

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**CAROTENÓIDES E VITAMINA C EM PRODUTOS
PROCESSADOS DE CAJU E EM FRUTOS *IN NATURA* DE
DIFERENTES VARIEDADES E LOCALIZAÇÕES**

GEOGRÁFICAS

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Raquel Braz Assunção, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de março de 2001.

Campinas, 26 de março de 2001

Raquel Braz Assunção

Nutricionista

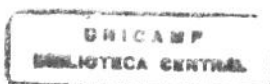
Adriana Z. Mercadante
Profa.Dra. Adriana Zerlotti Mercadante
Presidente da Banca

Profa. Dra. Adriana Zerlotti Mercadante

Orientadora

CAMPINAS – SP

2001



2001/4346

UNIDADE B2
 N.º CHAMADA: T/ UNICAMP
As79c
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 45248
 PROC. 16-892101
 C ☐ D ☒
 PREC. R\$ 11,00
 DATA 11/07/01
 N.º CPD

CM00158119-6

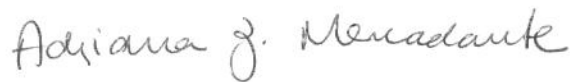
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

Assunção, Raquel Braz
 As79c Carotenóides e vitamina c em produtos processados de caju e
 em frutos *in natura* de diferentes variedades e localizações
 geográficas / Raquel Braz Assunção. – Campinas, SP: [s.n.],
 2001.

Orientador: Adriana Zerlotti Mercadante
 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
 Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Carotenóides. 2.Vitamina C. 3.Caju. 4.Produtos
 processados. 5.Cromatografia liquida de alta eficiência.
 I.Mercadante, Adriana Zerlotti. II.Universidade Estadual de
 Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Adriana Zerlotti Mercadante

(Orientadora)

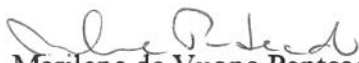


Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy

(Membro)

Prafa. Dra. Hillary Castle de Menezes

(Membro)



Profa. Dra. Marilene de Vuono Pentead

(Membro)

A minha querida irmã Inês
que mesmo distante me deu
força durante estes anos.

AGRADECIMENTOS

A DEUS

À Profa. Dra. Adriana Z. Mercadante pelo incentivo, paciência, carinho e amizade durante a realização deste trabalho.

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado e ao PRONEX pelo auxílio financeiro.

Aos meus pais pelo apoio, carinho, e por acreditarem que eu poderia chegar até aqui.

Ao meu querido esposo Leandro que compreendeu e incentivou em todos os momentos.

Aos meus familiares e amigos pelo constante apoio.

A minha estagiária Sabrina que muito me ajudou na realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Química de Alimentos pela agradável convivência.

Aos amigos do Laboratório de Análise de Alimentos pelas dicas, incentivos e apoio.

A todos os membros da banca examinadora pelos conselhos no desenvolvimento do trabalho.

À Hoffmann-La Roche (Basel, Suíça) pelos padrões de carotenóides.

ÍNDICE

Página

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ANEXOS	xii
RESUMO	01
SUMMARY.....	02
INTRODUÇÃO GERAL	03
OBJETIVOS	08
 CAPÍTULO 1	 09

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

INFLUÊNCIA DE CULTIVAR/VARIEDADE E EFEITOS GEOGRÁFICOS NOS TEORES DE CAROTENÓIDES E VITAMINA C EM ALIMENTOS

Resumo	10
Summary	10
1. Introdução	11
2. Frutas	13
2.1 Efeitos de cultivar/variedade	13
2.2 Efeitos geográficos	20
2.2.1 Solo	20
2.2.2 Clima	21
3. Vegetais	25

3.1 Efeitos de cultivar/variedade	25
3.2 Efeitos geográficos	28
3.2.1 Solo	28
3.2.2 Clima	29
4. Considerações finais	31
5. Referências bibliográficas	32
 CAPÍTULO 2	 40
 CAROTENOIDS AND ASCORBIC ACID COMPOSITION FROM	
COMMERCIAL PRODUCTS OF CASHEW APPLE (<i>Anacardium occidentale</i> L.)	
Abstract	41
Introduction	42
Materials and methods	43
Samples	43
Standards	44
Carotenoid analysis	45
Vitamin C analysis	45
Results and discussion	45
Recovery and precision	46
Carotenoid composition	46
Vitamin C composition	49
Acknowledgments	50
Literature cited	50

CAPÍTULO 3 59

CAROTENOIDS AND ASCORBIC ACID FROM CASHEW APPLE (*Anacardium occidentale* L.) – CULTIVAR AND GEOGRAPHIC EFFECTS

Abstract	60
Introduction	61
Materials and methods	62
Cashew apple characterization	62
Materials	62
Carotenoid determination	62
Ascorbic acid determination	63
Statistical analysis	63
Results and discussion	63
Type differences	64
Geographic effects	65
Acknowledgment	66
Literature cited	66

ANEXOS 74

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1 – Teores de carotenóides em diferentes cultivares de kiwi e manga	15
Tabela 2 – Carotenóides em diferentes cultivares de manga, caju e tomate	16
Tabela 3 – Composição de carotenóides de frutas de diferentes regiões brasileiras	23
Tabela 4 – Teores de carotenóides e pró-vitamina A de abóboras de diferentes cultivares.	26

Capítulo 2

Table 1 – Main properties, obtained by HPLC, of carotenoids from cashew apple products.....	53
Table 2 – Carotenoid composition and vitamin A value of commercial products from cashew apple	54
Table 3 – Vitamin C composition of commercial products from cashew apple	55

Capítulo 3

Table 1 - Main properties, obtained by HPLC, of carotenoids from cashew apple from São Paulo and Piauí.....	69
Table 2 - Carotenoid composition and vitamin A value of cashew apple from São Paulo and Piauí	70
Table 3 - Vitamin C composition of cashew apple from São Paulo e Piauí.....	71

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1 – Comparação dos valores de vitamina A de alguns alimentos ricos em carotenóides	11
---	----

Capítulo 2

Figure 1 – Chromatogram, obtained by HPLC, of carotenoids from cashew apple juice. Chromatographic conditions: C ₁₈ Vydac column (5 µm, 250 x 4.6 mm), T of 29°C, mobile phase: 100% MeOH at 1 mL/min. Peak identification is given in Table 1.....	56
---	----

Figure 2 - Chromatogram, obtained by HPLC, of carotenoids from cashew apple juice. Chromatographic conditions: C ₁₈ Vydac column (5 µm, 250 x 4.6 mm), T of 29°C, mobile phase: 100% MeOH at 1 mL/min. Peak identification is given in Table 1.....	57
---	----

Capítulo 3

Figure 1 - Chromatogram, obtained by HPLC, of carotenoids from red cashew apple from São Paulo. Chromatographic conditions: C ₁₈ Vydac column (5 µm, 250 x 4.6 mm), T of 29°C, mobile phase: 100% MeOH at 1 mL/min. Peak identification is given in Table 1	72
--	----

Figure 2 - Chromatogram, obtained by HPLC, of carotenoids from yellow cashew apple from Piauí. Chromatographic conditions: C₁₈ Vydac column (5 µm, 250 x 4.6 mm), T of 29°C, mobile phase: 100% MeOH at 1 mL/min. Peaks identification is given in Table 1 73

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 – Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de polpa congelada de caju.	
Condições cromatográficas: coluna C ₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 mL/min	75
Anexo 2 - Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de néctar de caju. Condições cromatográficas: coluna C ₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 mL/min	76
Anexo 3 - Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de suco diluído de caju. Condições cromatográficas: coluna C ₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 mL/min	77
Anexo 4 - Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de suco concentrado açucarado de caju. Condições cromatográficas: coluna C ₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 mL/min	78
Anexo 5 - Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de caju amarelo (região sudeste). Condições cromatográficas: coluna C ₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 mL/min	79
Anexo 6 - Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de caju vermelho (região nordeste). Condições cromatográficas: coluna C ₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 mL/min	80
Anexo 7 - Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de caju vermelho arredondado (região nordeste). Condições cromatográficas: coluna C ₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 mL/min	81

RESUMO

O caju é uma fruta de origem brasileira muito consumida no país, principalmente na região nordeste. Não é considerado um fruto do cajueiro, mas um pseudofruto, sendo a castanha de caju o fruto verdadeiro. As cascas podem ser encontradas em duas cores principais, amarela e vermelha, sendo estas as mais comercializadas. A composição de carotenóides e ácido ascórbico pode sofrer influência de vários fatores como cultivar/variedade, solo, temperatura e exposição solar. Estes fatores podem levar a modificações quantitativas e qualitativas de carotenóides, alterando os teores de vitamina A dos alimentos. Várias regiões do Brasil cultivam o pseudofruto, especialmente para a indústria de sucos, polpas e geléias. Carotenóides e vitamina C foram determinados, respectivamente, por CLAE e pelo método oficial da AOAC em caju *in natura* e produtos encontrados no mercado de Campinas. Foram analisados pseudofrutos amarelos e vermelhos dos estados do Piauí e São Paulo, e produtos como, sucos concentrados, néctares, polpas, sucos diluídos, e concentrados açucarados. Os principais carotenóides encontrados foram β -caroteno e β -criptoxantina, seguidos de α -caroteno e 9 e 13-*cis*- β -caroteno. O caju do tipo vermelho apresentou maior concentração de carotenóides (203,50 $\mu\text{g}/100\text{g}$) do que o tipo amarelo, especialmente os provenientes da região nordeste. Para ácido ascórbico, os caju amarelos apresentaram teores mais elevados (125,12 $\text{mg}/100\text{g}$), não sendo grande a diferença entre as regiões brasileiras. Dos produtos comerciais, as polpas congeladas apresentaram as maiores concentrações de carotenóides (197,80 $\mu\text{g}/100\text{g}$) e, os sucos concentrados, os maiores teores de ácido ascórbico (121,65 $\text{mg}/100\text{g}$). O caju e seus produtos podem ser considerados boas fontes de vitamina C, mas não de carotenóides pois oferecem baixos valores de vitamina A para dieta.

SUMMARY

Cashew apple is a Brazilian fruit highly consumed in that country, specially in the Northeast region. It is not considered to be the fruit of the cashew tree, but its pseudofruit. The real fruit is the cashew nut which is connected to the tree by the cashew apple. The pseudofruit is mainly found in two colors, yellow and red, the most commercialized ones. Today, many regions of Brazil produce the cashew apple, especially for the juice, jam and pulp industries. The cashew apple and its products present many important nutrients for the human diet such as carotenoids and ascorbic acid. The composition of these nutrients are influenced by many factors like cultivar/variety, soil, temperature, and sun exposure. These factors can lead to quantitative and qualitative changes in the carotenoid composition, modifying the vitamin A value of the foods. Carotenoids and vitamin C were determined, respectively, by HPLC and the official method of AOAC. Fresh cashew apples from the states of Piauí and São Paulo and products such as concentrated juices, pulps, nectars, ready-to-drink beverages, and concentrated juice with sugar were acquired for analysis. The major carotenoids found were β -carotene, and β -cryptoxanthin, followed by α -carotene and 9 + 13-*cis*- β -carotenes. Red cashew apples showed a higher concentration of carotenoids than the yellow type, especially those from the northeast region. For ascorbic acid, yellow cashew apple presented higher levels than the red one, but great region differences were not observed. Frozen pulps showed the highest concentrations of carotenoids, and concentrated juices presented the highest levels of vitamin C. Cashew apple and its products can be considered as good sources of vitamin C, but not as good sources of carotenoids, providing low vitamin A values to the diet.

INTRODUÇÃO GERAL

Os carotenóides são pigmentos naturais encontrados em fungos, bactérias, frutas, plantas, flores, sementes e raízes (Simpson, 1983), com coloração variando do amarelo ao vermelho. Em sua maioria, os carotenóides em alimentos são tetraterpenos constituídos de oito unidades isoprenóides com variações nos grupos terminais. São classificados em dois grandes grupos, as xantofilas e os carotenos. Enquanto que os carotenos são hidrocarbonetos, as xantofilas contêm oxigênio e desta forma são mais polares.

Uma das ações mais importantes de alguns carotenóides para o ser humano é a atividade de vitamina A. Esses carotenóides são conhecidos como carotenóides com atividade pró-vitáminica A e constituem a maior fonte de vitamina A da dieta. Fornecem em média 68%, mundialmente, e 82%, nos países desenvolvidos das necessidades diárias do indivíduo (Simpson, 1983).

A hipovitaminose A é um problema de saúde pública que persiste em vários países em desenvolvimento, incluindo algumas regiões do Brasil. Os estados nordestinos são os mais afetados por esta carência nutricional, apresentando casos até mais avançados, como as xeroses conjuntivais, as manchas de Bitot e as xeroses corneanas (Araújo *et al.*, 1986). Araújo *et al.* (1986) desenvolveram trabalhos na população do Vale do Jequitinhonha, Minas Gerais, e na amostra estudada verificaram a prevalência de 3 a 12,6% de xerose conjuntival em crianças pré-escolares e escolares. Cabe ressaltar que, a incidência de hipovitaminose A não é restrita a estas regiões (Desai *et al.*, 1980; Gonçalves-Carvalho *et al.*, 1995; Roncada *et al.*, 1981). Em termos de possibilidade de intervenção, a prevenção da deficiência de vitamina A possui alta prioridade devido a sua importância como

determinante de morbidade e mortalidade em crianças pequenas desnutridas (Araújo, 1986).

Além das funções de corante e pró-vitamina A dos carotenóides, em organismos fotossintéticos estes agem como pigmento acessório na absorção de luz, transferindo energia e protegendo contra a fotooxidação (Krinsky, 1994). Possuem papel de defesa contra radicais livres de elevada reatividade que provocam patologias como lesões inflamatórias, lesões induzidas por medicamentos, demência senil, arteriosclerose, isquemias e cânceres (Cerezal e Piñera, 1996), e outras ações como prevenção de doenças cardiovasculares e melhora do sistema imunológico. O consumo de alimentos ricos em carotenóides tem demonstrado a diminuição do risco de catarata, principalmente em idosos e a redução de casos de degeneração macular também associada à idade (Krinsky, 1994).

Tanto como os carotenóides, a vitamina C também tem papel essencial no organismo. Está envolvida em processos de hidroxilação, na biossíntese de corticóides e catecolaminas, participa da síntese do colágeno e da carnitina e apresenta ação na formação dos ossos, dentes e sangue (Mahan e Arlin, 1995). É importante antioxidante não somente para o organismo, mas também em alimentos e apresenta duas formas ativas, o ácido L-ascórbico e o derivado desidroascórbico.

A composição de carotenóides e vitamina C em frutas e vegetais varia de acordo com a variedade ou cultivar, grau de amadurecimento, época e local da colheita, e condições de cultivo e estocagem, dentre outros fatores.

Devido à estrutura dos carotenóides, estes são susceptíveis à isomerização, principalmente durante o processamento e armazenamento de alimentos. As consequências imediatas são a perda de cor e diminuição da atividade biológica.

Durante o processamento das frutas, a vitamina C é uma das vitaminas que mais facilmente se degrada caso cuidados como temperatura, luz, oxigênio e estocagem não sejam bem sucedidos. A vitamina C pode ser incluída entre os parâmetros de qualidade avaliados para frutas e produtos derivados.

Além da temperatura, outros fatores e constituintes dos sucos e frutas como pH, metais como cobre e ferro, oxigênio, aminoácidos e açúcares também demonstraram afetar a estabilidade do ácido ascórbico (Nagy, 1980). O simples processamento de vegetais pode contribuir para perdas significativas de vitamina C.

Uma das frutas de grande importância, principalmente no nordeste brasileiro, é o caju, que apresenta carotenóides com e sem atividade de vitamina A, bem como alto teor de vitamina C. Sua produção comercial aumentou muito recentemente e tem despertado a atenção do mercado exterior.

Devido à grande adstringência do caju, a população apresenta preferência pelo consumo de seus produtos comerciais como sucos concentrados, diluídos e polpas congeladas. Não existem estudos apresentados na literatura que forneçam dados sobre o consumo de sucos de caju pela população brasileira. Sabe-se apenas que no Nordeste, o consumo do pseudofruto *in natura* é expressivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, R.; ARAÚJO, M.; SIEIRO, R.; MACHADO, R.; LEITE, B. Diagnóstico de hipovitaminose A e anemia nutricional. Estudo realizado na população do Vale do Jequitinhonha, Minas Gerais. **Rev. Bras. Med.** 43, 225-228., 1986.
- CEREZAL, P.; PIÑERA, M. Carotenoides en las frutas citricas. Generalidades, obtencion a partir de desechos del processamiento y aplicaciones. **Alimentaria.** 19, 19-32., 1996.
- DESAI, I. D.; TAVARES, M. L.; DUTRA-de-OLIVEIRA, B. S.; DOUGLAS, A.; DUARTE, F. A. M.; DUTRA-de-OLIVEIRA, J. E. Food habits and nutritional status of agricultural migrant workers in Southern Brazil. **Am. J. Clin. Nutr.** 33, 702-714, 1980.
- GONÇALVES-CARVALHO, C.M.R.; AMAYA-FARFAN, J.; WILKE, B.C.; VENCOVSKY, R. Prevalência de hipovitaminose A em crianças da periferia do município de Campinas, São Paulo, Brasil. **Cad. Saúde Públ.** 11, 85-96, 1995.
- KRINSKY, N. I. The biological properties of carotenoids. **Pure Appl. Chem.** 66, 1003-1010. 1994.
- MAHAN, L. K.; ARLIN, M. T. Vitaminas. In: Krause: Alimentos, Nutrição e Dietoterapia. Editora Roca. São Paulo. p. 71-103. 1995.
- NAGY, S. Vitamin C content of citrus fruit and their products: A review. **J. Agric. Food Chem.** 28, 8-18, 1980.
- RONCADA, M. J.; WILSON, D.; MAZZILI, R. M.; GANDRA, Y. R. Hipovitaminose A em comunidades do Estado de São Paulo, Brasil. **Rev. Saúde Públ.** 15, 338-349., 1981.

SIMPSON, K. L. Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A . **Proc. Nutr. Soc.** 42, 7-17, 1983.

OBJETIVOS

- Avaliar a influência de diferentes variedades e localizações geográficas na composição de carotenóides e no teor de ácido ascórbico em caju *in natura*.
- Determinar a composição de carotenóides e concentração de ácido ascórbico em produtos processados de caju encontrados no mercado de Campinas, São Paulo.
- Calcular a atividade de vitamina A dos frutos e dos produtos de caju considerando os carotenóides que apresentam esta atividade e a separação dos isômeros *cis*.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

INFLUÊNCIA DE CULTIVAR/VARIEDADE E EFEITOS GEOGRÁFICOS NA COMPOSIÇÃO DE CAROTENÓIDES E DE VITAMINA C EM ALIMENTOS

(Em preparação para submissão ao Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e
Tecnologia de Alimentos)

RESUMO

Os carotenóides e o ácido ascórbico são nutrientes importantes na alimentação humana e estão presentes principalmente em frutas e vegetais. O conteúdo destes nutrientes, antes da colheita, sofre influência de vários fatores como cultivar/variedade e efeitos geográficos, como solo, temperatura e exposição solar. Estes podem influenciar não só qualitativamente a composição de carotenóides, mas também a concentração dos mesmos, variando desta forma os teores de vitamina A dos alimentos. Para ácido ascórbico, a exposição ao sol parece ter um efeito mais marcante nas variações de conteúdo total que a temperatura de cultivo. No entanto, poucos estudos estão disponíveis na literatura que avaliem estes fatores.

Palavras-chave: carotenóides, ácido ascórbico, cultivar, efeitos geográficos

SUMMARY

INFLUENCE OF CULTIVAR/VARIETY AND GEOGRAPHIC EFFECTS ON THE CAROTENOID AND VITAMIN C COMPOSITION IN FOOD. Carotenoids and ascorbic acid are important nutrients in the human feeding that are especially found in fruits and vegetables. Many factors such as cultivar and geographic effects such as soil, temperature and solar exposure can influence the content of these nutrients before harvesting. These factors can influence the carotenoid composition not only qualitatively, but also their concentration, changing the provitamin A contents of foods. For ascorbic acid, solar exposure seems to be more relevant than growing temperature. However, few studies are available in the literature that evaluates these factors.

Keywords: carotenoids, ascorbic acid, cultivar, geographic effects

1-INTRODUÇÃO

Os carotenóides, compostos presentes em frutas, vegetais, fungos, flores e raízes [62] são importantes na alimentação humana, pois desempenham diversas funções. Além de apresentarem atividade vitamínica A, também participam na prevenção de câncer, doenças cardiovasculares, catarata e degeneração macular [37] e promovem a melhora do sistema imunológico [37].

