

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer

*Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Hana Kiyoko Arima e
aprovada pela Comissão julgadora em 20.11.87.
Campinas, 20 de novembro de 1987.*

Delia R. Ar

Presidente da Banca

15/87
COMPOSIÇÃO DE CAROTENÓIDES DE
CUCURBITÁCEAS BRASILEIRAS

15/87
HANA KIYOKO ARIMA
engenheiro de alimentos
Dra. DELIA RODRIGUEZ-AMAYA
ORIENTADORA

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de MESTRE em Ciência de Alimentos.

Campinas - SP - 1987

Dedico aos meus pais e
aos meus irmãos

AGRADECIMENTOS

À Professora Dêlia B. Rodríguez-Amaya meu especial agradecimento pela orientação segura, incentivo, paciência e amizade durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao ITAL pelo tempo proporcionado e à FEA pelo curso oferecido e pelo laboratório cedido para a realização deste treinamento em investigação científica.

À EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária pela bolsa concedida durante a primeira fase do curso.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida durante a fase final dos trabalhos de laboratório.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo suporte financeiro para desenvolvimento da parte prática deste trabalho.

Aos Drs. Eidiomar Angelucci e Nélson José Beraquet pelo incentivo e apoio.

A todo o pessoal do laboratório de Análises de Alimentos da FEA, das Seções de Carnes e Derivados e Glicídeos e Diversos do ITAL, pelo apoio.

À Enga. Alba Lúcia Nisida e ao pessoal da Seção de Frutas e Doces do ITAL pela ajuda no processamento em escala piloto.

Ao Dr. Hiroshi Nagai pela ajuda na escolha da matéria-prima.

às Professoras Lúcia Valente Soares e Almira M.V. Dantas pela ajuda na obtenção de amostras do Nordeste.

Ao Professor Waldemiro Sgarbieri por permitir o uso do espectrofotômetro do laboratório de Nutrição durante todo o trabalho.

Ao Dr. Issao Shirose pela ajuda na análise estatística.

Aos Professores Marilene De V.C. Penteado, Maria José Roncada e Emílio S. Contreras-Guzmán pelas sugestões.

À Srta. Vera Maria Barbosa Luporini pela revisão do vernáculo.

Às Sras. Marlene Amorim Santos pela datilografia, Dora Regina Duarte Chiaramonte pelo desenho e Sr. Antonio Carriero pela fotografia.

À ABIA - Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação pelas cópias xerográficas fornecidas.

A todos que me compreenderam e apoiaram.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
RESUMO.....	xi
SUMMARY.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Carotenóides e suas Funções.....	3
2.2. Carotenóides de Abóboras e Morangas.....	17
2.3. Produção e Consumo de Abóboras e Morangas em São Paulo e Nordeste.....	42
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	49
3.1. Matéria-prima.....	49
3.2. Preparo da Amostra "in natura".....	49
3.3. Preparo Doméstico.....	52
3.3.1. Cozido em água.....	53
3.3.2. Refogado.....	53
3.3.3. Doce caseiro.....	53
3.4. Processamento em Escala Piloto.....	54
3.5. Determinação dos Carotenóides.....	56
3.5.1. Extração.....	56
3.5.2. Saponificação.....	57
3.5.3. Separação dos carotenóides.....	58
3.5.3.1. Cromatografia em coluna de MgO:Hy flosupercel (1:2).....	58
3.5.3.2. Recromatografia em coluna de alumina.....	59
3.5.4. Identificação dos carotenóides.....	59

