometric analysis of UV spectral data. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 55, n. 15, p. 5925-5933, 2007.
- DASTMALCHI, K. et al. Edible neotropical blueberries: antioxidant and compositional fingerprint analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 59, n. 7, p. 3020-3026, 2011.
- DEEPA, N. et al. Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) genotypes during maturity. *LWT - Food Science Technology*, London, v. 40, n. 1, p. 121-129, 2007.
- FINCO, F. D. B. A. et al. Antioxidant activity and characterization of phenolic compounds from bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart.) fruit by HPLC-DAD-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 60, n. 31, p. 7665-7673, 2012.
- GEORGÉ, S. et al. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 53, n. 5, p. 1370-1373, 2005.
- GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Occurrence of cis-isomers of provitamin A in Brazilian fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 42, n. 6, p. 1306-1313, 1994.
- HOWARD, L. R. et al. Changes in phytochemical and antioxidant activity of selected pepper cultivars (*Capsicum* species) as influenced by maturity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 48, n. 5, p. 1713-1720, 2000.
- KAPPEL, V. D. et al. Phenolic content and antioxidant and antimicrobial properties of fruits of *Capsicum baccatum* L. var. *pendulum* at different maturity stages. *Journal of Medicinal Food*, New Rochelle, v. 11, n. 2, p. 267-274, 2008.
- KAYS, S. J. *Postharvest physiology of perishable plant products*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- KUSKOSKI, E. M. et al. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 4, p. 726-732, 2005.
- LARRAURI, J. A.; RUPÉREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 45, n. 4, p. 1390-1393, 1997.
- LUTZ, D. L.; FREITAS, S. C. Valor nutricional. In: RIBEIRO, C. S. C. et al. *Pimentas Capsicum*. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2008. p. 31-37.
- MARÍN, A. et al. Characterization and quantification of antioxidant constituents of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 52, n. 12, p. 3861-3869, 2004.
- MÁRKUS, F. et al. Change in the carotenoid and antioxidant content of spice red pepper (paprika) as a function of ripening and some technological factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 47, n. 1, p. 100-107, 1999.
- MATERSKA, M.; PERUCKA, I. Antioxidant activity of the main phenolic compounds isolated from hot pepper fruit (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 53, n. 5, p. 1750-1756, 2005.
- MENICHINI, F. et al. The influence of fruit ripening on the phytochemical content and biological activity of *Capsicum chinense* Jacq cv. Habanero. *Food Chemistry*, Barking, v. 114, n. 2, p. 553-560, 2009.
- OGISO, Y. et al. An antioxidant of dried chilli pepper maintained its activity through postharvest ripening for 18 months. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, Tokyo, v. 72, n. 12, p. 3297-3300, 2008.
- RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, New York, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.
- REIFSCHNEIDER, F. J. B. *Capsicum: pimentas e pimentões*. Brasília, DF: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 2000.
- RUFINO, M. S. M. et al. *Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS*. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2007. (Comunicado técnico, 128).

SHAN, B. et al. Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 53, n. 20, p. 7749-7759, 2005.

SINGLETON, V. L.; ROSSI JUNIOR, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology Viticulture*, Davis, v. 16, n. 1, p. 144-158, 1965.

TOPUZ, A.; OZDEMIR, F. Assessment of carotenoids, capsaicinoids and ascorbic acid composition of some selected pepper cultivars (*Capsicum annum* L.) grown in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*, San Diego, v. 20, n. 7, p. 596-602, 2007.

VAZQUEZ-OCHOA, R. I.; COLINAS-LEON, M. T. Changes in guavas of three maturity stages in response to temperature and relative humidity. *HortScience*, Alexandria, v. 25, n. 1, p. 86-87, 1990.

VELIOGLU, Y. S. et al. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, DC, v. 46, n. 10, p. 4113-4117, 1998.

ZHUANG, Y. et al. Bioactive characteristics and antioxidant activities of nine peppers. *Journal of Functional Foods*, Philadelphia, v. 4, n. 1, p. 331-338, 2012.