Geralmente as frutas apresentam menores valores de pró-vitamina A que vegetais e vegetais folhosos verdes, mas os carotenóides parecem ser mais biodisponíveis nas frutas [48; 52]. A aceitabilidade das frutas também é maior, fazendo com que seu consumo supere o de vegetais [38]. A *Figura 1* apresenta o conteúdo de pró-vitamina A de alguns alimentos fontes de carotenóides [21; 23; 34; 43; 53].

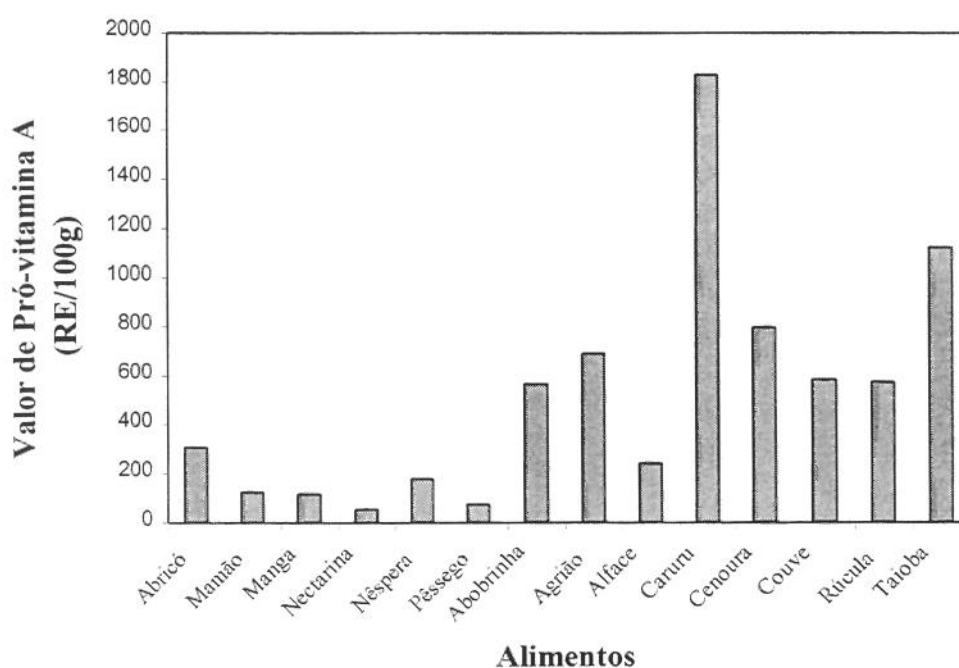


FIGURA 1. Comparação dos valores de vitamina A de alguns alimentos ricos em carotenóides.

Cerca de 70 carotenóides já foram identificados em alimentos, sendo que a distribuição em frutas é complexa e sujeita a diversas variações. O padrão de carotenóides é característico de cada espécie e variedade e até mesmo de cada estágio de maturação [26].

A composição de carotenóides varia de acordo com o cultivar, o grau de amadurecimento, a época e local de colheita e condições de cultivo e estocagem. Além disso, os carotenóides sofrem isomerização durante o processamento. Todos estes fatores dificultam a comparação do perfil quantitativo e qualitativo de carotenóides de frutas e vegetais *in natura* e de seus produtos processados. Outra dificuldade nestes estudos é realizar análises com frutas no mesmo estágio de maturação, já que a biossíntese de carotenóides é autônoma na maioria das frutas e continua mesmo após a colheita [26]. Recentemente, Rodriguez-Amaya [59] publicou uma revisão sobre as mudanças de carotenóides durante o processamento e estocagem de alimentos, entretanto não foi encontrada, na literatura, revisão sobre os efeitos geográficos e diferentes cultivares em alimentos.

Do mesmo modo, o teor de ácido ascórbico pode variar nos alimentos, dependendo de fatores como cultivar, práticas de cultivo, área de crescimento, tempo entre colheita e análise, estágio de maturação e condições climáticas.

O ácido ascórbico é um nutriente importante em frutas e vegetais. Além de sua principal função na prevenção do escorbuto, estudos mostram que a vitamina C inibe alguns tipos de desenvolvimento de cânceres *in vitro* [67], previne e/ou reage com compostos tóxicos incluindo nitrosaminas [13; 58] e aumenta a resposta imunológica [11]. A vitamina C também é necessária para a manutenção da integridade das paredes dos vasos sanguíneos, participa da síntese do colágeno, do metabolismo de alguns aminoácidos e da síntese e liberação de hormônios da glândula supra-renal [40].

Frutas tropicais são particularmente importantes pelo seu alto conteúdo de carotenóides e de vitamina C, sendo que uma grande parte da produção é consumida localmente e contribui substancialmente para a ingestão de vitamina A e de ácido ascórbico da população.

2-FRUTAS

2.1-Efeitos de cultivar/variedade

O estudo taxonômico proporciona a diferenciação dos cultivares de frutas. Mesmo que cultivares tenham o mesmo padrão de carotenóides, a presença ou ausência de um pigmento deve ser considerada significativa, já que a interação entre eles e sua localização podem proporcionar cores diferentes.

Existem poucos trabalhos que comparam mais de 4 cultivares, como o estudo de TOMES e colaboradores [63] realizado com 9 tipos de melancia cujas cores variaram do vermelho intenso ao rosa claro. Naquele estudo, o total de carotenóides variou de 20 a 62 $\mu\text{g/g}$, sendo o licopeno o pigmento principal em todas as variedades. CASAS & MALLENT [15] avaliaram a evolução da cor de pomelos Ruby Red e Thompson Pink durante o amadurecimento e observaram que, apesar de a cor ter diminuído em ambos em consequência da queda do conteúdo de licopeno, a cor dos pomelos Ruby Red foi sempre mais intensa devido ao maior conteúdo inicial de licopeno.

Para colocar em evidência estas diferenças quantitativas do conteúdo de cada carotenóide em alimentos, GROSS [25] e FARIN e colaboradores [20] estudaram cultivares de tangerina Clementina, Dancy e Michal. Observou-se diferenças quantitativas de carotenóides distintos que implicaram em grandes diferenças no conteúdo total dos

mesmos. O cultivar Dancy apresentou quatro vezes mais carotenóides que o Clementina e 1,5 vezes mais que o Michal. Diferenças qualitativas não foram encontradas.

Outros trabalhos não apresentaram também diferenças qualitativas expressivas, mas relevantes diferenças quantitativas entre os cultivares. CANO [14] verificou a presença dos principais carotenóides em 4 cultivares de kiwi e as principais diferenças observadas foram entre os níveis de concentração de cada carotenóide, com os teores de β -caroteno variando em até 13 vezes entre os cultivares (*Tabela 1*). GODOY & RODRIGUEZ-AMAYA [22] analisaram cinco cultivares de manga durante a mesma estação e também observaram composição qualitativa similar dos cultivares, mas importantes diferenças quantitativas. A manga do tipo Extreme apresentou maior conteúdo de β -caroteno, carotenóides totais, e de pró-vitamina A, e a Haden menores concentrações (*Tabela 1*).

A *Tabela 2* apresenta as diferenças entre os cultivares de manga estudados por MERCADANTE & RODRIGUEZ-AMAYA [45] e GODOY & RODRIGUEZ-AMAYA [22]. Quantitativamente, existiram diferenças entre os cultivares, o carotenóide majoritário foi diferente entre os dois estudos para o mesmo cultivar Tommy Atkins. No estudo de GODOY & RODRIGUEZ-AMAYA [22], a separação de carotenóides foi realizada em coluna aberta e, quando necessário, re-cromatografia em placa de sílica. Os autores [22] reconheceram que a metodologia empregada provavelmente induziu um rearranjo epóxido-furanóide, diminuindo o conteúdo de *trans*-violaxantina nas amostras analisadas. Desta forma, a diferença na composição qualitativa de carotenóides entre os dois estudos provavelmente ocorreu devido a diferentes metodologias utilizadas pelos autores, uma vez que MERCADANTE & RODRIGUEZ-AMAYA [45] empregaram cromatografia líquida de alta eficiência para a separação dos carotenóides.

TABELA 1. Teores de carotenóides em diferentes cultivares de kiwi e manga.

Cultivar	Procedência	β -caroteno ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Carotenóides totais ($\mu\text{g}/100\text{g}$)
Kiwi Hayward ^a	Espanha	36	100,7
Kiwi Abbot ^a	Espanha	65	132,9
Kiwi Bruno ^a	Espanha	41	104,5
Kiwi Monty ^a	Espanha	05	82
Manga Bourbon ^b	São Paulo	808	1430
Manga Haden ^b	São Paulo	661	1387
Manga Extreme ^b	São Paulo	2545	3045
Manga Golden ^b	São Paulo	1802	2398
Manga Tommy Atkins ^b	Mato Grosso do Sul	1311	1920

Dados retirados de ^aCano [14] e ^bGodoy & Rodriguez-Amaya [22]

TABELA 2. Carotenóides de diferentes cultivares de manga, caju e tomate

Cultivar	Procedência	Principal carotenóide	Vitamina A- RE/100g
Manga Keitt ^a	São Paulo	<i>trans</i> -violaxantina	112
Manga Keitt ^a	Bahia	<i>trans</i> -violaxantina	251
Manga Tommy Atkins ^a	São Paulo	<i>trans</i> -violaxantina	96
Manga Tommy Atkins ^b	Mato Grosso do Sul	<i>trans</i> -β-caroteno	224
Manga Bourbon ^b	São Paulo	<i>trans</i> -β-caroteno	138
Manga Haden ^b	São Paulo	<i>trans</i> -β-caroteno	115
Manga Extreme ^b	São Paulo	<i>trans</i> -β-caroteno	430
Manga Golden ^b	São Paulo	<i>trans</i> -β-caroteno	307
Caju Amarelo ^c	São Paulo	<i>trans</i> -β-caroteno	6,1
Caju Vermelho ^c	São Paulo	<i>trans</i> -β-caroteno	17,8
Caju Amarelo ^d	Piauí	<i>trans</i> -β-criptoxantina	16,4
Caju Vermelho ^d	Piauí	<i>trans</i> -β-caroteno	15,02
Tomate Amarelo ^e	Estados Unidos	neurosporeno	297
Tomate Vermelho ^e	Estados Unidos	licopeno	666

Dados retirados de ^aMercadante & Rodriguez-Amaya [45], ^bGodoy & Rodriguez-Amaya [22], ^cCecchi & Rodriguez-Amaya [17], ^dAssunção & Mercadante [6] e ^eJen [33].

Frutas como o tomate e o caju apresentam cultivares bem distintos que podem ser facilmente evidenciados pela diferença na coloração externa dos frutos. Ambos apresentam-se nas cores amarela e vermelha e despertaram interesse para trabalhos em carotenóides. CECCHI & RODRIGUEZ-AMAYA [17] estudaram amostras de caju amarelo e vermelho provenientes do estado de São Paulo e perceberam maior concentração de carotenóides no cultivar vermelho. Apesar de a cor vermelha intensa ser característica do licopeno em várias frutas, este cultivar não apresentou este carotenóide e o aumento da concentração total foi decorrente do aumento de β -caroteno e criptoxantina (*Tabela 2*). Da mesma forma, ASSUNÇÃO & MERCADANTE [6] observaram maior concentração de carotenóides em caju do tipo vermelho e também não encontraram a presença de licopeno. É importante ressaltar que no caju amarelo do nordeste, o carotenóide principal foi β -criptoxantina, enquanto que β -caroteno foi o majoritário nas outras amostras.

Em tomates, JEN [33] observou também maior concentração de carotenóides no cultivar vermelho, mas desta vez em decorrência da presença de licopeno. O cultivar amarelo apresentou grandes diferenças qualitativas em relação ao vermelho, com neurosporeno como carotenóide principal, além de não apresentar licopeno (*Tabela 2*).

As diferenças entre cultivares podem ser identificadas visualmente pela coloração, e também pela forma e tamanho dos frutos. KIMURA e colaboradores [34] compararam vários cultivares de papaia encontrados no Brasil que apresentavam variações de cor, forma e tamanho. Os quatro cultivares apresentaram diferenças qualitativas e quantitativas na composição de carotenóides. Os cultivares mais alaranjados apresentaram aproximadamente 62% de β -criptoxantina como principal carotenóide, enquanto que os

vermelhos apresentaram entre 55 a 65% de licopeno. O conteúdo total de carotenóides variou até 5 vezes entre o de menor e o de maior concentração.

Diferenças qualitativas e quantitativas tão expressivas nem sempre são encontradas, mas uma variação na proporção de cada carotenóide no conteúdo total pode determinar grandes diferenças de valor de vitamina A.

KON & SHIMBA [36] estudaram diferenças de cultivar em frutas loquat, tanto na casca como na polpa. Verificaram que, em ambas, os dois cultivares apresentaram diferenças significativas quanto ao conteúdo de carotenóides totais, variando de 5,79 a 12,5 mg/100g na casca e de 0,24 a 3,85 mg/100g na polpa. A casca e a polpa do cultivar Toi, apresentaram menores concentrações de carotenóides totais e proporcionalmente menores concentrações de β -caroteno do que o cultivar Tanaka. Existiram algumas diferenças qualitativas em carotenóides minoritários que não influenciaram nos valores de vitamina A dos dois cultivares. RAZUNGLES e colaboradores [54] também observaram diferenças de carotenóides em cultivares de uva, estudando a diferença na casca e na polpa. A variedade Sirah apresentou maiores concentrações de carotenóides em todos os estádios de maturação quando comparada aos cultivares Grenache e Carignane. Da mesma forma que loquats, as cascas também apresentaram maiores concentrações do que as polpas para todos os cultivares.

Diferenças quantitativas de vitamina C entre cultivares de frutas também foram relatadas por vários autores. RIZZOLO e colaboradores [57] analisaram o conteúdo de vitamina C em dois cultivares de cereja. A variedade Vitória apresentou 3 vezes mais ácido ascórbico do que a variedade Bargioni, ambas cultivadas nas mesmas condições de clima e solo.

MARCHESINI & BRUGNATELLI [41] encontraram diferenças significativas nos teores de ácido ascórbico em 4 cultivares de tomate da Itália. Dois cultivares com teores similares apresentaram valores 1,3 vezes inferiores quando comparados aos outros 2 analisados. Diferenças mais expressivas foram encontradas entre 4 cultivares de kiwi estudados por SELMAN [61], sendo de até 6 vezes entre o cultivar de menor concentração, Hayward, e o de maior concentração, Bruno.

BAQAR [10] estudou dois cultivares de laranja e dois de goiaba originários de Papua New Guinean. A laranja variedade Doce apresentou 3 vezes mais vitamina C do que a Azeda e, para goiabas Vermelhas e Brancas, os teores foram de 52 a 68 mg/100g, respectivamente.

MUDAMBI & RAJAGOPAL [46] estudaram dois cultivares de caju, Amarelo e Vermelho, que mostraram concentrações de 183 a 229 mg/100g, respectivamente. A diferença entre os dois cultivares foi de 1,2 vezes e ambos eram provenientes da mesma região na Nigéria. ASSUNÇÃO & MERCADANTE [6] também avaliaram caju das duas variedades mencionadas, mas encontraram teores inferiores de vitamina C tanto para cajus da região sudeste como da região nordeste. A diferença entre os cultivares da região nordeste foi de 1,1 vez e da região sudeste, 1,03 vezes.

WILLS [64] determinou ácido ascórbico em banana e melão cultivados na Austrália. O teor de ácido ascórbico variou de 6 a 69 mg/100g nos seis cultivares de melão, sendo o Hairy o de maior concentração e o Água o de menor concentração. No caso de bananas, os teores de ácido ascórbico dos dois cultivares, Açúcar e Cavendish, foram similares ou não apresentaram diferenças.

Da mesma forma que WILLS [64] não encontrou diferenças entre bananas, BAL e colaboradores [6] também não encontraram diferenças nos teores de ácido ascórbico entre

dois cultivares de pêra, *Pyrus pyrifolia* e *Pyrus communis*, cultivados no mesmo local e utilizando os mesmos métodos de cultivo. Os autores também verificaram que não houve diferenças nos conteúdos de vitamina C entre diferentes partes das mesmas frutas.

WILLS e colaboradores [66] avaliaram os teores de vitamina C de cinco cultivares de uva da Austrália e não verificaram diferenças entre eles, mesmo realizando as análises durante três anos consecutivos no estágio maduro destas frutas. Diferentemente de BAQAR (1980) [10], BULK e colaboradores [12] não verificaram diferenças de vitamina C entre quatro cultivares de goiabas do Sudão. As concentrações variaram de 88,2 a 113,3 mg/100g quando as frutas estavam completamente maduras.

2.2-Efeitos geográficos

Outros fatores já mencionados influenciam as diferenças entre concentrações de carotenóides em frutas. Primeiramente, as diferenças entre cultivares são mais esperadas, já que muitas frutas mudam sua aparência completamente. Diferenças como temperatura, solo e condições geográficas nem sempre são relatadas nos estudos comparativos.

2.2.1-Solo

LESTER & EISCHEN [39] demonstraram diferenças nos teores de β -caroteno em variedades de melão cultivadas em solos diferentes. Inicialmente, foram estudadas diferenças de dois cultivares em um mesmo solo. O cultivar Cruiser apresentou menor conteúdo β -caroteno que o cultivar Primo. Quando comparados em solos diferentes, os dois cultivares apresentaram valores menores de β -caroteno em terreno arenoso do que em terreno argiloso, sendo o último mais adequado para o plantio desta fruta.

GOODALE e colaboradores [24] compararam o conteúdo de ácido ascórbico de laranjas Navel de quatro localidades diferentes do estado da Califórnia, Estados Unidos (EUA). Foi verificado que o maior conteúdo foi encontrado na região costeira de Limoneira com 1,5 vezes mais vitamina C que a região interior de Lindcove. A diferença na composição de solo destas regiões pode ter influenciado nestas diferenças de conteúdo, apesar de NAGY [47], em uma revisão sobre o conteúdo de vitamina C em citrus, ter demonstrado que composição específica do solo não tem influência no teor de vitamina C. O solo deve apenas conter os nutrientes essenciais: água suficiente e pH entre 5,0 e 7,5.

2.2.1-Clima

Diferenças geográficas, especialmente relacionadas ao clima, são mais discutidas na literatura. No Brasil, os trabalhos, normalmente, comparam frutas de estados do sudeste com frutas do nordeste. A temperatura e a luminosidade das duas regiões são bem distintas e podem levar a diferenças na composição de carotenóides.

Em estudos com laranjas valencianas, verificou-se que frutas expostas durante 2 meses à temperatura de 20°C e noturnas de 5°C adquiriram maior concentração de carotenóides e retiveram menos clorofila do que frutas mantidas a 30°C e 10°C, respectivamente [18]. Foi sugerido que altas temperaturas podem interferir na coloração uniforme dos frutos. Além disso, a temperaturas mais baixas, as frutas apresentaram mais xantofilas [68].

Apesar de estes estudos mostrarem que baixas temperaturas levaram à maior concentração de carotenóides, Cavalcante & Rodriguez-Amaya [17] mostraram que acerolas cultivadas em Pernambuco, no Ceará e em São Paulo apresentaram grandes diferenças quanto ao conteúdo de carotenóides (*Tabela 3*). A acerola proveniente de

Pernambuco apresentou seis vezes mais carotenóides do que a de São Paulo, onde o clima é mais ameno, com temperaturas mais baixas. Apesar de apresentar clima semelhante a Pernambuco, as frutas do Ceará apresentaram valores menores de carotenóides do que as frutas de Pernambuco, provavelmente em decorrência de outros fatores como solo e estágio de maturação.

Dois outros estudos [34; 45] também demonstraram maiores quantidades de carotenóides em frutas cultivadas no nordeste brasileiro. Cabe ressaltar que esta diferença foi proporcionada especialmente pelo aumento de β -caroteno em manga e papaia (*Tabela 3*). Mudanças no teor de β -caroteno podem ser esperadas, uma vez que temperatura baixa não é um fator determinante de sua síntese e a luz solar intensa do nordeste pode estimular sua formação [26].

O mesmo comportamento foi observado em goiabas cultivadas no nordeste que apresentaram maiores concentrações de β -caroteno do que as goiabas de São Paulo [49] (*Tabela 3*). No entanto, não ocorreu aumento nos teores de licopeno e até mesmo valores inferiores aos da região sudeste foram encontrados nas frutas do nordeste. Desta forma, o conteúdo total de carotenóides nas duas regiões foi semelhante, mas o valor de vitamina A das goiabas de Pernambuco e do Ceará foi superior.

Apenas o estudo de CECCHI & RODRIGUEZ-AMAYA [17] não demonstrou alterações do conteúdo total de carotenóides e de β -caroteno, tanto para caju do tipo amarelo como para o do tipo vermelho que apresentaram conteúdos similares quando comparados os estados do Ceará, Pará e São Paulo (*Tabela 3*).

TABELA 3. Composição de carotenóides de frutas de diferentes regiões brasileiras.