3.5.4.1. Espectrofotometria de absorção na região visível.....	59
3.5.4.2. Cromatografia em camada delgada de sílica-gel.....	59
3.5.4.3. Reações químicas específicas.....	60
(a) Configuração <u>cis-trans</u>	60
(b) Presença de grupos epóxidos.....	60
(c) Teste para cetocarotenóides..	61
(d) Testes para hidroxilos.....	61
3.5.5. Quantificação dos carotenóides.....	62
3.5.6. Cálculo do valor de vitamina A.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1. Carotenóides de Moranga <i>C.maxima</i>	63
4.1.1. Composição qualitativa.....	63
4.1.2. Composição quantitativa.....	80
4.1.3. Mudanças dos carotenóides com o preparo do místico.....	84
4.1.3.1. Na refogada.....	84
4.1.3.2. No doce caseiro.....	91
4.2. Carotenóides de Abóbora <i>C.moschata</i> cultivar Menina Verde.....	93
4.2.1. Composição qualitativa.....	93
4.2.1.1. Estádio imaturo.....	93
4.2.1.2. Estádio maduro.....	97
4.2.2. Composição quantitativa.....	107
4.2.2.1. Estádio imaturo.....	107
4.2.2.2. Estádio maduro.....	107
4.2.3. Mudança dos carotenóides com o amadurecimento.....	110
4.2.4. Mudança dos carotenóides com o preparo doméstico.....	111

	Página
4.2.4.1. Na descascada.....	112
4.2.4.2. Na cozida.....	112
4.2.4.3. Na refogada.....	113
4.2.5. Mudança dos carotenóides com o processamento.....	114
4.3. Carotenóides da Abóbora <i>C.pepo</i> Cultivar Caserta..	117
4.3.1. Composição qualitativa.....	117
4.3.2. Composição quantitativa.....	125
4.3.3. Mudança nos carotenóides com o preparo doméstico.....	125
4.3.3.1. Na descascada.....	125
4.3.3.2. Na cozida.....	130
4.4. Carotenóides de Abóbora Híbrida Tetsukabuto.....	130
4.4.1. Composição qualitativa.....	130
4.4.2. Composição quantitativa.....	135
4.4.3. Mudança nos carotenóides com o preparo doméstico.....	139
4.4.3.1. Na descascada.....	139
4.4.3.2. Na cozida.....	142
4.4.3.3. Na refogada.....	142
4.5. Carotenóides da Abóbora <i>C.moschata</i> Variedade Baianinha.....	145
4.5.1. Composição qualitativa.....	145
4.5.2. Composição quantitativa.....	149
4.6. Carotenóides da <i>C.maxíma</i> Variedade Jerimum Caboclo.....	153
4.6.1. Composição qualitativa.....	153
4.6.2. Composição quantitativa.....	153
4.7. Comparação do Valor de Vitamina A.....	159
4.7.1. Nas amostras "in natura".....	159

4.7.2. Mudanças no valor de vitamina A com o preparo doméstico.....	162
4.7.2.1. Remoção da casca.....	162
4.7.2.2. Cozimento em água.....	162
4.7.2.3. Refogar.....	163
4.7.2.4. Preparo do doce caseiro.....	163
4.7.3. Mudanças no valor de vitamina A com o processamento.....	166
5. CONCLUSÕES.....	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	170
ANEXOS.....	183

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
1. Efetividade biológica do β -caroteno e da vitamina A..	10
2. Atividade provitamínica A de carotenóides em relação ao β -caroteno.....	12
3. Biopotência de isômeros de acordo com vários autores.	13
4. Disponibilidade de caroteno de cucurbitáceas em seres humanos.....	15
5. Teores de carotenos em abóboras de verão.....	20
6. Teores de carotenos em abóboras e morangas após estocagem de inverno.....	21
7. Teores de carotenos de abóboras e morangas de inverno cultivadas nas mesmas condições de solo e fertilizantes.....	22
8. Teores de carotenos durante estocagem, na base úmida ajustada.....	25
9. Carotenos em abóboras japonesas.....	28
10. Isômeros de α - e β -carotenos em abóboras e morangas "in natura", congeladas e cozidas.....	34
11. Isômeros de α - e β -carotenos em abóboras e morangas enlatadas e cozidas sob pressão.....	35
12. Carotenóides de abóboras de inverno "in natura".....	39
13. Mudança dos carotenóides e do valor de vitamina A de abóboras de inverno com o enlatamento.....	40
14. Quantidade em 1.000kg de abóboras e morangas comercializadas nas centrais de abastecimento do estado de São Paulo e Nordeste, em 1985.....	43
15. Ingestão média diária de vitamina A (μ g) per capita no Nordeste.....	45