Frutas	Procedência	β -caroteno ($\mu\text{g/g}$)	Carotenóides totais ($\mu\text{g/g}$)
Acerola ^a	São Paulo	4,0	4,5
Acerola ^a	Pernambuco	25,8	30,5
Acerola ^a	Ceará	21,5	23,5
Caju vermelho ^b	Pará	1,8	3,6
Caju vermelho ^b	São Paulo	1,6	3,1
Goiaba ^c	Pernambuco	11,9	70,0
Goiaba ^c	Ceará	6,6	62,0
Goiaba ^c	São Paulo	3,7	62,1
Manga ^d	Bahia	15,1	55,0
Manga ^d	São Paulo	6,7	38,0
Papaia ^e	Bahia	6,1	47,8
Papaia ^e	São Paulo	1,4	33,0

Dados retirados de ^aCavalcante & Rodriguez-Amaya [16], ^bCecchi & Rodriguez-Amaya [17], ^cPadula & Rodriguez-Amaya [49], ^dMercadante & Rodriguez-Amaya [45] e ^eKimura *et.al* [34]

Os estudos relacionados a carotenóides e condições climáticas ainda não são conclusivos para a comparação de frutos de diferentes regiões, mas de acordo com RODRIGUEZ-AMAYA [59], o clima tropical, presente em muitos países incluindo o Brasil, amplia a biossíntese de carotenóides, aumentando sua concentração durante o amadurecimento das frutas. Desta forma, frutas brasileiras devem apresentar maior concentração de carotenóides do que frutas de clima temperado.

Em relação à vitamina C, não foram encontrados trabalhos comparando diferentes regiões brasileiras. MUDAMBI & RAJAGOPAL [46] relataram que temperaturas tropicais podem ser as responsáveis pelo menor teor de vitamina C de laranjas Nigerianas. REUTHER [56] mostrou que a fruta Frost Satsuma continha mais vitamina C quando cultivada a temperaturas baixas, 20 a 22°C durante o dia, e 11 a 13°C durante a noite, que temperaturas quentes de 30 a 35°C durante o dia e 20 a 25°C à noite.

Apesar de estes estudos verificarem que baixas temperaturas são mais favoráveis para o aumento de vitamina C nas frutas, as frutas tropicais, normalmente, apresentam maior teor de vitamina C do que frutas temperadas. Este maior conteúdo ocorre em função da exposição solar intensa das frutas [32]. NAGY [47] relatou que, embora a luz não seja essencial para a síntese de vitamina C, a exposição aos raios solares durante o crescimento influencia positivamente no conteúdo de vitamina C formado. Este fato foi confirmado por ISHERWOOD & MAPSON [31] que mostraram que a fotossíntese deve estar em progresso para fornecer hexoses para a síntese de vitamina C. Normalmente, frutas que se localizam no interior da copa das árvores têm menores teores de vitamina C do que as de fora, expostas à luz solar direta. Além disso, as enzimas responsáveis pela biossíntese deste nutriente provavelmente possuem uma temperatura ótima similar à alcançada dentro da fruta quando exposta prolongadamente à luz solar.

MARCHESINI & BRUGNATELLI [41] estudaram tomates no verão e no inverno e demonstraram que, no verão, o conteúdo de vitamina C foi o dobro quando comparado ao conteúdo durante o inverno. HAMNER e colaboradores [27] estudaram o efeito solar no conteúdo de ácido ascórbico em tomates antes da colheita e demonstraram aumento de 3% deste conteúdo quando os tomates foram transferidos da sombra para o sol.

3-VEGETAIS

Da mesma forma que as frutas, os vegetais e raízes também parecem alterar sua composição de carotenóides e vitamina C quando mudanças de cultivar, temperatura e solo ocorrem, embora não se encontrem também muitos trabalhos na literatura.

3.1-Efeitos do Cultivar

ARIMA & RODRIGUEZ-AMAYA [5] estudaram diferentes cultivares de abóbora comercializados no Brasil. Verificaram a presença de até 15 carotenóides, sendo a composição qualitativa entre os quatro cultivares bem distintas. Quantitativamente, o cultivar Menina verde apresentou maior conteúdo total de carotenóides e de β -caroteno (*Tabela 4*). É interessante ressaltar que, em dois cultivares, o carotenóide predominante foi o β -caroteno, e, em outros dois, a luteína. Esta diferença proporcionou valores de vitamina A bem distintos entre os cultivares (*Tabela 4*). É importante salientar que o cultivar *C. maxima*, que apresenta cor alaranjada, mostrou conteúdo de β -caroteno inferior ao cultivar *C. moschata* que é amarelado.

HIDAKA e colaboradores [30] também analisaram abóbora de dois cultivares produzidos no Japão. Como mostra a *Tabela 4*, apesar de a luteína ter sido o carotenóide principal nos dois cultivares, o seu conteúdo foi bem diferente e conseqüentemente o teor de carotenóides também.

É interessante ressaltar que o cultivar *C. moschata* apresentou quase o dobro de β -caroteno do que o cultivar *maxima* quando provenientes do Brasil e, praticamente, os mesmos teores nos mesmos cultivares cultivados no Japão. As diferenças de até 2 a 4 vezes nos teores de β -caroteno entre estes dois estudos indicam que outros fatores, tais como solo e temperatura, têm uma influência marcante nos teores de carotenóides (*Tabela 4*).

TABELA 4. Teores de carotenóides e pró-vitamina A de abóboras de diferentes cultivares.

Cultivar	Procedência	β -caroteno ($\mu\text{g/g}$)	Luteína ($\mu\text{g/g}$)	Pró-vitamina A (RE/100G)
<i>C. pepo</i> ^a	Campinas	1,4	4,6	25,8
<i>C. maxima</i> ^a	Campinas	16,6	10,2	287,5
<i>C. moschata</i> ^a	Campinas	39,3	3,3	862,4
<i>C. maxima</i> ^b	Japão	5,3	14,7	92,9
<i>C. moschata</i> ^b	Japão	5,1	9,2	97,2

Dados retirados de ^aArima & Rodriguez-Amaya [5], ^bHidaka & colaboradores [30].

PENTEADO & ALMEIDA [50] realizaram estudo com cinco cultivares de mandioca do estado de São Paulo, avaliando apenas a concentração de 3 carotenóides e observaram diferenças de até 5 vezes no valor de vitamina A entre os cultivares.

ALMEIDA-MURADIAN e colaboradores [1] estudaram 6 cultivares de batata doce quanto ao conteúdo total de carotenóides e observaram grandes diferenças entre estes cultivares. O cultivar Centennial apresentou 100 vezes mais carotenóides que o cultivar de menor concentração, IAC-2-71. No mesmo ano, ALMEIDA-MURADIAN & PENTEADO [2] compararam o conteúdo de carotenóides e valores de vitamina A em 10 cultivares de batata doce e também verificaram diferenças expressivas entre os cultivares. Neste estudo, o cultivar Acadian apresentou maiores concentrações de carotenóides seguido do cultivar Centennial. A diferença nos valores de vitamina A variou de 1 RE/100g a 3.703 RE/100g, mostrando a importância na diferenciação dos cultivares nos estudos.

HEINONEN [29] pesquisou diferenças na composição de carotenóides em 19 cultivares de cenoura na Finlândia. A variação do conteúdo de pró-vitamina A foi de até 2 vezes nos cultivares estudados. ALMEIDA-MURADIAN e colaboradores [3] também avaliaram o conteúdo de pró-vitamina A em dois cultivares de cenoura, Brasília e Beta-3. O estudo foi desenvolvido com folhas e raízes, havendo maior diferença entre as raízes de cenoura. O cultivar Brasília apresentou as maiores concentrações de α e β -caroteno, sendo as diferenças de 1,8 e 1,6 vezes, respectivamente.

Dois outros trabalhos [4; 42] mostraram diferenças de carotenóides em pimentas. No estudo de Mejia e colaboradores [42], cinco cultivares de pimenta mexicana foram analisados, e havia diferenças, não só quantitativas, como também qualitativas. A variação do conteúdo de pró-vitamina A foi de até 50 vezes entre os cultivares. Já ALMELA e colaboradores [4] encontraram variação de até 6 vezes entre os 7 cultivares de pimenta vermelha para páprica. Esta maior diferença no valor de vitamina A entre os cultivares foi reportada no estudo de MEJIA e colaboradores [42], pois nos cultivares relatados por ALMELA e colaboradores [4], a principal variação foi no conteúdo de capsantina e seus epóxidos que não apresentam atividade de vitamina A.

RIZZOLO e colaboradores [57] também estudaram seis cultivares de pimenta na Itália, mas avaliaram apenas o conteúdo de vitamina C. Os teores encontrados variaram de 39,4 mg/100g a 300,1 mg/100g, aproximadamente 7,5 vezes de diferença. A pimenta vermelha apresentou a menor concentração dentre os cultivares. WILLS [64] também estudou quatro cultivares de pimenta cultivados na Austrália e verificou apenas 2,7 vezes de diferença nos conteúdos de ácido ascórbico entre eles. Apenas o cultivar vermelho foi

avaliado nestes 2 estudos, apresentando concentrações diferentes que podem ser explicadas pela diferença de solo e clima das diferentes regiões.

WILLS [64] estudou a concentração de vitamina C em vegetais australianos de diferentes cultivares. Para alcachofra, o cultivar Globe apresentou o dobro de vitamina C que o Jerusalém. No caso de feijão, foram analisados sete cultivares, sendo a variação de 12 a 41 mg/100g de ácido ascórbico. O feijão Broad apresentou a maior concentração de vitamina C. Este mesmo autor [65] quantificou ácido ascórbico em ervilha, abóbora e abobrinha, encontrando 1,4 vezes mais vitamina C na ervilha Snow do que na Verde, 3 vezes mais vitamina C na abóbora Queensland que na Golden e Butternut e 3 vezes mais em abobrinha Golden que em abobrinha Branca e Blackjack.

REDDY & SISTRUNK [55] estudaram a concentração de ácido ascórbico em diferentes cultivares de batata doce (Centennial, Goldrush, Georgia Jet e Jasper). A variação encontrada foi de 11,9 a 24,3 mg/100g. A diferença foi de 2 vezes entre o cultivar Georgia Jet, de menor concentração, e o cultivar Centennial, de maior concentração. Todos os cultivares foram adquiridos de uma estação experimental do Arkansas, EUA, onde o solo e o clima eram iguais para o cultivo.

AUGUSTIN [7] estudou diferentes cultivares de batata inglesa e também encontrou variações entre eles. As concentrações variaram de 77,7 a 144,9 mg/100g, sendo uma diferença de 2 vezes como a encontrada para a batata doce mencionada acima.

3.2-Efeitos geográficos

3.2.1-Solo

No mesmo trabalho de AUGUSTIN [7] foram verificadas diferenças na composição de cultivares de batata inglesa em 3 locais diferentes no sul do Estado de Idaho, EUA.

Tomando-se o mesmo cultivar para a análise dos locais, a concentração de vitamina C variou de 102,8 a 156,8 mg/100g. O cultivar Hi-Plains variou de 137 a 179,2 mg/100g nas 3 localidades. Cabe ressaltar que os maiores teores para os dois cultivares foram encontrados na região denominada Parma, onde provavelmente algum nutriente encontrado no solo pode ter proporcionado esta variação, que não foi identificado pelo autor.

FABOYA [19] avaliou vegetal folhoso de três diferentes fazendas localizadas na Nigéria, comparando o solo destes locais. O conteúdo de ácido ascórbico variou bastante entre as fazendas, mas pequenas variações foram vistas entre diferentes plantações de uma mesma fazenda. O autor não relata que tipos de solo são encontrados nas fazendas, dificultando a análise dos dados. No entanto, demonstra que a fazenda da Faculdade de Agricultura utiliza fertilizantes que podem influenciar positivamente, 1,5 vezes, na concentração de vitamina C em vegetais. AVDONIN e colaboradores [8] demonstraram que a aplicação de nitrogênio, potássio e fósforo ao solo aumenta o conteúdo de vitamina C em vegetais.

KLEIN & PERRY [35] verificaram diferenças de ácido ascórbico em alguns vegetais provenientes de diferentes regiões dos EUA (Califórnia, Flórida, Michigan, Texas e Washington). Para cenoura, diferenças significativas foram encontradas (5 a 11 mg/100g), sendo a maior concentração no estado da Califórnia. O autor não relata se todas as amostras avaliadas são de um mesmo cultivar, dificultando a análise dos resultados. Para aipo também ocorreram diferenças significativas, sendo de 1,4 vezes entre os estados.

3.2.2-Clima

HEINONEN [29] comparou os valores de carotenóides em cenoura, com os valores obtidos por ela e outros colaboradores no trabalho realizado no ano de 1989 [28]. Como na

pesquisa de 1990 [29] o verão foi mais quente que o normal, o conteúdo de carotenóides mostrou-se mais elevado. Desta forma, foi possível perceber que a alta temperatura influencia positivamente o conteúdo de carotenóides de cenouras, assim como o descrito para as frutas.

MERCADANTE & RODRIGUEZ-AMAYA [44] avaliaram a composição de carotenóides de dois cultivares de couve (Manteiga e Tronchuda) colhidos no inverno e no verão. Quantitativamente, não houve diferença entre os dois cultivares. No entanto, os cultivares mostraram teores significativamente menores de carotenóides no verão do que no inverno. HEINONEN e colaboradores [28] também relataram menores concentrações de β -caroteno e luteína, no verão, em alface e tomate.

Diferentemente das frutas, maior intensidade luminosa e/ou temperatura implicou em uma diminuição do conteúdo total de carotenóides de vegetais folhosos. Os carotenóides têm, provavelmente, o seu conteúdo reduzido porque protegem a clorofila, evitando a formação de radicais livres e oxigênio singlete.

PENTEADO e colaboradores [51] também verificaram menores concentrações de carotenóides em folhas de hortaliças durante o mês de dezembro, quando o índice pluviométrico é menor e as temperaturas são mais elevadas. Em Cariru, a diferença de concentração entre os meses de dezembro e maio foi de 2,5 vezes, e para espinafre indiano de 2 vezes.

KLEIN & PERRY [35] verificaram não somente diferenças de localidade já mencionadas, como também diferenças entre estações do ano nos teores de vitamina C. A concentração de ácido ascórbico em cenoura foi maior nos meses de abril e maio do que nos meses de novembro e dezembro. O mesmo ocorreu para o aipo. É importante ressaltar

que, nestes meses, em que a concentração foi maior, inicia-se a primavera nos EUA, aumentando as temperaturas e a incidência solar nas plantações.

ROSENFELD [60] verificou concentrações de vitamina C em 7 vegetais cultivados em 5 diferentes temperaturas, 12, 15, 18, 21 e 24°C. Todos foram expostos à mesma intensidade de luz solar e ao mesmo teor de umidade. Para nabo, cebolinha, salsa, espinafre, feijão e agrião, a maior concentração de vitamina C foi encontrada a 12°C, não havendo o mesmo consenso para a temperatura de menor concentração. Apenas a chicória apresentou concentrações similares à 12°C e 24°C, sendo nestas os maiores teores de vitamina C.

4-CONSIDERAÇÕES FINAIS

Temperaturas mais altas e luz solar de maior intensidade parecem influenciar positivamente o conteúdo de β -caroteno dos cultivares de frutas, apesar de o contrário ser relatado como favorecedor da carotenogênese. No entanto, em folhas verdes, os poucos estudos existentes indicam que a alta temperatura e incidência solar proporcionam uma diminuição nos teores de carotenóides. Para a vitamina C, parece ser consenso que a luz solar influencia mais do que a temperatura durante o cultivo de frutas e vegetais e, diferentemente dos estudos encontrados para carotenóides, temperaturas baixas são mais favoráveis, tanto para frutas como para vegetais.

Com relação aos cultivares, a variação é mais evidente, tanto nos teores de carotenóides como nos de ácido ascórbico.

Devido a estas diferenças encontradas nos estudos, é extremamente relevante que estes fatores sejam considerados na utilização dos dados para a construção de Tabelas de

Composição de Alimentos, bem como na recomendação para a prevenção de hipovitaminose A e outras doenças relacionadas às funções dos carotenóides e vitamina C.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; PENTEADO, M. V. C.; FERREIRA, V. L. P. Relationship between carotenoid content and Hunter colour parameters of Brazilian sweet potato (*Ipomoea batatas* LAM.). **Rev. Española de Cien. Tecnol. Alim.** v. 32, p. 611-619, 1992.
- [2]ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; PENTEADO, M. V. C. Carotenoids and provitamin A value of some Brazilian sweet potato cultivars (*Ipomoea batatas* LAM.). **Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo.** v. 28, p. 145-154, 1992.
- [3]ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; POPP, U.; FARIAS, M. P. Provitamin A activity of Brazilian carrots: leaves and roots, raw and cooked and their chemical composition. **Ciênc. Tecnol. Alim.** v. 17, p. 120-124, 1997.
- [4]ALMELA, L.; LÓPEZ-ROCA, J. M.; CANDELA, M. E.; ALCÁZAR, M. D. Carotenoid composition of new cultivars of red pepper for paprika. **J. Agric. Food Chem.** v. 39, p. 1606-1609, 1991
- [5]ARIMA, H. K.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of commercial Brazilian squashes and pumpkins. **J. Micronutr. Anal.** v. 3 , p. 177-191, 1988.
- [6]ASSUNÇÃO, R. B.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoids and ascorbic acid from cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) – cultivar and geographic effects. **J. Agric. Food Chem.** 2000. (em preparação).

- [7]AUGUSTIN, J. Variations in the nutritional composition of fresh potatoes. **J. Food Sci.** v. 40, p. 1295-1299, 1975.
- [8] AVDONIN, N. S.; VENDILO, G. G.; MILOVIDONA, E. P. The effect of soil properties and fertilizers on field and quality of some vegetables. **Fiziol. Obosnovarie.** p. 219-224, 1964.
- [9]BAL, J. S.; SINGH, S.; SANDHU, S. S. Quantitative variations in some metabolites in the different parts of two varieties of pear fruits. **J. Food Sci. Technol.** v.24, p.144-145. 1987.
- [10]BAQAR, M. R. Technical note: vitamin C content of some Papua New Guinean fruits. **J. Food Technol.** v. 15, p. 459-461, 1980.
- [11]BENDICH, A. Vitamin C and immune responses. **Food Technol.** v. 41, p. 112-114, 1987.
- [12]BULK, R. E. EL.; BABIKER, EL F. E.; TINAY, A. H. EL. Changes in chemical composition of guava fruits during development and ripening. **Food Chem.** v. 59, p. 395-399, 1997.
- [13]CALABRESE, E. J. Nutrition and Environmental Health: Influence of nutritional status on pollutant toxicity and carcinogenicity. In: The Vitamines. v.1. John Wiles & Son. New York. 1980. p.50-100.
- [14]CANO, M.P. HPLC separation of chlorophyll and carotenoid pigments of four kiwi fruit cultivars. **J. Agric. Food Chem.** v. 39, p. 1786-1791, 1991
- [15]CASAS, A.; MALLENT, D. El color de los frutos cítricos. I. Generalidades. II. Factores que influyen en el color. Influencia de la especie, dela variedad y de la temperatura. **Rev. Agroquim. Tecnol. Alim.** v. 28, p. 184-202, 1988.

- [16]CAVALCANTE, M. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of the tropical fruits *Eugenia uniflora* and *Malpighia glabra*. **Food Sci. and Human Nutr.** p. 643-650. 1992.
- [17]CECCHI, H. M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of fresh and pasteurized cashew-apple (*Anacardium occidentale* L.). **J. Food Sci.** v. 46, p. 147-149, 1981.
- [18]ERICKSON, I. C. Color development in Valencia oranges. **Proc. Am. Soc. Hortic. Sci.** v. 75, p. 257-261, 1960.
- [19]FABOYA, O. O. P. The effect of pre-process handling conditions on the ascorbic acid content of green leafy vegetables. **Food Chem.** v. 38, p. 297-303, 1990.
- [20]FARIN, D.; IKAN, R.; GROSS, J. The carotenoids in the juice and flavedo of mandarin hybrid (*C. reticulata*) Co. Michal during ripening. **Phytochem.** v. 22, p. 403-408, 1983.
- [21]GODOY, H.T. Estudo de carotenóides e pró-vitamina A em alimentos. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia de A, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). 1993.
- [22]GODOY, H.T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenoid composition of commercial mangoes from Brazil. **Lebensm.-Wiss. U.-Technol.** v. 22, p. 100-103, 1989.
- [23]GODOY, H.T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Composição de carotenóides em nectarina brasileira. **Rev. Inst. Adolfo Lutz.** v. 57, p. 73-79, 1998.
- [24]GOODALE, J. H.; SUMMERS, L. L.; REUTHER, W. Climate effects on navel oranges. **California Agric.** p. 8-11, 1972.
- [25]GROSS, J. Pigment changes in the flavedo of Dancy tangerines (*C. reticulata*) during ripening. **Z. Pflanzenphysiol.** v. 103, p. 451-457, 1981.

- [26]GROSS, J. Carotenoids. In: Pigments in Fruits. Academic Press, Londres. 1987, p. 87-182.
- [27]HAMNER, K. C.; BERNSTEIN, L.; MAYNARD, L. A. Effect Of light intensity, day lenght, temperature and other environmental factors on the ascorbic acid content of tomatoes. **J. Nutr.** v. 29, p. 85-97, 1945.
- [28]HEINONEN, M. I.; OLLILAINEN, V.; LINKOLA, E. K.; VARO, P. T.; KOIVISTOINEN, P. E. Carotenoids in Finnish foods: vegetables, fruits, and berries. **J. Agric. Food Chem.** v. 37, p. 655-659, 1989.
- [29]HEINONEN, M. I. Carotenoids and provitamin A activity of carrot (*Daucus carota* L.) cultivars. **J. Agric. Food Chem.** v. 38, p. 609-612, 1990.
- [30]HIDAKA, T.; ANNO, T.; NAKATSU, S. The composition and vitamin A value of the carotenoids of pumpkins of different colors. **J. Food Biochem.** v. 11, p. 59-68, 1987.
- [31]ISHERWOOD, F. A.; MAPSON, K. W. Vitamin C. **Annu. Rev. Plant Physiol.** v. 13, p. 329, 1962.
- [32]ISLAM, M. N.; COLON, T.; VARGAS, T. Effect of prolonged solar exposure on the vitamin C contents of tropical fruits. **Food Chem.** v. 48, p. 75-78, 1993.
- [33]JEN, J.J. Carotenoids of yellow and red lutescent tomatoes. **J. Agric. Food Chem.** v. 22, p. 908-910, 1974.
- [34]KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; YOKOYAMA, S. M. Cultivar differences and geographic effects on the carotenoid composition and vitamin A value of papaya. **Lebensm.-Wiss. U.-Technol.** v. 24, p. 415-418, 1991.
- [35]KLEIN, B. P.; PERRY, A. K. Ascorbic acid and vitamin A activity in selected vegetables from different geographical areas of the United States. **J. Food Sci.** v. 47, p. 941-945, 1982.

- [36]KON, M.; SHIMBA, R. Cultivar difference of carotenoids in loquat fruits. **J. Jap. Soc. Food Sci.** v. 35, p. 423-429, 1988.
- [37]KRINSKY, N. I. The biological properties of carotenoids. **Pure Appl. Chem.** v. 66, p. 1003-1010, 1994.
- [38]IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **2000.** (<http://www.ibge.gov.br>).
- [39]LESTER, G. E.; EISCHEN, F. Beta-carotene content of postharvest orange-fleshed muskmelon fruit: effect of cultivar, growing location and fruit size. **Plant Foods Human Nutr.** v. 49, p. 191-197, 1996.
- [40]MAHAN, L. K.; ARLIN, M. T. Vitaminas. In: **Krause: Alimentos, Nutrição e Dietoterapia.** Roca, São Paulo. p. 71-103, 1995.
- [41]MARCHESINI, A.; BRUGNATELLI, F. Evaluation of the freshness of tomatoes (*Lycopersicon esculenta*) by vitamin C determination using a differential pH technique. **Industria Conserve.** v. 67, p. 430-433, 1992.
- [42]MEJIA, L. A.; HUDSON, E.; GONZALEZ DE MEJIA, E.; VAZQUEZ, F. Carotenoid content and vitamin A activity of some common cultivars of Mexican peppers (*Capsicum annuum*) as determined by HPLC. **J. Food Sci.** v. 53, p. 1448-1451, 1988.
- [43]MERCADANTE, A. Z.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of some native Brazilian green leafy vegetables. **Int. J. Food Sci. Technol.** v. 25, p. 213-219, 1990.
- [44]MERCADANTE, A. Z.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of a leafy vegetable in relation to some agricultural variables. **J. Agric. Food Chem.** v. 39, p. 1094-1097, 1991.

- [45]MERCADANTE, A. Z.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Effects of ripening, cultivar differences, and processing on the carotenoid composition of mango. **J. Agric. Food Chem.** v. 46, p. 128-130, 1998.
- [46]MUDAMBI, S. R.; RAJAGOPAL, M. V. Technical note: vitamin C content of some fruits grown in Nigeria. **J. Food Technol.** v. 12, p. 189-191, 1977.
- [47]NAGY, S. Vitamin C contents of citrus fruit and their products: A review. **J. Agric. Food Chem.** v. 28, p. 8-18, 1980.
- [48]OLSON, J. A. The bioavailability of dietary carotenoids. **XVII ACG IV Meeting**, Gatemala. 1996.
- [49]PADULA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Characterization of the carotenoids and assessment of the vitamin A value of Brazilian guavas. **Food Chem.** v. 20, p. 11-19, 1986.
- [50]PENTEADO, M. V. C.; ALMEIDA, L. B. de. Ocorrência de carotenóides em raízes de cinco cultivares de mandioca. (*Manihot esculenta* Crantz) do estado de São Paulo. **Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo.** v. 24, p. 39-49, 1988.
- [51]PENTEADO, M. V. C.; MINAZZI, R. S.; ALMEIDA, L. B. Carotenoides e atividade pró-vitamina A de folhas de hortaliças consumidas no norte do Brasil. **Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo.** v. 22, p. 97-102, 1986.
- [52]PEE, S.; WEST, C. E.; HAUTVAST, G. A. J. Carotene-rich fruits and vegetables: their capacity to improve vitamin A status of children in West Java. **XVII ACG IV Meeting**, Gatemala. 1996.
- [53]RAMOS, D. M. R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Determination of the vitamin A value of common Brazilian leafy vegetables. **J. Micronutr. Anal.** v. 3, p. 147-155, 1987.

- [54]RAZUNGLES, A.; BAYONOVE, C. L.; CORDONNIER, R. E.; SAPIS, J. C. Grape carotenoids: changes during the maturation period and localization in mature berries. **Am. J. Enol. Vitic.** v. 39, p. 44-48, 1988.
- [55]REDDY, N. N.; SISTRUNK, W. A. Effect of cultivar, size, storage, and cooking method on carbohydrates and some nutrients of sweet potatoes. **J. Food Sci.** v. 45, p. 682-684, 1980.
- [56]REUTHER, W. The citrus industry. University of California Press, EUA. v. 3, 1973.
- [57]RIZZOLO, A.; FORNI, E.; POLESELLO, A. HPLC assay of ascorbic acid in fresh and processed fruit and vegetables. **Food Chem.** v. 14, p. 189-199, 1984.
- [58]ROCHE, M. O. G.; CASTILLO, A.; GONZALEZ, T.; GRILLO, M.; RIOS, J.; RODRIGUEZ, N. Effect of ascorbic acid on the hepatotoxicity due to the daily intake of nitrate, nitrite and dimethylamine. **Die Nahrung.** v. 2, p. 99-104, 1987.
- [59]RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Changes in carotenoids during processing and storage of foods. **Arch. Latinoam. Nutr.** v. 49, p. 38-47, 1999.
- [60]ROSENFELD, H. J. Ascorbic acid in vegetables grown at different temperatures. **Acta Hort.** v. 93, p. 425-433, 1979.
- [61]SELMAN, J. D. The vitamin C content of some kiwifruits (*Actinidia chinensis* Planch., variety Hayward). **Food Chem.** v. 11, p. 63-75, 1983.
- [62]SIMPSON, K. L. Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A. **Proc. Nutr. Soc.** v. 42, p. 7-17, 1993.
- [63]TOMES, M. L.; JOHNSON, K. W.; HESS, M. The carotene pigment content of certain red fleshed watermelon. **Proc. Am. Soc. Hort. Sci.** v. 82, p. 460-464, 1963.
- [64]WILLS, R. B. H. Composition of Australian foods, fresh fruit and vegetables. **Food Technol. Australia.** v. 39, p. 523-526, 1987.

- [65]WILLS, R. B. H.; LIM, L. S. K.; GREENFIELD, H. Composition of Australian foods.
39. Vegetable fruits. **Food Technol. Australia.** v. 39, p. 488-491, 1987.
- [66]WILLS, R. B. H.; LIM, L. S. K.; GREENFIELD, H. Composition of Australian foods.
40. Temperate fruits. **Food Technol. Australia.** v. 39, p. 520-530, 1987.
- [67]WITTES, R. F. Vitamin C and cancer. **New Eng. J. Med.** v. 312, p. 178-179, 1985.
- [68]YOUNG, L. B.; ERICKSON, I. C. Influence of temperature on color change in
Valencia orange. **Proc. Am. Soc. Hort. Sci.** v. 78, p. 197-200, 1961.

CAPÍTULO 2

CAROTENOIDS AND ASCORBIC ACID COMPOSITION FROM COMMERCIAL PRODUCTS OF CASHEW APPLE (*Anacardium occidentale* L.)

(Submetido ao Journal of Agriculture and Food Chemistry)

ABSTRACT

Carotenoids were determined by high pressure liquid chromatography (HPLC) and ascorbic acid (AA) by the official method of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC) in cashew apple products found on the market of Campinas, Brazil. The following products, concentrated juice, frozen pulp, nectar, ready-to-drink, and sweetened concentrated juice, were analyzed, showing AA contents from 13.7 to 121.7 mg/100 g and total carotenoid levels ranging from 8.2 to 197.8 $\mu\text{g}/100\text{ g}$. β -Carotene was the main carotenoid in the majority of the products, followed by α -carotene, β -cryptoxanthin and 9-*cis*- + 13-*cis*- β -carotene in similar proportions. However, in 10 of the 60 samples analyzed, another carotenoid pattern was found with the presence of auroxanthin, 5,8-epoxy-cryptoxanthin, 5,8-epoxy-lutein, ζ -carotene and two unidentified carotenoids. Cashew apple products were proved to be excellent sources of vitamin C, but not very good sources of carotenoids for the human diet.

Keywords: Cashew apple; commercial products; juices; carotenoids; ascorbic acid; HPLC

INTRODUCTION

In Brazil, vitamin A deficiency is a serious health problem, the majority of advanced cases occurring in the Northeast states (Araújo, 1986). Vitamin A can be found in animal products, but some vegetables and fruits are good sources of provitamin A which is important, especially in the developing countries (Simpson, 1983). It is worthwhile to mention that there are other functions related to carotenoids besides the provitamin A activity, such as heart disease, cancer prevention, lower risk of cataract and macular disorders, and immunoenhancement (Krinsky, 1994).

Like the carotenoids, vitamin C also presents specific important functions for human beings. It is involved in hydroxylation processes, corticoid and catecholamine biosynthesis, and bone and blood formation. At the same time, it is an important antioxidant for the organisms and for food matrices.

The cashew tree is native to Brazil, principally in the North and Northeast regions. In the late XVI century, it spread to other countries, such as Mozambique, India, Angola and Kenya. Two cultivars of the pseudofruit can be found in Brazil, with yellow or red peel colors, but the same soft yellow pulp. Its main product is the cashew nut, which is well known around the world. The juices are processed from the pseudofruit, considered as a waste material by the cashew nut industry. Fresh pseudofruit consumption is still limited to specific regions in Brazil (Northeast and North) and to a few countries, but the juice is widely accepted by the population, due to its less adstringent taste. Although Brazil produced 1,640,156 tons of cashew apple in 1996 (IBGE, 2000), the pseudofruit was only exploited as fresh fruit or industrial products in about 10% of the total amount produced (EMBRAPA, 1999).

Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) quantified carotenoids in fresh cashew apple from two different regions in Brazil, and in two brands of pasteurized juices. Vitamin C was quantified in some pulps of cashew apple commercialized in the Northeast region of Brazil (Oliveira *et al.*, 1999).

However, it is necessary to obtain data on more processed products which are highly consumed in the country (Lajolo, 1987), especially in the regions where the fruit is not produced. Nowadays, many types of product from cashew apple can be found on the

market, allowing the population to choose according to their needs, taste, and purchasing power.

Therefore, in the present work, carotenoid composition, vitamin A value, and AA content were determined in many brands of five commercial products of cashew apple.

MATERIALS AND METHODS

Samples

Commercial cashew apple products (*Anacardium occidentale* L.) were bought in Campinas, Brazil, from October 1999 to June 2000. The Brazilian products consisted of 5 brands of concentrated juice, 4 brands of frozen pulp, 1 brand of ready-to-drink beverage, 1 brand of nectar, and 1 brand of sweetened concentrated juice. For all the products, 5 lots were analyzed, totaling 60 samples. Each lot consisted of 2 bottles or packs chosen at random, according to the product, which were homogenized immediately before the use.

Standards

Standards of lutein, β -cryptoxanthin, 9-*cis*-, 13-*cis*-, and 15-*cis*- β -carotene were provided by Hoffmann-La Roche (Basel, Switzerland), showing purity of 98%, 98%, 96%, 95%, and 92%, respectively, by HPLC analysis.

α -Carotene and β -carotene were extracted from carrot according to the extraction procedure described below, followed by thin-layer chromatography (TLC) separation on MgO (Mallinckrodt)/Kieselguhr (Merck) (1:1) with 3% acetone in petroleum ether as mobile phase. Two bands were separated and the yellow one ($R_f = 0.5$), corresponding to α -carotene, and the orange one ($R_f = 0.3$), corresponding to β -carotene, were scrapped off and eluted with diethyl ether. The purity was 97% for α -carotene and 95% for β -carotene, demonstrated by HPLC.

For the vitamin C analysis, an L-ascorbic acid standard (Merck) was used.

Carotenoid analysis

Different amounts of samples were used: 50 g for concentrated juice, 35 g for frozen pulp, 150 to 200 g for ready-to-drink beverage and nectar, and 50 g for sweetened concentrate juice.

The carotenoids were extracted according to Mercadante *et al.* (1997). All extractions were done in duplicate and each duplicate was injected twice into the HPLC. Separation was achieved using a Waters HPLC equipped with a photodiode array detector (Waters, model 996). The equipment also included an on line degasser, a Rheodyne injection valve with a 20 μ L loop, and an external oven. The data acquisition and processing were performed by the Millennium Waters software. For all the products, carotenoid separation was carried out on a C₁₈ Vydac 218TP54 column, 250 x 4.6 mm i.d. (5 μ m particle size), with 100% MeOH as mobile phase at a flow rate of 1 mL/min and column temperature set at 29°C. The chromatograms were processed at the maximum absorption wavelengths (λ_{max}). The spectra were obtained between 250 and 600 nm.

The carotenoids were identified according to the following parameters: chromatographic behavior on the C₁₈ HPLC column and TLC on silica (Mercadante and Rodriguez-Amaya, 1991), UV-visible spectrum (λ_{max} and shape) compared with data available in the literature (Davies, 1976; Britton, 1995), and co-chromatography with authentic standards. The methylation test with acidified methanol (Davies, 1976; Eugster, 1995) monitored by TLC on silica with petroleum ether/diethyl ether (1:1) as mobile phase, and by HPLC, was performed for zeinoxanthin. The epoxide-furanoxide rearrangement was monitored spectrophotometrically (Davies, 1976).

For the external standardization, calibration curves were constructed with a minimum of 5 concentration levels, each one in triplicate, and the concentrations bracketed those of the samples. Carotenoid quantification was performed by comparison of the peak area of the sample with that of the standard, injected daily. Since the following carotenoids were present at low concentrations in the samples, and standards were not available, auroxanthin was quantified using the lutein area, zeinoxanthin and *cis*- β -cryptoxanthin using the β -cryptoxanthin area, and phytofluene and *cis* isomers of β -carotene by the all-*trans*- β -carotene area.

Recovery and precision tests were carried out for carotenoids in order to evaluate the method used. For recovery tests, a known amount of purified all-*trans*- β -carotene standard (5.48 μg and 13.14 μg) and all-*trans*- α -carotene (3.72 μg) were added to the homogenized concentrated juice, and duplicate analyses were conducted as described above.

The NAS-NRC (1989) conversion factor was used to calculate vitamin A value. For this factor, 6 μg of all-*trans*- β -carotene corresponds to 1 μg retinol equivalent (RE) and 100% activity. According to these parameters, all-*trans*- β -cryptoxanthin and all-*trans*- α -carotene present 50% of activity (Bauerfeind,1972). Since in the present work 9-*cis* and 13-*cis*- β -carotene eluted together, they were both quantified as 50% of β -carotene activity.

Vitamin C analysis

The method used for the AA determination was the official method of the AOAC (1984, 1995), as modified by Benassi (1988), where the extractor solvent, metaphosphoric acid, was replaced by 1% oxalic acid, since the soft yellow color of the products did not interfere in the color change turning point.

For concentrated juices and pulps, 10 g of homogenized samples were used, and for ready-to-drink and concentrated juices, 20 g. To these samples, 50 mL of oxalic acid (Merck) were added, keeping them in a dark room for 15 minutes. Aliquots of 5 to 10 mL were diluted in 50 mL of oxalic acid for titration with 0.2% dichlorophenol-indophenol (Merck). The vitamin C concentration was calculated by comparison with that known L-ascorbic acid standard, titrated daily.

AA recovery was determined by adding 108.8 mg/100g of AA standard to the concentrated juice.

RESULTS AND DISCUSSION

Recovery and precision

For all-*trans*- β -carotene, 95% and 98% recovery were obtained, respectively, according to the increased concentration added. For all-*trans*- α -carotene, the recovery was 96%.

Precision amongst extractions and amongst injections was verified using the coefficient of variation (CV) for the major carotenoids. The CV values between two injections for all

the products ranged from 0 to 9% for all-*trans*- β -cryptoxanthin, 0 to 8% for all-*trans*- α -carotene, and 0 to 4% for all-*trans*- β -carotene. Unexpectedly, the CVs between two extractions for all the products were similar to the values found between injections, ranging from 0 to 10% for all-*trans*- β -cryptoxanthin, 0 to 8% for all-*trans*- α -carotene, and 0 to 4% for all-*trans*- β -carotene. These values are equal to those presented by Hart and Scott (1995) for mixed vegetable reference materials and lower than those presented by Hamano and Mercadante (2001) for caja products, by Bushway and Wilson (1982) for carrots, and by Scott *et al.* (1996) for mixed vegetable reference material.

The percent recovery of AA was 93%. The CV values ranged from 0 to 3% between duplicates and from 0 to 4% for extractions/dilutions, amongst 60 analyses for all the products.

Carotenoid Composition

All the commercial products presented the same major carotenoids in different concentrations. Figure 1 shows the most common carotenoid pattern, and Figure 2 the least encountered ones, found in 10 of the 60 samples. The identification and characterization of the peaks are presented in Table 1.

As expected for reversed-phase columns, polar carotenoids with two hydroxy groups like auroxanthin, lutein epoxide, and lutein eluted before the monohydroxy carotenoids (zeinoxanthin, β -cryptoxanthin, *cis*- β -cryptoxanthin and cryptoxanthin epoxides). The carotenes, ζ -carotene, α -carotene, β -carotene, phytofluene, and *cis*- β -carotene, were the last to elute under these conditions. Separation of 9-*cis* and 13-*cis*- β -carotene was not achieved, but they were identified separately through co-elution with standards.

Lutein, β -cryptoxanthin, α -carotene and β -carotene co-eluted with their specific standards, showing similar UV-visible spectra as those presented by Britton (1995) and Davies (1976). The identity of zeinoxanthin was confirmed by the negative response to methylation after 3 and 6 hours of reaction, observed by no change in the R_f and t_R in the TLC and HPLC systems, respectively. This identification is important because α -cryptoxanthin and zeinoxanthin have identical UV-visible spectra and similar chromatographic behavior. Furthermore, α -cryptoxanthin presents provitamin A activity,

whereas zeinoxanthin does not. A misidentification of this carotenoid would lead to an increase of 2.5% to 7.5% in the vitamin A value in the products analyzed.

The epoxide-furanoxide reaction showed no change in the UV-visible spectra of all the epoxides separated and taking into account their chromatographic behavior, peak 2 was tentatively identified as 5,8-epoxy-lutein and peaks 5 and 6 as 5,8-epoxy-cryptoxanthin. It is important to note that the UV-visible spectrum of the compound (peak 4) eluted with a t_R of 4.4 to 4.5 min, did not show the usual three distinct peak spectrum of a carotenoid, nor the round shape of a carotenoid with a conjugated carbonyl function. This compound was present in all the samples.

This is the first time that the presence of lutein and its 5,8-epoxide, zeinoxanthin, 5,8-epoxy-cryptoxanthin, *cis*- β -cryptoxanthin, and phytofluene has been reported, since Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) identified α -carotene, β -carotene, ζ -carotene, *cis*- β -carotene, cryptoxanthin, and auroxanthin in pasteurized cashew apple juice.