16. Quantidade de vitamina A ingerida por comensal-dia no Nordeste.....	46
17. Quantidade de vitamina A ingerida por comensal-dia no Estado de São Paulo.....	47
18. Características das abóboras e morangas do Estado de São Paulo.....	50
19. Características da abóbora e do jerimum do Nordeste..	51
20. Propriedades dos carotenóides da moranga <i>C.maxima</i>	64
21. Composição quantitativa dos carotenóides da moranga <i>C.maxima</i>	82
22. Mudança na composição dos carotenóides da moranga <i>C. maxima</i> com o preparo doméstico.....	85
23. Propriedades dos carotenóides da abóbora <i>C.moschata</i> cultivar Menina Verde, imatura.....	94
24. Propriedades dos carotenóides da abóbora <i>C.moschata</i> cultivar Menina Verde, madura.....	103
25. Composição quantitativa dos carotenóides da abóbora <i>C.moschata</i> cultivar Menina Verde, nos estádios imaturo e maduro.....	109
26. Comparação da composição dos carotenóides na abóbora <i>C.moschata</i> cultivar Menina Verde imatura, na polpa com e sem casca.....	112
27. Mudança na composição dos carotenóides da abóbora <i>C. moschata</i> cultivar Menina Verde imatura com o preparo doméstico.....	113
28. Mudança na composição dos carotenóides da abóbora <i>C. moschata</i> cultivar Menina Verde madura com o processamento.....	116
29. Propriedades dos carotenóides da abobrinha <i>C.pepo</i> cultivar Caserta.....	119

30. Composição quantitativa dos carotenóides da abobrinha <i>C.pepo</i> cultivar Caserta.....	128
31. Comparação da composição dos carotenóides da abobrinha <i>C.pepo</i> cultivar Caserta, na polpa com e sem casca	129
32. Mudança da composição dos carotenóides da abobrinha <i>C.pepo</i> cultivar Caserta com o preparo doméstico.....	131
33. Propriedades dos carotenóides da abóbora híbrida Tetsukabuto.....	132
34. Composição quantitativa dos carotenóides da abóbora híbrida Tetsukabuto.....	138
35. Comparação da composição dos carotenóides da abóbora híbrida Tetsukabuto na casca e na polpa com e sem casca.....	140
36. Mudança na composição dos carotenóides da abóbora híbrida Tetsukabuto com o preparo doméstico.....	143
37. Propriedades dos carotenóides da abóbora <i>C. moschata</i> variedade Baianinha.....	146
38. Composição quantitativa dos carotenóides da abóbora <i>C.moschata</i> variedade Baianinha.....	152
39. Propriedades dos carotenóides da <i>C.maxíma</i> variedade Jerimum Caboclo.....	154
40. Composição quantitativa dos carotenóides da <i>C.maxíma</i> variedade Jerimum Caboclo.....	158
41. Carotenóides provitamínicos A e sua distribuição em abóboras e morangas consumidas no estado de São Paulo e Nordeste.....	160
42. Valor de vitamina A na polpa de abóboras e de morangas submetidas ao preparo doméstico e ao processamento, expresso em 100g do produto.....	163
43. Retenção de vitamina A em polpa de abóboras e de morangas submetidas ao preparo doméstico e ao processamento.....	165

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1. Estruturas do licopeno e do β -caroteno.....	4
2. Biossíntese de alguns carotenóides.....	6
3. Fluxograma de processamento do doce de abóbora em massa, em escala piloto.....	55
4. Estruturas <u>trans</u> dos carotenóides identificados de <u>mo</u> ranga <i>C.maxíma</i>	65
5. Separação dos carotenóides de uma das amostras da <u>mo</u> ranga <i>C.maxíma</i>	67
6. Espectros de absorção do α -caroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	68
7. Espectros de absorção do β -caroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	68
8. Espectros de absorção do <u>cis</u> - ζ -caroteno em éter de <u>pe</u> tróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	69
9. Espectro de absorção do mutatocromo (5,8-monoepoxi- β -caroteno) em éter de petróleo.....	69
10. Espectros de absorção do pigmento A em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	71
11. Espectro de absorção do pigmento B em éter de petróleo.....	71
12. Espectros de absorção da β -criptoxantina em éter de petróleo (—) e após isomerização catalisada por iodo (---).....	73