Table 2 shows the carotenoid composition of all the cashew apple commercial products analyzed. β -Carotene was the major carotenoid contributing with 35 to 45% of the total content. α -Carotene, β -cryptoxanthin, and *cis*- β -carotene were present in similar concentrations, around 10 to 20% each. Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) showed similar patterns for β -carotene (37%), but different patterns for α -carotene (trace amounts), β -cryptoxanthin (26%), and *cis*- β -carotene (5%) for the pasteurized juice. In contrast, the sweetened concentrated juice showed different proportions as compared to the other products, with 32% of β -cryptoxanthin and 21% of β -carotene. This inversion can be explained by cultivar differences, since Assunção and Mercadante (2001) showed different carotenoid patterns amongst the cultivars used by the Brazilian juice industry. Also, differences related to climate and soil are expected. Assunção and Mercadante (2001) also reported that cashew apples from different regions of Brazil presented β -carotene and β -cryptoxanthin as the major carotenoids.

As expected, of all the products examined, frozen pulps showed the highest carotenoid contents. In comparison to the concentrated juices, they presented almost 50% more of total carotenoids. As compared to ready-to-drink beverages, pulps presented greater carotenoid contents, approximately 94% more. As a consequence, frozen pulps also had more vitamin A value than the other products (Table 2).

Differences amongst lots of the same brand and amongst brands of the same type of product can be observed from the percent standard deviation (SD) calculation (data not shown). For concentrated juices, only one brand showed a high SD (28%) amongst lots, whereas the other brands ranged from 7 to 15%. This possibly indicates a lack of industrial control of the production or use of very different raw materials. For pulps, most SD amongst lots of the same brand ranged from 21 to 29%, while a high SD (39%) was observed only in one brand. This brand is the only one studied that used fresh cashew apples from São Paulo State located in the Southeast region. Assunção and Mercadante (2001) reported lower SD amongst lots of cashew apples produced in the Southeast region than amongst those coming from the Northeast, not explaining the high SD in this brand of pulp.

When comparing the SD amongst brands, the concentrated juices presented a reasonable value (11%), showing homogeneity of the industries' production. For pulps, one brand showed much lower carotenoid content (128.8 µg/100g) as compared to the others (188.1 µg/100g). It is important to mention that this brand was produced in the Northeast region, like the majority of the products studied, and therefore, this difference can not be explained by geographic effects. However, Assunção and Mercadante (2001) showed that rounded red cashew apples presented lower carotenoid contents when compared to the other types of cashew apple, all from the Northeast.

Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) reported a higher content of carotenoids and vitamin A value in the two brands of pasteurized juices from the Northeast region than in the brands examined in this study. As mentioned before, the carotenoid pattern observed by these authors was different from those found in the present study.

The carotenoid content of cashew apple juices is low, when comparing to other fruits consumed in Brazil such as mango (Mercadante and Rodriguez-Amaya, 1998), caja pulp and juice (Hamano and Mercadante, 2001), papaya (Kimura *et al.*, 1991), nectarine, and peach (Godoy and Rodriguez-Amaya, 1994).

When calculating vitamin A value for all the products without *cis*-isomer separation, there is an increase in this value from 5 to 13%, according to the type of product, since *cis*-isomers have less activity when compared to the all-*trans* forms. It is important to show these differences because industrial process and commercial handling can promote

carotenoid isomerization decreasing their vitamin A value, without great visual color changes.

Vitamin C composition

For the vitamin C analysis, AA was quantified in all the products, since it is the natural form presented in fruits and vegetables. Table 3 shows the levels found for the products.

Concentrated juices presented higher contents of AA when compared to the other products. In contrast to the carotenoid contents, they showed 16% more vitamin C than the pulps, 89% more than nectars, 73% more than ready-to-drink beverages, and 70% more than sweetened concentrated juices.

The SD amongst the lots was low for all products (from 5 to 11%), confirming good industrial quality control. Comparing different brands of pulp, high SD values were observed, specifically because of one brand produced in the Southeast region, that showed a lower mean value of AA (56.6 mg/100g) than the others (117.6 mg/100g). This difference could be expected due to the lower solar intensity in the Southeast region as compared to the Northeast region of Brazil (Nagy, 1980).

Oliveira *et al.* (1999) reported similar AA contents for the pulps from Ceará and Rio Grande do Norte (Northeast region of Brazil) to those found in this study. In this study, a wide range of values amongst brands was also noticed, leading to high SD values.

Cashew apple juice can be considered as a good source of vitamin C. The concentrated juice and frozen pulp presented greater levels than orange juice, 42 mg/100 g (Lee and Coate, 1987), strawberry, 20.3 mg/100 g, and kiwi, 46.2 mg/100 g (Pérez *et al.*, 1997). On the other hand, these products showed less vitamin C than West Indian cherry, 1000 to 4,600 mg/100 g (Figueiredo, 1998). Since humans are incapable of AA biosynthesis, cashew apple products can be recommended to prevent vitamin C deficiency, which leads to a reduction in resistance to infection.

Besides the carotenoids and AA analyses, pH and Brix were monitored to observe their concordance with the Brazilian legislation (MAA, 2000) for juice and pulp quality, which specifies a maximum pH value of 4.6, and minimum Brix value of 10° for pulps and juices. For pH, all the products agreed with the legislation parameters. However, for brix, two brands of pulp and one brand of concentrated juice showed lower values than those

required. The lower brix found in both pulps (9.6°Brix) can be related to the lower levels of carotenoids and vitamin C obtained for these two brands. Probably, these pulps had been diluted, showing lower brix and nutrients. In contrast, the juice with a lower brix (8.8°Brix) showed similar carotenoid and vitamin C contents to the others, indicating that in this case there was no dilution with water.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Brazilian Foundations, FAPESP and CNPq, for their financial support.

LITERATURE CITED

- AOAC Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. **1984**, 1058-1059.
- AOAC Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. **1995**, 16-17.
- Araújo, R.; Araújo, M.; Sieiro, R.; Machado, R.; Leite, B. Diagnóstico de hipovitaminose A e anemia nutricional. *Rev. Bras. Med.* **1986**, 43, 225-228.
- Assunção, R. B.; Mercadante, A. Z. Carotenoids and ascorbic acid from cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) – cultivar and geographic effects. *J. Agric. Food Chem.* **2001**. (submitted).
- Bauerfeind, J. C. Carotenoid, vitamin A precursors and analogs in foods and feeds. *J. Agric. Food Chem.* **1972**, 20, 456-464.
- Benassi, M. T.; Antunes, A. J. A comparison of methaphosphoric and oxalic acids as extractants solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. *Arq. Biol. Tecnol.* **1988**, 31, 507-513.
- Britton, G. UV/Visible Spectroscopy. In: *Carotenoids Vol 1B: Spectroscopy*. Britton, G.; Liaaen-Jensen, S.; Pfander, H., Eds. Birkhäuser, Basel. **1995**, 13-62.
- Bushway, R. J.; Wilson, A. M. Determination of α - and β -carotenes in fruit and vegetables by high performance liquid chromatography. *Can. Inst. Food Sci. Technol.* **1982**, 15, 165-169.

- Cecchi, H. M.; Rodriguez-Amaya, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of fresh and pasteurized cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) juice. *J. Food Sci.* **1981**, 46, 147-149.
- Davies, B. H. Carotenoids. In: *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*. T. W. Goodwin, Ed. Academic Press, London. **1976**, Vol.2, 38-165.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Revista Guia da Terra*. **1999**, 3, 17.
- Eugster, C. H. Chemical Derivatization: Microscale Tests for the Presence of Common Functional Groups in Carotenoids. In: *Carotenoids, Vol 1A: Isolation and Analysis*. Britton, G.; Liaaen-Jensen, S.; Pfander, H., Eds. Birkhäuser, Basel. **1995**, 71-80.
- Figueiredo, R. M. F. Caracterização físico-química do suco em pó de acerola. Tese de Doutorado. **1998**. UNICAMP. Campinas, Brazil.
- Godoy, H. T.; Rodriguez-Amaya, D.B. Occurrence of *cis*-isomers of provitamin A in Brazilian fruits. *J. Agric. Food Chem.* **1994**, 42, 1306-1313.
- Hamano, P. S.; Mercadante, A. Z. Composition of carotenoids from commercial products of caju (*Spondias luteas*). *J. Food Comp. Anal.* **2001**. (in press).
- Hart, D. J.; Scott, K. J. Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in foods, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK. *Food Chem.* **1995**, 54, 101-111.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **2000**. (<http://www.ibge.gov.br>).
- Kimura, M.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Yokoyama, S. M. Cultivar differences and geographic effects on the carotenoid composition and vitamin A value of papaya. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **1991**, 24, 415-418.
- Krinsky, N.I. The biological properties of carotenoids. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1003-1010.
- Lajolo, F. M. Efeito do processamento sobre o valor nutricional dos alimentos. Situação na América Latina e Caribe, e importância para elaboração de tabelas de composição. *Arch. Latinoamer. Nutr.* **1987**, 37, 666-672.
- Lee, H. S.; Coates, G.A. Liquid chromatography determination of vitamin C in commercial Florida citrus juices. *J. Micron. Anal.* **1987**, 3, 199-209.

- MAA, Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta. Instrução Normativa MAA, January 7. **2000**, 1, 103-119.
- Mercadante, A. Z.; Rodriguez-Amaya, D. B. Desempenho da camada delgada versus camada delgada de alta eficiência multidesenvolvimento para triagem de carotenóides. *Ciênc. Tecnol Alim.* **1991**, 11, 200-209.
- Mercadante, A. Z.; Rodriguez-Amaya, D. B. Effects of ripening, cultivar differences, and processing on the carotenoid composition of mango. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 128-130.
- Mercadante, A. Z.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Britton, G. HPLC and mass spectrometric analysis of carotenoids from mango. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 120-123.
- Nagy, S. Vitamin C contents of citrus fruit and their products: a review. *J. Agric. Food Chem.* **1980**, 28, 8-18.
- NAS-NRC. Recommended Dietary Allowances, 10th ed., National Academy of Science; Washington, D.C. **1989**, 78-92.
- Oliveira, M. E. B.; Bastos, M. S. R.; Feitosa, T.; Brano, M. A.; Silva, M. G. G. Avaliação de parâmetros de qualidade físico químicos de polpas congeladas de acerola, cajá e caju. *Cienc. Tecnol. Aliment.* **1999**, 19, 326-332.
- Pérez, A. G.; Olías, R.; Espada, J. Olías, J. M.; Sanz, C. Rapid determination of sugars, non volatile acids, and ascorbic acid in strawberry and other fruits. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 3545-3549.
- Scott, K. J.; Finglas, P. M.; Seale, R.; Hart, D. J.; Froidmont-Görtz, I. Interlaboratory studies of HPLC procedures for the analysis of carotenoids in foods. *Food Chem.* **1996**, 57, 85-90.
- Simpson, K. L. Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A. *Proc. Nutr. Soc.* **1983**, 42, 7-17.

Table 1. Main Properties, Obtained by HPLC, of Carotenoids from Cashew Apple Products.

Peak n ^{oa}	Carotenoid	t _R (min)	λ _{max} ^b (nm)	%III/II
1	auroxanthin	2.9-3.9	376, 400, 425	95
2	5,8-epoxy-lutein	3.0-3.8	404, 425, 451	40
3	lutein	3.9-4.5	420, 443, 471	53
4	not identified ^c	4.4-4.5	420	0
5	5,8-epoxy-cryptoxanthin	4.8-6.0	404, 425, 451	40
6	5,8-epoxy-cryptoxanthin	4.9-6.0	(402), 426, 449	45
7	not identified	5.5-6.0	425, 446, 471	31
8	zeinoxanthin	5.9-6.1	423, 443, 471	50
9	β-cryptoxanthin	6.5-7.0	(420), 449, 476	29
10	cis β-cryptoxanthin	7.3-7.7	335, (420), 445, 470	22
11	ζ-carotene	8.2-9.0	380, 401, 425	112
12	α-carotene	10.2-11.0	423, 443, 472	49
13	β-carotene	11.3-12.0	(425), 450, 477	23
14	phytofluene	11.9-12.6	330, 347, 365	96
15	9-cis β-carotene	13.0-14.0	335, (422), 446, 471	12
16	13-cis β-carotene	13.0-14.0	338, (425), 443, 468	13
17	not identified	13.5-15.2	380, 400, 424	134

^aNumbered according to the chromatograms shown in Figures 1 and 2. ^bObtained with diode array detector in methanol. ^cProbably not a carotenoid compound. Brackets indicate shoulder.

Table 2. Carotenoid Composition and Vitamin A Value of Commercial Products from Cashew Apple.

Carotenoid	Pulp ^{a,b}	Concentration (µg/100g)			Ready-to-drink ^{a,d}	Sweetened concentrated juice ^{a,d}
		Concentrated ^{a,c}	Nectar ^{a,d}			
auroxanthin	0.62 ± 0.42	0.23 ± 0.14	0.15 ± 0.04	0.11 ± 0.04	0.58 ± 0.11	
5,8-lutein epoxide	1.83 ± 0.81	1.13 ± 1.13	0.13 ± 0.04	0.20 ± 0.02	2.07 ± 0.35	
lutein	4.20 ± 2.01	0.20 ± 0.18	0.36 ± 0.14	0.56 ± 0.18	3.54 ± 0.74	
cryptoxanthin epoxide	3.69 ± 1.06	1.31 ± 0.51	ND	0.09 ± 0.00	ND	
cryptoxanthin epoxide	1.88 ± 0.06	1.88 ± 1.17	ND	ND	ND	
not identified	ND	1.34 ± 0.95	ND	ND	ND	
zeinoxanthin	7.46 ± 1.82	3.11 ± 2.23	0.35 ± 0.05	0.37 ± 0.12	3.23 ± 0.82	
β-cryptoxanthin	35.87 ± 10.88	6.85 ± 3.56	1.37 ± 0.57	1.81 ± 0.95	14.21 ± 4.97	
cis-β-cryptoxanthin	10.48 ± 2.12	3.27 ± 0.85	0.37 ± 0.03	0.56 ± 0.17	2.72 ± 0.97	
ζ-carotene	2.60 ± 0.85	1.09 ± 0.56	ND	ND	0.55 ± 0.00	
α-carotene	31.81 ± 12.82	14.99 ± 1.95	1.08 ± 0.55	1.65 ± 1.64	5.41 ± 1.15	
β-carotene	77.82 ± 27.81	47.14 ± 6.18	3.26 ± 1.21	5.54 ± 3.15	10.44 ± 2.29	
9- +13- <i>cis</i> -β-carotene	16.11 ± 5.39	14.22 ± 2.15	0.93 ± 0.29	1.96 ± 1.77	2.44 ± 0.48	
not identified	3.43 ± 1.06	2.40 ± 0.86	0.15 ± 0.04	ND	0.52 ± 0.40	
total	197.80 ± 32.13	101.18 ± 11.05	8.15 ± 1.32	12.83 ± 6.70	45.71 ± 10.67	
vitamin A value (RE ^e /100g)	20.79 ± 5.47	11.16 ± 1.45	0.85 ± 0.23	1.41 ± 0.87	3.78 ± 0.88	

^aMean and standard deviation of five sample lots. ^bMean and standard deviation of 4 brands. ^cMean and standard deviation of 5 brands.

^dMean and standard deviation of 1 brand. ND, not detected. ^eRE, retinol equivalent

Table 3. Ascorbic Acid Composition of Commercial Products from Cashew Apple.

Vitamin C	Concentration (mg/100g)			
	Concentrated ^{a,b}	Pulp ^{a,c}	Nectar ^{a,d}	Ready-to-drink ^{a,d}
total	121.65 ± 8.06	102.36 ± 47.76	13.74 ± 1.99	33.23 ± 3.13
				Sweetened concentrated juice ^{a,d}
				36.78 ± 4.81

^aMean and standard deviation of five sample lots. ^bMean and standard deviation of 5 brands. ^cMean and standard deviation of 4 brands.

^dMean and standard deviation of 1 brand

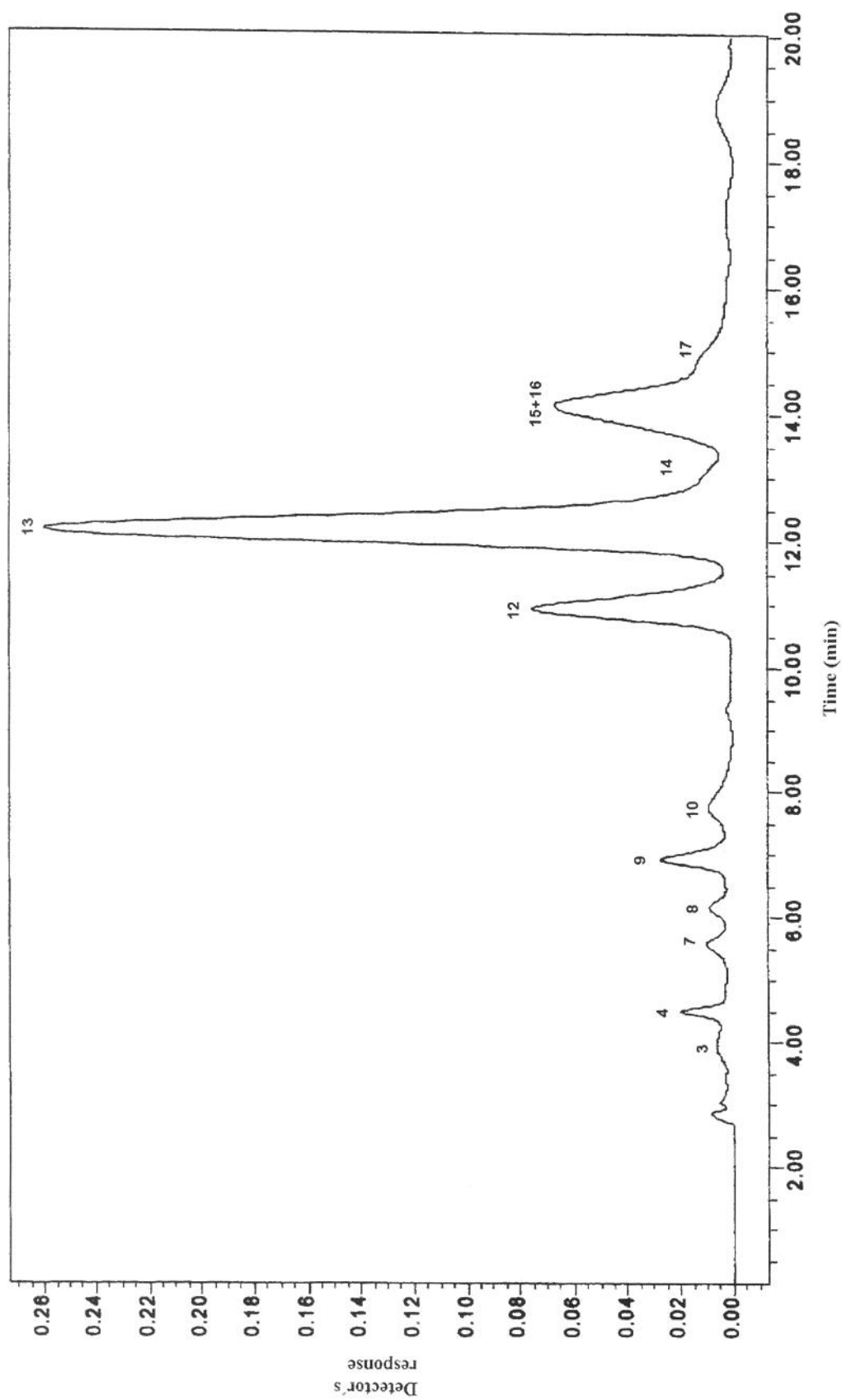


Figure 1. Chromatogram, obtained by HPLC, of carotenoids from cashew apple juice. Chromatographic conditions: C_{18} Vydac column (5 μ m, 250 x 4.6 mm), T of 29°, mobile phase: 100% MeOH at 1 mL/min. Peaks identification is given in Table I.

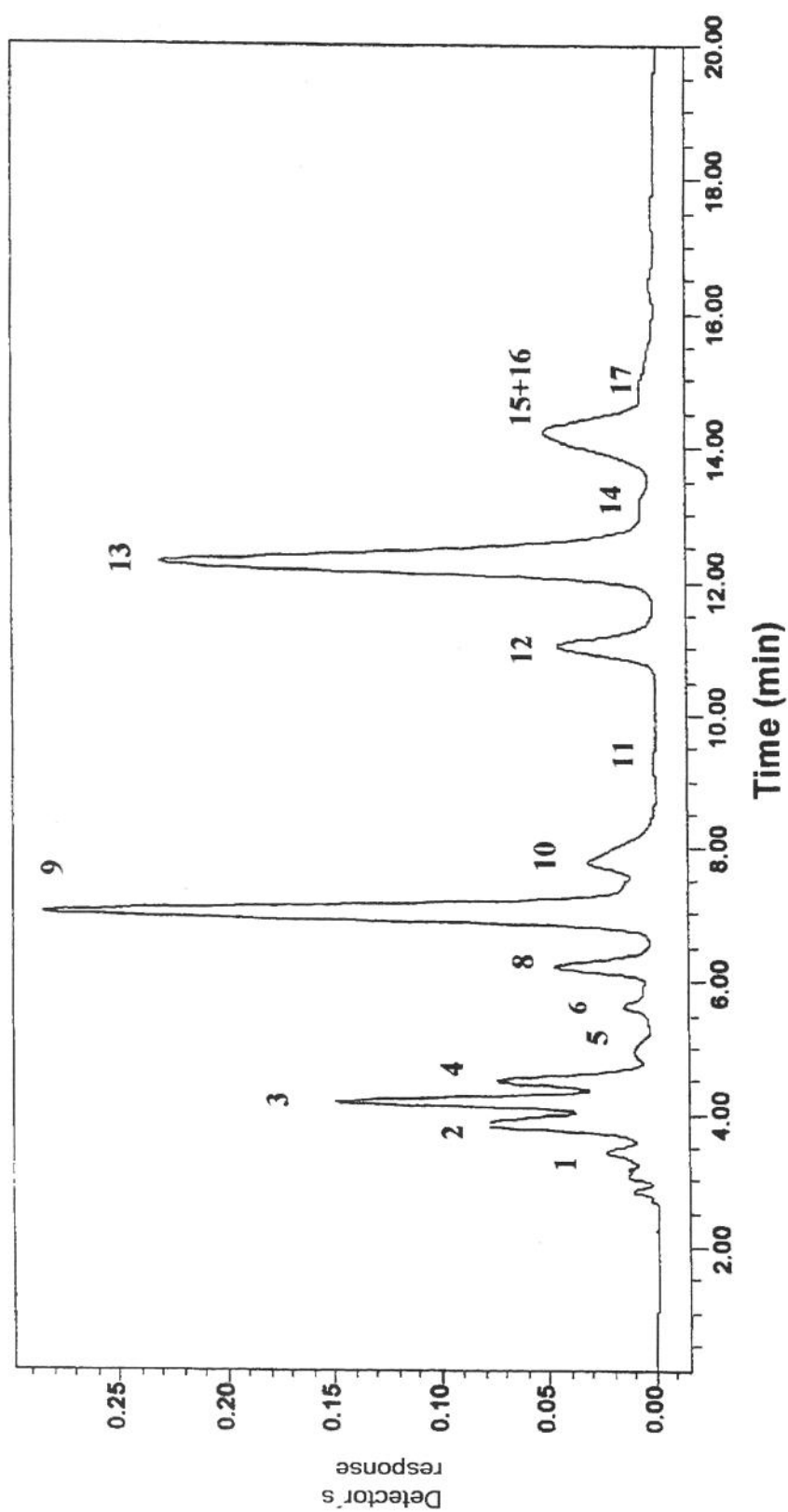


Figure 2. Chromatogram, obtained by HPLC, of carotenoids from cashew apple juice. Chromatographic conditions: C₁₈ Vydac column (5 μ m, 250 x 4.6 mm), T of 29°, mobile phase: 100% MeOH at 1 mL/min. Peaks identification is given in Table I.

CAPÍTULO 3

CAROTENOIDS AND ASCORBIC ACID FROM CASHEW APPLE (*Anacardium occidentale* L.) – CULTIVAR AND GEOGRAPHIC EFFECTS

(Submetido ao Journal of Agriculture and Food Chemistry)

ABSTRACT

Cashew apple is the pseudofruit of the cashew tree, native to Brazil. It is mostly found in two colors and two forms. Different types of cashew apple were collected in Brazil, three being from Piauí (Northeast) and two from São Paulo (Southeast). Carotenoid were determined by high pressure liquid chromatography (HPLC) and ascorbic acid (AA) by the official method of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC). In all the fruits, β -carotene and β -cryptoxanthin were the major carotenoids, followed by α -carotene and 9-*cis*- + 13-*cis*- β -carotene. In general, the levels of carotenoids were higher in the red than in the yellow cashew apples, from both regions. In contrast, AA values were higher in the yellow type. Elongated red and yellow fruits also presented higher carotenoids and AA contents than the rounded red. The yellow cashew apple from the Northeast presented higher vitamin A value than those from the Southeast, whereas for the red type, the values were similar. Both types from the Northeast showed higher AA levels than those from the Southeast.

Keywords: Cashew apple; carotenoids; ascorbic acid; varieties; geographic location

INTRODUCTION

One of the tropical fruits most highly consumed in the Northeast of Brazil is the cashew apple. The pseudofruit is the part of the tree that connects it to the cashew nut, the real fruit, and a well-known product around the world. The cashew apple is a hard, pear shaped, small, and non climacteric fruit, presenting three colors: yellow, orange, and red. The most commonly commercialized ones are the yellow and red fruits.

The origins of the cashew apple are the North and Northeast regions of Brazil. The name comes from the Tupi indians, meaning the nut that produces itself. Today, it is also cultivated in India and Africa because of the colonization process. The tropical climate and dry soil are ideal for its cultivation. The ripening process takes place from September to January, and a four-year-old tree can produce from 100 to 150 kg of cashew apple per year (www.bibirt.futuro.usp.br/acervo/paradidat/frutas/caju). Although Brazil produced 1,640,156 tons of cashew apple in 1996 (IBGE, 2000), the pseudofruit was only exploited as fresh fruit or industrial products like juices, pulps, jams, alcoholic beverages, sweets and honey, in about 10% of the total amount produced (EMBRAPA, 1999).

Studies amongst cultivars/varieties have been conducted for fruits and vegetables because important nutrients have been showing great differences when two or more varieties are compared. In Brazil, studies with mango (Godoy and Rodriguez-Amaya, 1989; Mercadante and Rodriguez-Amaya, 1998) and papaya (Kimura *et al.*, 1991) showed quantitative and qualitative differences in the carotenoid contents which lead to different vitamin A values. Vitamin C levels were also verified in other studies, showing differences between cultivars as for example in kiwi (Selman, 1982) and melon (Wills, 1987).

Geographic differences like temperature, soil, and solar intensity are not always mentioned in the studies, but they present a great impact on the total nutrient values. In Brazil, studies usually compare fruits from the Northeast and the Southeast regions, which show different climates. West Indian cherry (Cavalcante and Rodriguez-Amaya, 1992), papaya (Kimura *et al.*, 1991), guava (Padula and Rodriguez-Amaya, 1986), and mango (Mercadante and Rodriguez-Amaya, 1998) from the Northeast region were investigated, and presented higher carotenoid contents than those from the Southeast region. Studies are also developed comparing seasons such as summer and winter. Fruits cultivated in the

summer are expected to present more vitamin C, as shown in the study with tomatoes (Klein and Perry, 1982).

With respect to the carotenoid composition and ascorbic acid content, the present study had two objectives: verify the compositional differences amongst the three types of cashew apple commercialized in Brazil, and investigate the geographic effects on these fruits.

MATERIALS AND METHODS

Cashew apple characterization – Three different types of ripe cashew apple (elongated yellow, elongated red, and rounded red) were analyzed. Botanically, they are not considered established varieties (Vieira da Silva, 1998), but cashew apple can be classified according to its form, rounded or elongated, and its color, red or yellow.

For all the types of cashew apple, the samples were weighed and measured, after removing the cashew nuts. Both types from the Southeast region were smaller (5.6 to 6.1 cm) and lighter (59.0 to 63.7 g) than the types from the Northeast region (6.8 to 7.2 cm; 74.3 to 102.6 g). Rounded red cashew apples from the Northeast were the heaviest fruits ($102.6 \text{ g} \pm 24.1$). At the same time, pH and Brix were verified. Brix values ranged from 10.2 to 12.6, and pH from 3.8 to 4.5, for all the types of cashew apple. According to Vieira da Silva (1998), ripe cashew apple should present a pH range from 3.5 to 4.6, and Brix from 9.8 to 14.0%. All the fruits studied were in agreement with these values, showing that the samples were adequate for analysis.

Materials. For each type, five lots consisting of 5 to 8 fruits each were collected during five consecutive weeks in 2000. The lots of elongated red and yellow fruits from Valinhos, São Paulo State (Southeast region) came from the same farm, as well as the lots of elongated red and yellow cashew apples from Piauí State (Northeast region), both States located in Brazil. At the same time, rounded red cashew apple came from a different farm, located in the same area of Piauí.

The fruits (pulp and peel) were homogenized in a blender. Samples from 30 to 75 g were taken for carotenoid analysis, and samples of 10 to 20 g for ascorbic acid, both in duplicate.

Carotenoid determination. The carotenoid composition was determined by high performance liquid chromatography (HPLC), as described in details previously (Mercadante *et al.*, 1997; Assunção and Mercadante, 2001).

Ascorbic acid determination. Ascorbic acid determination was carried out by the official method of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1984, 1995) as modified by Benassi (1988). The amounts of solvents and the evaluation of the method were previously reported by Assunção and Mercadante (2001).

Statistical Analysis. To evaluate the differences amongst the types and locations of cashew apple, analyses of variance were conducted using the “General Linear Models” (SAS, 1987). Mean comparisons were performed through contrasts. Contrasts were carried out for types: elongated yellow and red from Piauí (columns 1 and 2, Table 2), the same types from São Paulo (columns 4 and 5, Table 2), elongated and rounded red from Piauí (columns 2 and 3, Table 2), and elongated yellow and rounded red from Piauí (columns 1 and 3, Table 2).

For location, the contrasts were applied to the yellow type from São Paulo and Piauí (columns 1 and 4, Table 2) and to the elongated red fruits from both regions (columns 2 and 5, Table 2).

The same analyses were conducted considering the variability within the lots of each fruit type.

RESULTS AND DISCUSSION

All the varieties presented the same major carotenoids, zeinoxanthin, *cis*- and *trans*- β -cryptoxanthin, α -carotene, and β -carotene (*cis* and *trans*), in different concentrations, according to their type and geographic location. Differences occurred in minor carotenoids like violaxanthin, lutein, zeaxanthin, and ζ -carotene. Figure 1 shows the most common carotenoid pattern in red cashew apple from the Southeast region and Figure 2, the most common one in yellow cashew apple from the Northeast. Peak identification and characterization are presented in Table 1.

Table 2 shows the carotenoid composition of all the cashew apples analyzed. β -carotene and β -cryptoxanthin were the major carotenoids in all the types of cashew apple from the Northeast region, whereas in all fruits from the Southeast, β -carotene and α -carotene were the major carotenoids.

Violaxanthin, lutein, zeinoxanthin, *cis*- β -cryptoxanthin, and phytofluene were found for the first time in fresh cashew apple. Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) identified α -

carotene, β -carotene, ζ -carotene, *cis*- β -carotene, cryptoxanthin, and auroxanthin in red and yellow cashew apples from different regions in Brazil.

Type differences – In general, highly significant differences were observed between the elongated red and yellow types of cashew apple cultivated in the Southeast region. Zeinoxanthin, α -carotene, β -carotene, consequently the vitamin A value, *cis*- β -carotene, and total carotenoid contents were significantly higher ($p < 0.0001$) in the red type (Tables 2 and 4). Although lutein and *cis*- β -cryptoxanthin concentrations were higher in the red type, this difference was not significant. On the other hand, β -cryptoxanthin level was higher in the yellow type ($p = 0.5655$).

The same tendency was found between elongated red and yellow cashew apples from the Northeast region (Tables 2 and 4). Zeinoxanthin, β -cryptoxanthin, *cis*- β -cryptoxanthin, α -carotene, β -carotene, *cis*- β -carotene, and total carotenoid contents were higher in the red type than in the yellow one. However, these differences were only significant for α -carotene ($p = 0.0126$), β -carotene ($p = 0.0063$), and total carotenoid contents ($p = 0.0030$). Violaxanthin ($p = 0.0301$) and zeaxanthin ($p = 0.0001$) were found at higher concentrations in the yellow type.

In contrast, ascorbic acid values were higher in the yellow type from both regions (Table 3). These differences were not significant (Table 4), but when the variability within lots was considered, p values became statistically significant (data not shown).

Elongated red fruits from the Northeast showed significant higher levels of zeinoxanthin ($p = 0.0001$), β -cryptoxanthin ($p = 0.0087$), α -carotene ($p = 0.0001$), β -carotene ($p = 0.0001$), *cis*- β -carotene ($p = 0.0001$), total carotenoid levels ($p = 0.0001$), and vitamin A values ($p = 0.0001$) than rounded red fruits from the same region. Lutein presented greater values in red rounded cashew apples while *cis*- β -cryptoxanthin in elongated red ones (Tables 2 and 4). Elongated yellow and rounded red from the Northeast were also compared (Tables 2 and 4). Highly significant ($p = 0.0001$) levels of zeinoxanthin, α -carotene, β -carotene, *cis*- β -carotene, and total carotenoid were also found in yellow elongated fruits. In contrast, violaxanthin ($p = 0.0001$) and zeaxanthin ($p = 0.0001$) were significantly higher in the red rounded type.

Ascorbic acid contents followed the same tendency as carotenoids, rounded red cashew apples presenting significantly lower levels of ascorbic acid than the elongated red and yellow fruits (Tables 3 and 4).

Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) showed higher carotenoid concentration in red cashew apples than in the yellow type, from São Paulo State. Statistical analyses were not performed because just one lot was analyzed. However, percent difference reported between the types from the Southeast region were almost 44%, while our study showed a difference of 36%.

Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) did not study different forms of cashew apple, and no other study comparing elongated red and rounded red was found in the literature.

Falade (1981) studied different types of cashew apples from Nigeria, and found higher ascorbic acid content in elongated red and rounded red fruits than in elongated yellow ones, but no statistical analysis was reported.

Geographic effects – Two regions in Brazil were compared, the Northeast and the Southeast. They were specially chosen because the solar intensity and the temperatures are higher in the Northeast than in the Southeast. Qualitative differences between the regions were observed in the carotenoid profile. Northeastern fruits showed violaxanthin and zeaxanthin (Figure 2), whereas southeastern fruits did not (Figure 1). Two unidentified carotenoids were observed in the fruits from the Southeast.

When comparing yellow cashew apple from both regions, the fruits from the Northeast region presented significant higher total carotenoid concentration ($p = 0.0001$) and vitamin A value ($p = 0.0001$) than those from the Southeast. The carotenoids that contributed to this higher content in the Northeast region were specially *cis*- and *trans*- β -cryptoxanthin which levels were much higher in the fruits from the Northeast. Although the contents of β -carotene and *cis*- β -carotene were higher in the fruits from the Northeast, the differences were not significant (Tables 2 and 4).

In contrast, for elongated red cashew apple, total carotenoid contents ($p = 0.0001$), lutein ($p = 0.0001$), α -carotene ($p = 0.0158$), and *cis*- β -carotene ($p = 0.0001$) were significantly higher in the Southeast fruits. As for the yellow type, the β -cryptoxanthin content was also much higher in the red fruits from the Northeast than in those from the Southeast. The β -carotene levels were almost the same (Table 2).

Yellow and red cashew apples from the Northeast region presented higher ascorbic acid content than the ones from the Southeast (Table 3). These differences were significant between yellow cashew apples from both regions ($p=0.0148$), but not as significant for the red type ($p=0.0713$) as can be seen in Table 4.

Unlike our results, Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) showed no difference between the yellow and red types cultivated in different regions. Once again, since just one lot of each region was analyzed, no statistical analysis was done.

It is worthwhile to mention that in the present study, the fruits from the Northeast region, elongated yellow and red cashew apples presented a standard deviation (SD) amongst the lots of 47 and 33%, respectively. Rounded red fruits, also from the Northeast, showed lower SD (16%). For the elongated southeastern fruits, the SDs were lower, being 29% for yellow cashew apple and 14% for red ones.

Cecchi and Rodriguez-Amaya (1981) reported higher carotenoid content and vitamin A value in red cashew apples from the Northeast and Southeast regions than those found in this study. The differences in the vitamin A values reached 1.9 times between the studies. On the other hand, for yellow cashew apples from both regions, Cecchi and Rodriguez-Amaya reported similar values to those shown in the present study.

Falade (1981) showed higher ascorbic acid levels than in this study, but it is important to mention that differences among countries are more expected since soil and climate are different in the two countries.

In general, for type difference, as well as for geographic effects, statistical analysis considering the variability within the lots showed higher significant differences, i.e. lower p values.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Brazilian Foundations, FAPESP and CNPq, and PRONEX/FINEP/CNPq/MCT for their financial support.

LITERATURE CITED

AOAC Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. 1984, 1058-1059.

- AOAC Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. **1995**, 16-17.
- Assunção, R. B.; Mercadante, A. Z. Carotenoids and Ascorbic Acid composition from commercial products of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.). J. Agric. Food Chem. **2001**. (submitted).
- Benassi, M. T.; Antunes, A. J. A comparison of methaphosphoric and oxalic acids as extractants solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. Arq. Biol. Tecnol. **1988**, 31:4, 507-513.
- Cavallante, M. L.; Rodriguez-Amaya, D. B. Carotenoid composition of the tropical fruits *Eugenia uniflora* and *Malpighia glabra*. Food Sci. and Human Nutr. **1992**, 643-650.
- Cecchi, H. M.; Rodriguez-Amaya, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of fresh and pasteurized cashew-apple (*Anacardium occidentale* L.) juice. Journal of Food Science. **1981**, 46, 147-149.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Revista Guia da Terra. **1999**, 3, 17.
- Falade, J. A. Vitamin C and other chemical substances in cashew apple. Journal of Horticultural Science. **1981**, 56, 177-179.
- Godoy, H.T.; Rodriguez-Amaya, D.B. Carotenoid composition of commercial mangoes from Brazil. Lebensm.-Wiss. U.-Technol. **1989**, 22, 100-103.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **2000**. (<http://www.ibge.gov.br>)
- Kimura, M.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Yokoyama, S. M. Cultivar differences and geographic effects on the carotenoid composition and vitamin A value of papaya. Lebensm.-Wiss. U.-Technol. **1991**, 24, 415-418.
- Klein, B. P.; Perry, A. K. Ascorbic acid and vitamin A activity in selected vegetables from different geographical areas of the United States. J. Food Sci. **1982**, 47, 941-945.
- Mercadante, A. Z.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Britton, G. HPLC and mass spectrometric analysis of carotenoids from mango. J. Agric. Food Chem. **1997**, 45, 120-123.
- Mercadante, A. Z.; Rodriguez-Amaya, D. B. Effects of ripening, cultivar differences, and processing on the carotenoid composition of mango. J. Agric. Food Chem. **1998**, 46, 128-130.

- Padula, M.; Rodriguez-Amaya, D. B. Characterization of the carotenoids and assessment of the vitamin A value of Brazilian guavas. *Food Chem.* 1986, 20, 11-19.
- SAS Institute Inc. SAS/STAT Guide for Personal Computers, version 6.03; SAS Institute: Cary, NC, **1987**.
- Selman, J. D. The vitamin C content of some kiwifruits (*Actinidia chinensis* Planch., variety Hayward). *Food Chem.* **1983**, 11, 63-75.
- Vieira da Silva, V. Aproveitamento Industrial do Caju. In: Caju: 500 Perguntas, 500 Respostas. Embrapa. Ceará. **1998**. 163 – 212.
- Wills, R. B. H. Composition of Australian foods, fresh fruit and vegetables. *Food Technol. Australia.* **1987**, 39, 523-526.
- www.bibirt.futuro.usp.br/acervo/paradidat/frutas/caju

Table 1. Main Properties, Obtained by HPLC, of Carotenoids of Cashew Apple from São Paulo and Piauí

Peak n ^o ^a	Carotenoid	t _R (min)	λ _{max} ^b (nm)	%III/II
1	violaxanthin	2.8 - 3.5	416, 437, 466	98
2	lutein	3.9 - 4.5	420, 443, 471	53
3	not identified ^c	4.4 - 4.5	420	0
4	zeaxanthin	4.5 - 5.3	422, 447, 474	25
5	zeinoxanthin	5.8 - 6.1	423, 443, 471	50
6	β-cryptoxanthin	6.5 - 7.0	(420), 449, 476	29
7	cis β-cryptoxanthin	7.3 - 7.6	335, (420), 445, 470	22
8	ζ-carotene	8.2 - 9.0	380, 401, 425	112
9	α-carotene	10.2 - 11.0	423, 443, 472	49
10	β-carotene	11.3 - 12.0	(425), 450, 477	23
11	phytofluene	11.9 - 12.6	330, 347, 365	96
12	9-cis β-carotene +		335, (422), 446, 471	12
	13-cis β-carotene	13.0 - 14.0	338, (425), 443, 468	13
13	not identified	13.5 - 15.2	380, 400, 424	134

^aNumbered according to the chromatograms shown in Figures 1 and 2. ^bObtained with diode array detector in methanol. ^cProbably not a carotenoid compound. Brackets indicate shoulder.