13. Espectros de absorção da α -criptoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo. (---).....	73
14a. Espectros de absorção da taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo. (---).....	74
14b. Espectros de absorção da taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) em etanol 95% (—) e dos produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).....	74
15a. Espectros de absorção da violaxantina (5,6,5',6'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	75
15b. Espectros de absorção da violaxantina (5,6,5',6'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) em etanol 95% (—) e dos produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---)....	75
16. Espectros de absorção da luteína em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	76
17. Espectros de absorção da zeaxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	76
18a. Espectros de absorção da <u>cis</u> -luteoxantina (<u>cis</u> -5,6,5',8'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	78
18b. Espectros de absorção da <u>cis</u> -luteoxantina (<u>cis</u> -5,6,5',8'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) em etanol 95% (—) e dos produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---)	78
19. Espectros de absorção do 3,3',4'-triidroxi- α -caroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	79

20. Espectros de absorção da 5,8-monoepoxi- α -criptoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo(---).....	79
21. Espectros de absorção da <u>cis</u> -luteína em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	81
22a. Espectros de absorção da neoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	81
22b. Espectros de absorção da neoxantina em etanol 95% (—) e dos produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).....	87
23. Espectros de absorção da flavoxantina (5,8-monoepoxi-luteína) em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	87
24. Espectros de absorção do pigmento C em éter de petróleo	89
25. Espectros de absorção do pigmento D em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	89
26. Espectros de absorção do pigmento E em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	90
27. Espectros de absorção do pigmento F em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	90
28. Espectros de absorção da <u>cis</u> -taraxantina (<u>cis</u> -5,6-monoepoxi-luteína) em éter de petróleo	92
29. Separação dos carotenóides de uma das amostras de abóbora <i>C.moschata</i> cultivar Menina Verde imatura.....	95
30. Estruturas <u>trans</u> dos carotenóides identificados na abóbora <i>C.moschata</i> cultivar Menina Verde imatura....	96

31. Espectro de absorção do <u>cis</u> - β -caroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	98
32a. Espectros de absorção da 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	98
32b. Espectros de absorção da 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).....	99
33a. Espectros de absorção da <u>cis</u> -violaxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	99
33b. Espectros de absorção da <u>cis</u> -violaxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).....	100
34a. Espectros de absorção da <u>cis</u> -anteraxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	100
34b. Espectros de absorção da <u>cis</u> -anteraxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).....	101
35. Estruturas <u>trans</u> dos carotenóides identificados na abóbora <i>C.moschata</i> Menina Verde madura	104
36. Separação dos carotenóides de uma das amostras da abóbora <i>C.moschata</i> Menina Verde madura	105
37. Espectros de absorção do α -zeacaroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	106
38. Espectros de absorção do aurocromo (5,8,5',8'-diepoxi-criptoxantina) em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	106

39. Espectros de absorção do δ -caroteno em éter de petr $\bar{o}$ leo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---) ...	108
40. Espectros de absorção do γ -caroteno em éter de petr $\bar{o}$ leo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---)....	108
41. Espectros de absorção da <u>cis</u> -auroxantina (<u>cis</u> -5,8,5',8'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) em éter de petr $\bar{o}$ leo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	118
42. Espectro de absorção da <u>cis</u> -flavoxantina (<u>cis</u> -5,8-monopoxi-luteína) em éter de petr $\bar{o}$ leo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	118
43. Estruturas <u>trans</u> dos carotenóides identificados na abobrinha <i>C.pepo</i> cultivar Caserta	120
44. Separação dos carotenóides de uma das amostras de abobrinha <i>C.pepo</i> cultivar Caserta	121
45. Espectros de absorção do pigmento B, em éter de petr $\bar{o}$ leo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	123
46. Espectros de absorção da zeinoxantina em éter de petr $\bar{o}$ leo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	123
47a. Espectros de absorção do 5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina em éter de petr $\bar{o}$ leo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	124
47b. Espectros de absorção do 5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos após adição de HCl 0,1N (---).....	124
48a. Espectros de absorção do 5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina em éter de petr $\bar{o}$ leo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	126
48b. Espectros de absorção do 5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos após adição de HCl 0,1N (---).....	126