Table 2. Carotenoid Composition and Vitamin A Value of Cashew Apple from Piauí and São Paulo

Carotenoids	Concentration ($\mu\text{g}/100\text{g}$)					
	Piauí State			São Paulo State		
	Yellow	Red	Red Rounded	Yellow	Red	Red
violaxanthin	8.17 $\pm$ 3.47	6.92 $\pm$ 0.69	9.57 $\pm$ 2.46	ND	ND	ND
lutein	4.58 $\pm$ 1.15	4.57 $\pm$ 1.51	4.67 $\pm$ 1.29	12.59 $\pm$ 3.78	13.14 $\pm$ 1.59	13.14 $\pm$ 1.59
not identified	ND	ND	ND	0.32 $\pm$ 0.71	1.06 $\pm$ 2.36	1.06 $\pm$ 2.36
zeaxanthin	1.30 $\pm$ 1.27	ND	2.75 $\pm$ 1.50	ND	ND	ND
zeinoxanthin	9.09 $\pm$ 0.72	9.82 $\pm$ 1.97	4.84 $\pm$ 1.00	7.37 $\pm$ 2.68	5.10 $\pm$ 0.00	5.10 $\pm$ 0.00
β -cryptoxanthin	52.99 $\pm$ 11.58	59.59 $\pm$ 26.74	64.37 $\pm$ 12.93	9.68 $\pm$ 1.48	7.65 $\pm$ 0.99	7.65 $\pm$ 0.99
<i>cis</i> - β -cryptoxanthin	8.29 $\pm$ 2.46	8.61 $\pm$ 4.37	7.58 $\pm$ 1.49	1.09 $\pm$ 2.42	5.93 $\pm$ 2.23	5.93 $\pm$ 2.23
ζ -carotene	ND	ND	ND	ND	0.25 $\pm$ 0.57	0.25 $\pm$ 0.57
α -carotene	25.27 $\pm$ 10.53	35.05 $\pm$ 17.87	5.92 $\pm$ 1.54	26.86 $\pm$ 5.05	51.92 $\pm$ 8.48	51.92 $\pm$ 8.48
β -carotene	51.40 $\pm$ 25.20	67.94 $\pm$ 22.85	16.56 $\pm$ 2.75	37.96 $\pm$ 10.78	66.80 $\pm$ 11.00	66.80 $\pm$ 11.00
9- +13- <i>cis</i> - β -carotene	10.45 $\pm$ 4.78	11.01 $\pm$ 3.81	3.31 $\pm$ 0.59	8.21 $\pm$ 1.09	15.61 $\pm$ 4.43	15.61 $\pm$ 4.43
not identified	ND	ND	ND	0.07 $\pm$ 0.16	0.66 $\pm$ 1.47	0.66 $\pm$ 1.47
total	173.52 $\pm$ 39.72	203.50 $\pm$ 41.52	119.22 $\pm$ 16.73	98.81 $\pm$ 16.45	155.40 $\pm$ 23.64	155.40 $\pm$ 23.64
vitamin A value (RE ^b /100g)	16.96 $\pm$ 5.67	15.83 $\pm$ 5.25	9.48 $\pm$ 1.14	9.85 $\pm$ 2.44	17.27 $\pm$ 2.40	17.27 $\pm$ 2.40

^aMean and standard deviation of five sample lots. ND, not detected. ^bRE, retinol equivalent

Table 3. Ascorbic Acid Composition of Cashew Apple from Different Varieties and Geographic Locations

Ascorbic acid	Concentration (mg/100g) ^a			
	São Paulo State		Piauí State	
	Yellow	Red	Yellow	Rounded red
total	108.80 ± 21.15	105.73 ± 20.01	125.12 ± 18.15	117.71 ± 28.69
				104.07 ± 22.30

^aMean and standard deviation of five sample lots.

Table 4. Statistical *p* Values for Comparison among Different Varieties and Geographic Location

Compounds	Cultivar comparison				Local comparison	
	Southeast		Northeast		yellow type	red type
	ey x er	ey x rr	er x rr	ey x rr		
violaxanthin	1.0000	0.0301	0.0139	0.0001	0.0001	0.0001
lutein	0.5588	0.9994	0.8842	0.8848	0.0001	0.0001
zeaxanthin	1.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	1.0000
zeinoxanthin	0.0001	0.3237	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
β-cryptoxanthin	0.5655	0.1231	0.0087	0.2634	0.0001	0.0001
cis-β-cryptoxanthin	0.1332	0.7362	0.4169	0.2517	0.0001	0.0001
α-carotene	0.0014	0.0126	0.0001	0.0001	0.0927	0.0158
β-carotene	0.0001	0.0063	0.0001	0.0001	0.0057	0.2525
cis-β-carotene	0.0001	0.5919	0.0001	0.0001	0.4301	0.0001
total carotenoid	0.0002	0.0030	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
vitamin A value	0.0001	0.2516	0.0001	0.0001	0.0001	0.9100
ascorbic acid	0.6408	0.2626	0.0018	0.0406	0.0148	0.0713

ey = elongated yellow, er = elongated red, rr = rounded red, SP = São Paulo State (Southeast), and PI = Piauí State (Northeast).

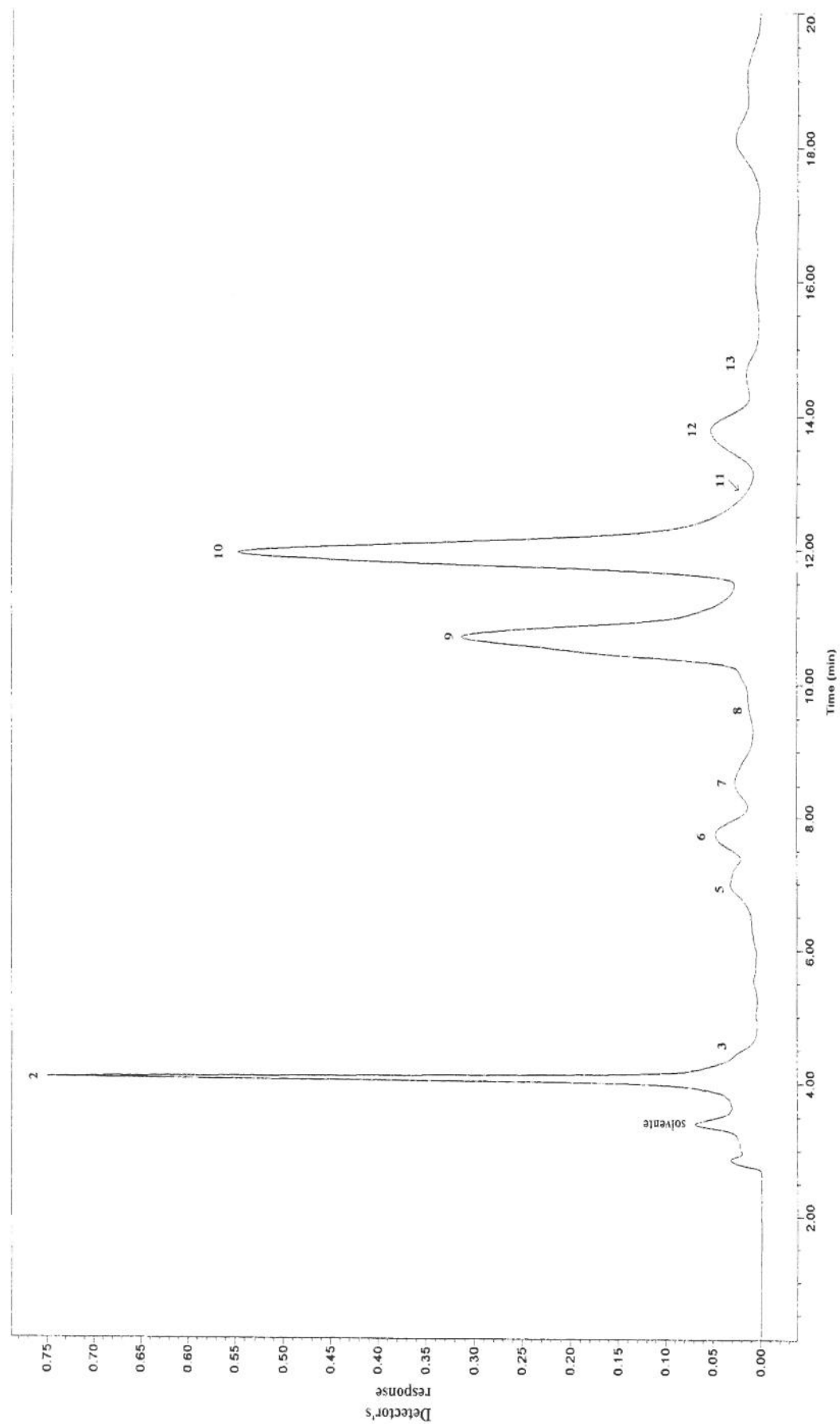


Figure 1. Chromatogram of carotenoids, obtained by HPLC, of red cashew apple from the Southeast. Chromatographic conditions: C_{18} Vydac column (5 μ m, 250 x 4.6 mm), T of 29°C, mobile phase: 100% MeOH at 1 mL/min. Detection at λ_{max} . Peak identification is given in Table 1.

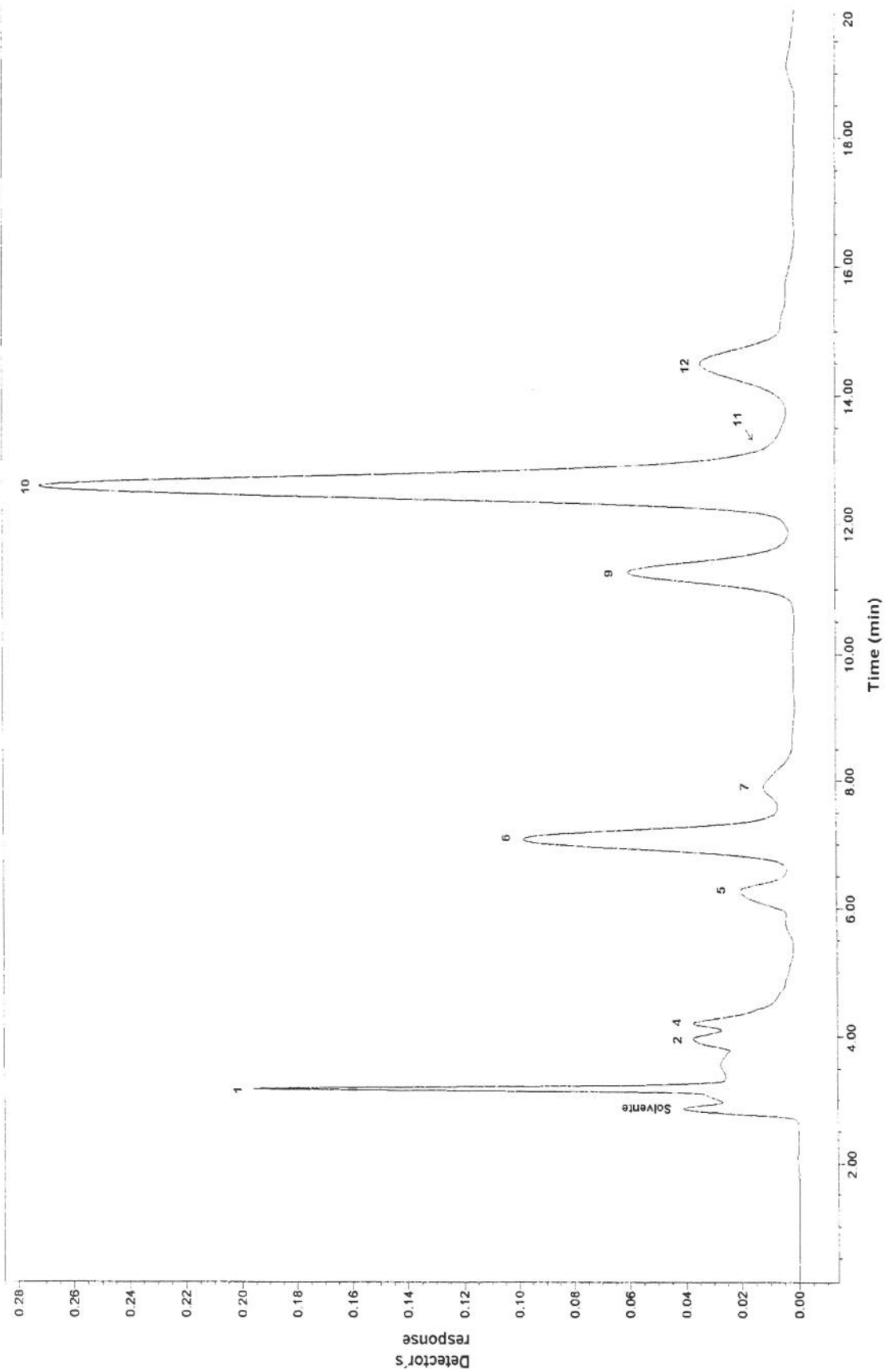
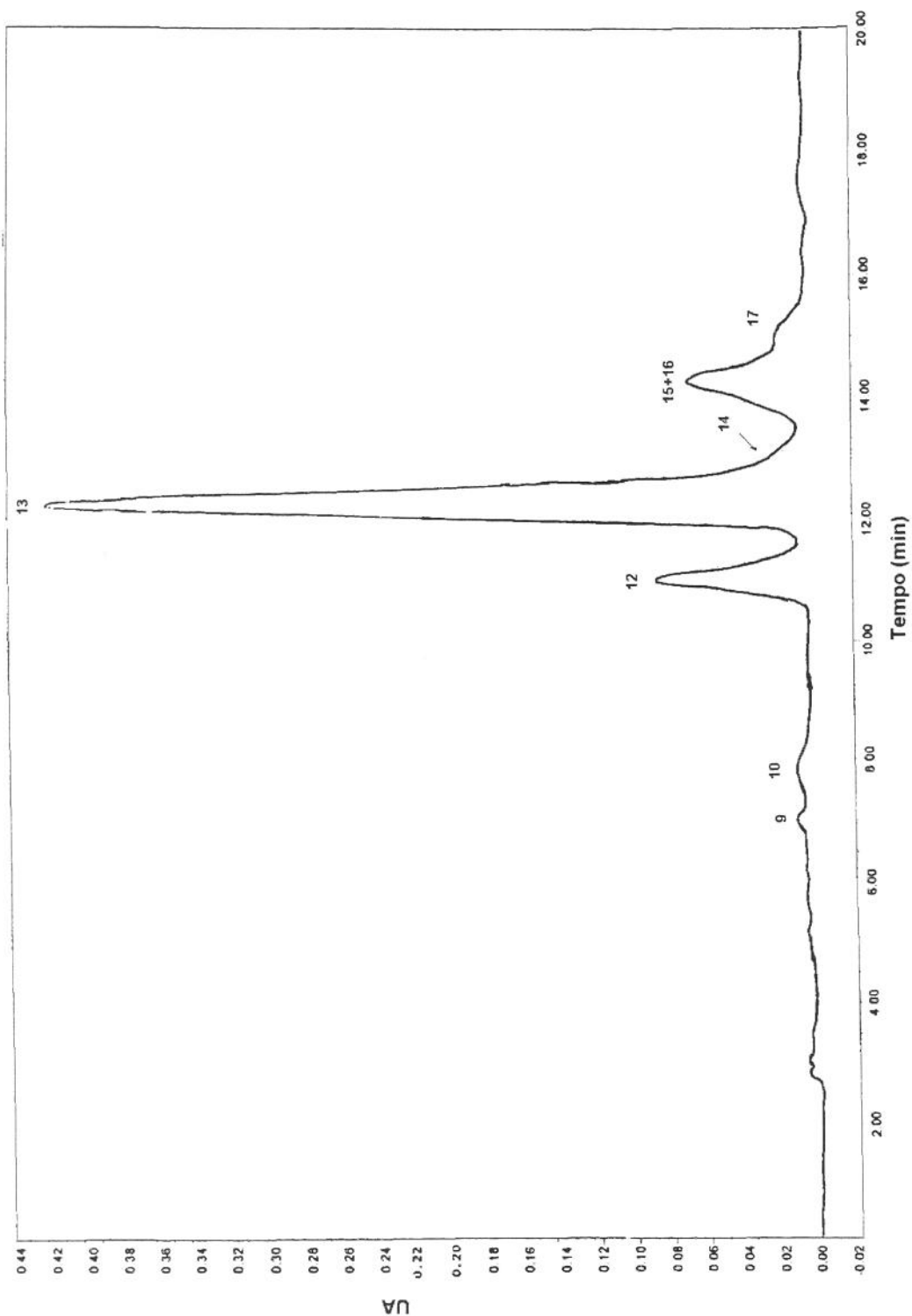
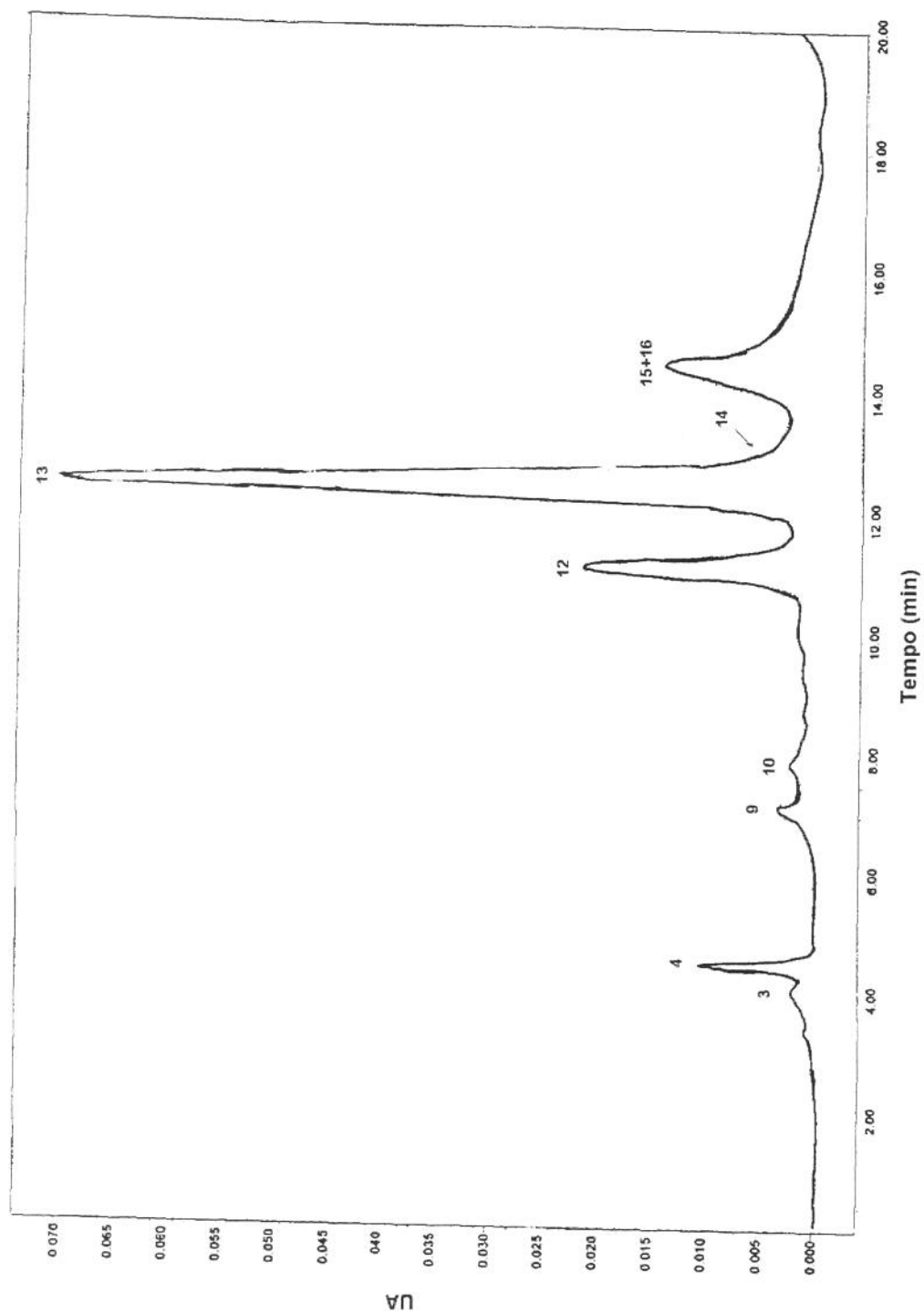


Figure 2. Chromatogram of carotenoids, obtained by HPLC, of yellow cashew apple from the Northeast. Chromatographic conditions: C_{18} Vydac column (5 μ m, 250 x 4.6 mm), T of 29°C, mobile phase: 100% MeOH at 1 mL/min Detection at λ_{max} . Peak identification is given in Table 1.

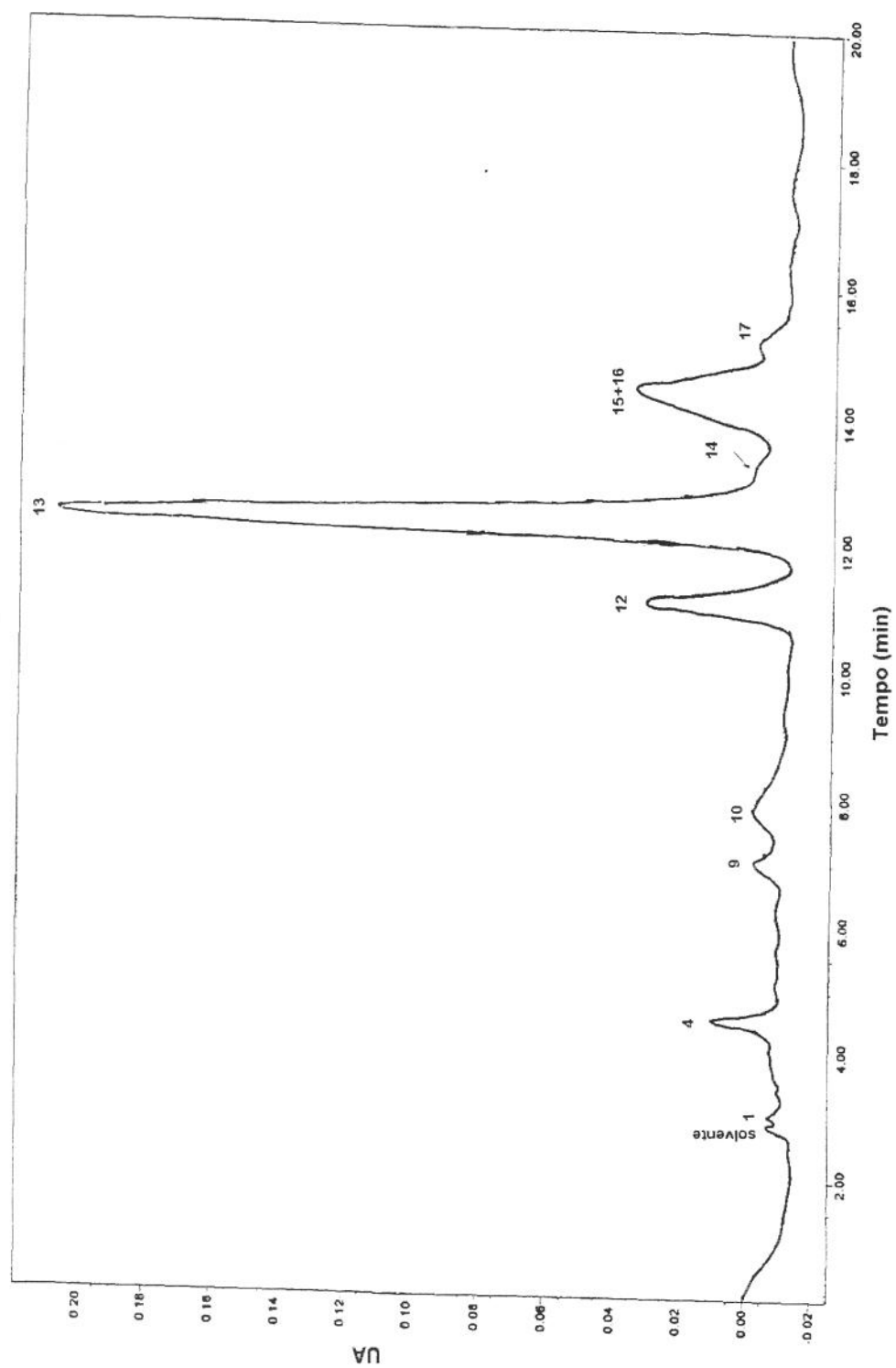
ANEXOS



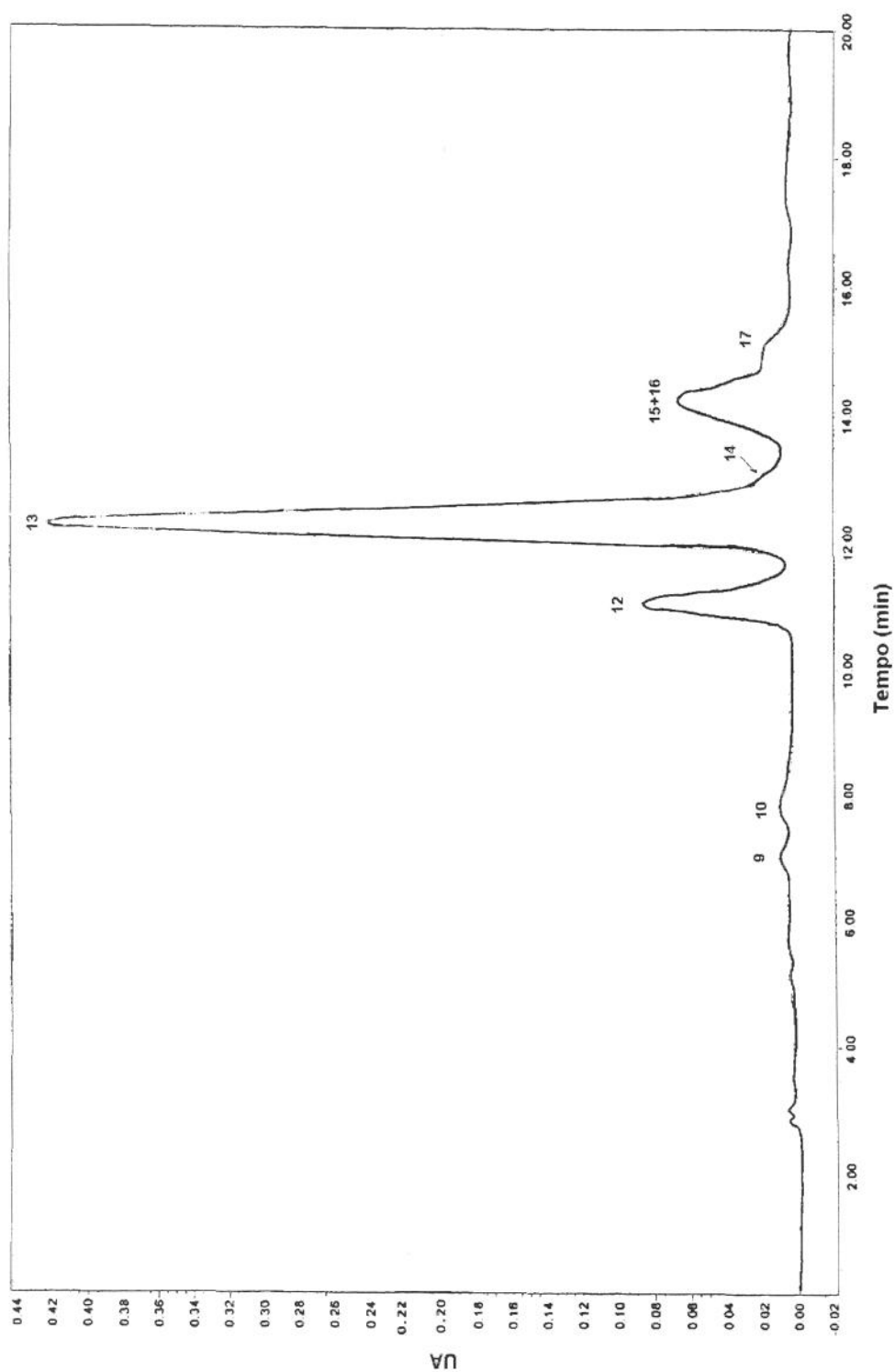
Anexo 1. Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de polpa congelada de caju. Condições cromatográficas: coluna C₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 ml/min. A tabela 1 (capítulo 2) apresenta a identificação dos picos.



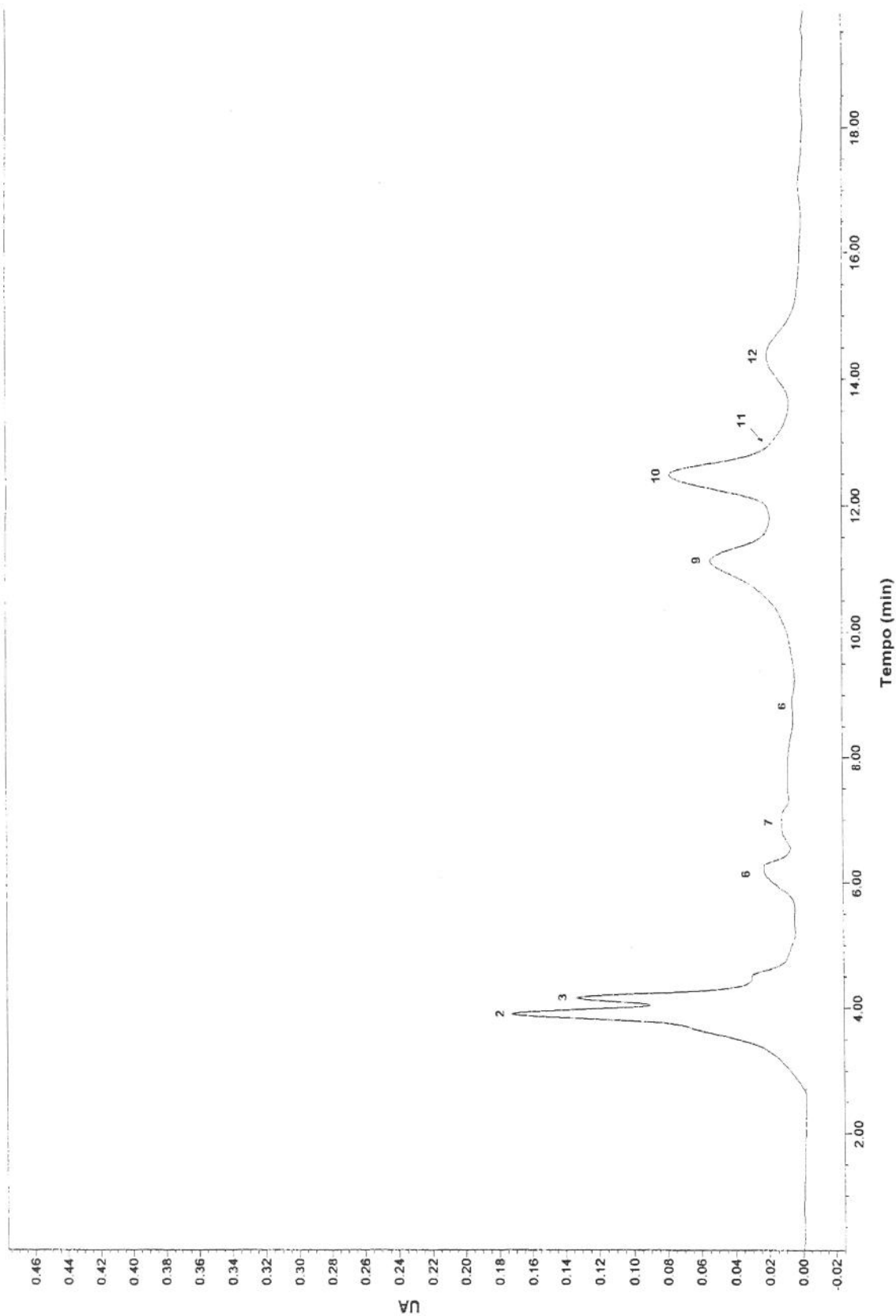
Anexo 2. Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de néctar de caju. Condições cromatográficas: coluna C_{18} Vydac ($5\ \mu\text{m}$, $250 \times 4,6\ \text{mm}$), T de 29°C , fase móvel: 100% MeOH a 1 ml/min. A tabela 1 (capítulo 2) apresenta a identificação dos picos.



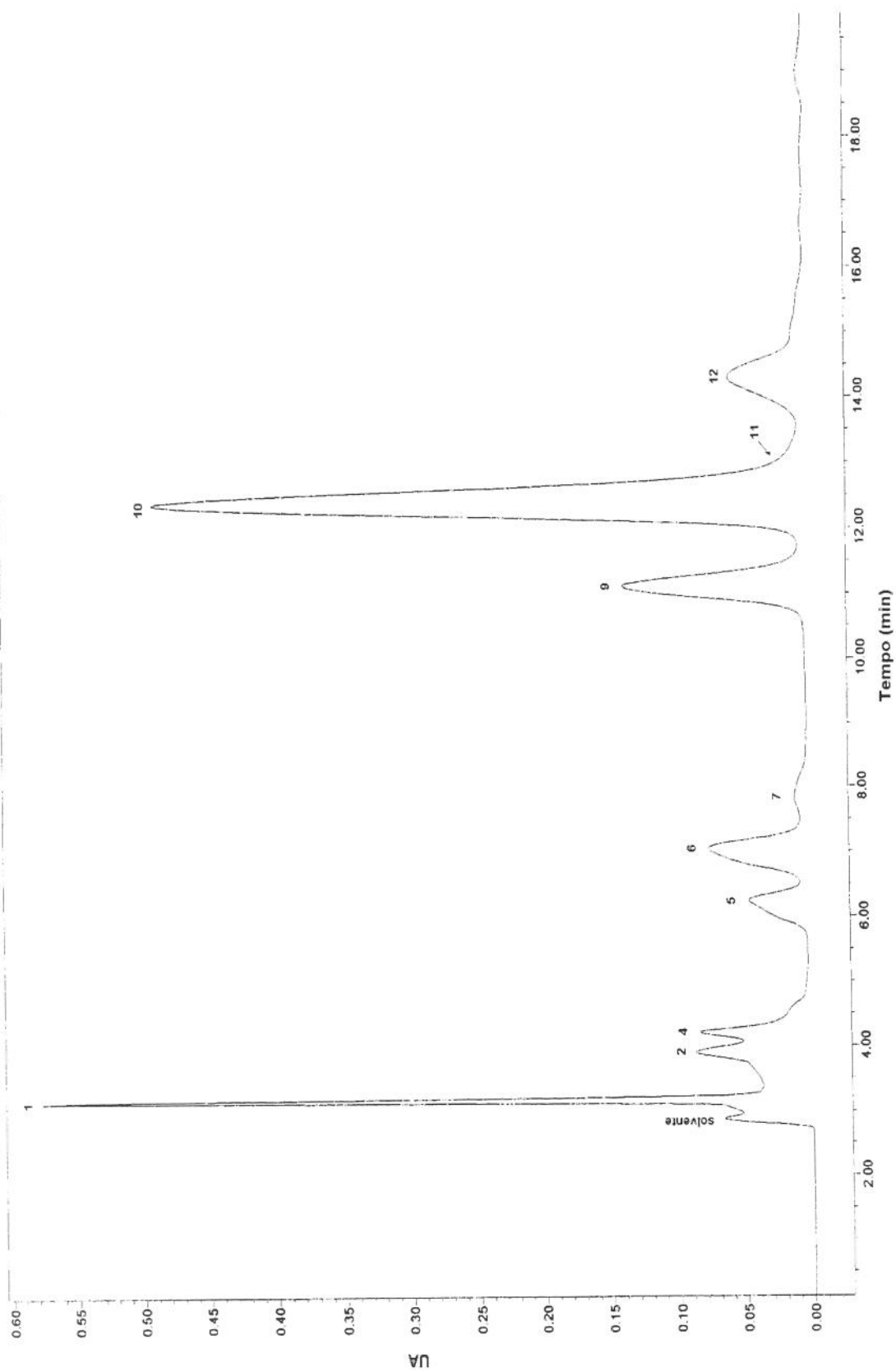
Anexo 3. Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de suco diluído de caju. Condições cromatográficas: coluna C₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 ml/min. A tabela 1 (capítulo 2) apresenta a identificação dos picos.



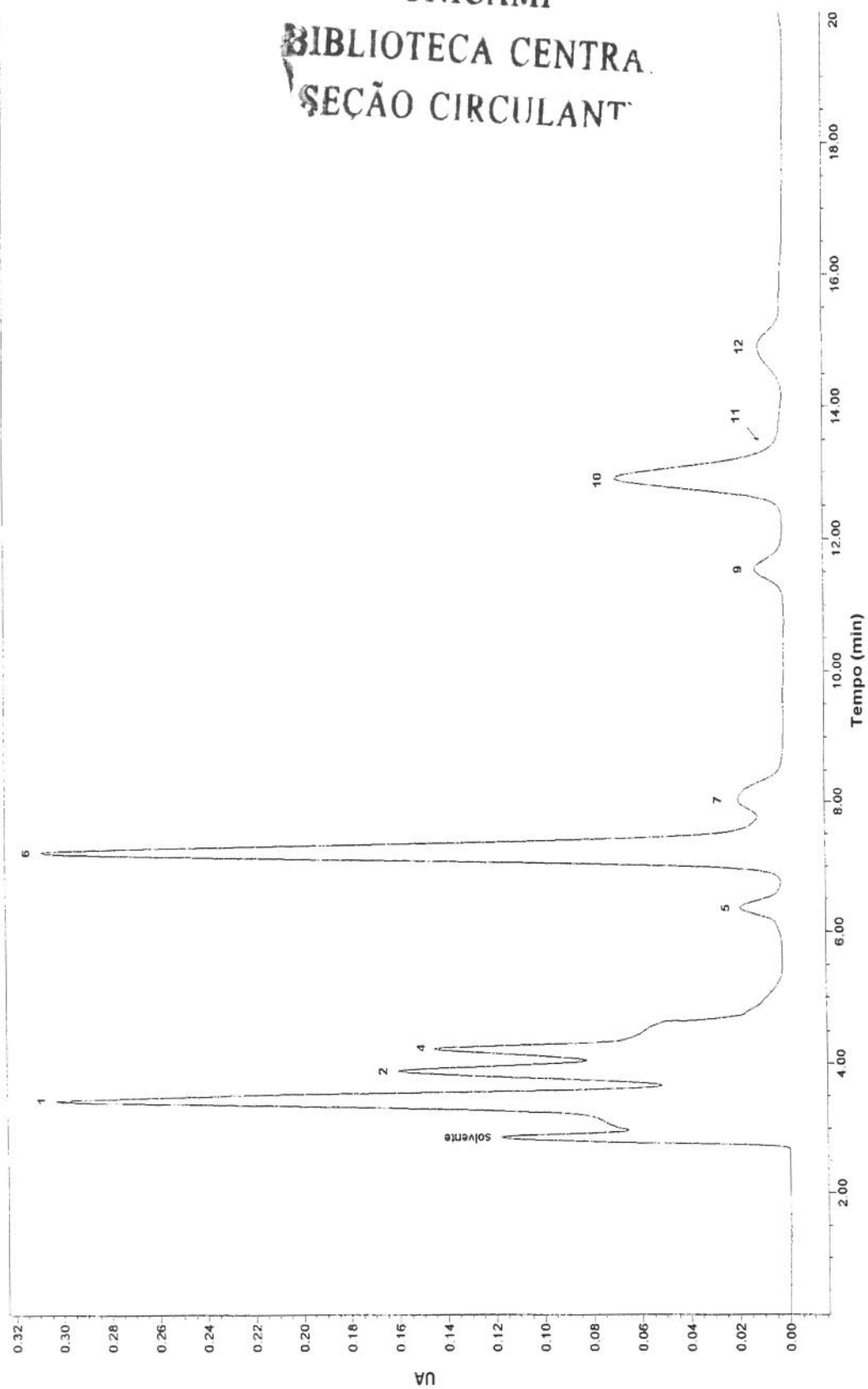
Anexo 4. Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de suco concentrado açucarado de caju. Condições cromatográficas: coluna C₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 ml/min. A tabela I (capítulo 2) apresenta a identificação dos picos.



Anexo 5. Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de caju amarelo (região sudeste). Condições cromatográficas: coluna C₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 ml/min. A tabela 1 (capítulo 3) apresenta a identificação dos picos.



Anexo 6. Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de caju vermelho (região nordeste). Condições cromatográficas: coluna C₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 ml/min. A tabela 1 (capítulo 3) apresenta a identificação dos picos.



Anexo 7. Cromatograma, obtido por CLAE, dos carotenóides de caju vermelho arredondado (região nordeste). Condições cromatográficas: coluna C₁₈ Vydac (5 µm, 250 x 4,6 mm), T de 29°C, fase móvel: 100% MeOH a 1 ml/min. A tabela 1 (capítulo 3) apresenta a identificação dos picos.