49. Espectro de absorção do <u>cis</u> -3,3',4'-triidroxí- α -caroteno em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	127
50. Estruturas <u>trans</u> dos carotenóides identificados na abóbora híbrida Tetsukabuto.....	133
51. Separação dos carotenóides de uma das amostras da abóbora híbrida Tetsukabuto.....	134
52. Espectros de absorção do neurosporeno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	136
53. Espectros de absorção do pigmento G em éter de petróleo.....	137
54. Espectros de absorção da luteoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	137
55a. Espectros de absorção da 5,6-monoepoxi-zeinoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	141
55b. Espectros de absorção da 5,6-monoepoxi-zeinoxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos após adição de gotas de HCl 0,1N (---).....	141
56. Espectros de absorção da criptoflavina (5,8-monoepoxi-criptoxantina) em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	144
57. Espectros de absorção da auroxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	144
58. Estruturas <u>trans</u> dos carotenóides identificados na abóbora <i>C.moschata</i> variedade Baianinha.....	147
59. Separação dos carotenóides de uma das amostras de abóbora <i>C.moschata</i> variedade Baianinha.....	148

60a. Espectros de absorção do 5,6-monoepoxi- α -caroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	150
60b. Espectros de absorção do 5,6-monoepoxi- α -caroteno em etanol 95% (—) e de seus produtos após adição de gotas de HCl 0,1N (---).....	150
61a. Espectros de absorção do <u>cis</u> -5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	151
61b. Espectros de absorção do <u>cis</u> -5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos após adição de gotas de HCl 0,1N (---).....	151
62. Estruturas <u>trans</u> dos carotenóides identificados na <i>C.maxima</i> variedade Jerimum Caboclo.....	155
63. Separação dos carotenóides de uma das amostras da <i>C. maxima</i> variedade Jerimum Caboclo.....	156
64. Espectros de absorção do pigmento H em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).....	157

RESUMO

Quatro cultivares de cucurbitáceas (*C.maxíma* cultivar Exposição, *C.moschata* cultivar Menina Verde, *C.pepo* cultivar Caserta e híbrida F_1 Tetsukabuto), mais comercializadas no estado de São Paulo e duas variedades do Nordeste (*C.moschata* Baianinha e *C.maxíma* variedade Jerimum Caboclo) foram estudadas em termos da sua composição de carotenóides e do valor de vitamina A. Os resultados demonstraram a complexidade da composição com o número de carotenóides detectados em cada variedade, de 12 a 19. As variedades mais ricas em carotenóides totais foram as que apresentaram teores maiores de carotenóides provitamínicos A. Em ordem decrescente foram a *C.moschata* variedade Baianinha (317,8 $\mu\text{g/g}$ e 43.175 UI/100g), *C.moschata* cultivar Menina Verde madura (79,6 $\mu\text{g/g}$ e 8.624 UI/100g), *C.maxíma* variedade Jerimum Caboclo (76,5 $\mu\text{g/g}$ e 3.745 UI/100g), híbrida Tetsukabuto (52,4 $\mu\text{g/g}$ e 2.956 UI/100g), *C.maxíma* cultivar Exposição (46,0 $\mu\text{g/g}$ e 2.875 UI/100g), abobrinha *C.moschata* cultivar Menina Verde (5,4 $\mu\text{g/g}$ e 275 UI/100g) e abobrinha *C.pepo* cultivar Caserta (7,3 $\mu\text{g/g}$ e 258 UI/100g). Foi constatada uma variabilidade muito grande no teor de carotenóides entre as amostras, mesmo da mesma variedade.

Nos frutos de *C.moschata* variedade Baianinha, *C.moschata* cultivar Menina Verde madura e *C.maxíma* cultivar Exposição, de polpa alaranjada, o β -caroteno foi o principal carotenóide participante com 36,1 à 73,8% do total. Nos demais, de polpa amarelada e nas abobrinhas de polpa amarela pálida, o carotenóide mais abundante foi a luteína encontrada na faixa de 36,8 a 63,0% do total.

Comparando os estágios imaturo e maduro da *C.moschata* cultivar Menina Verde, as médias de α -caroteno aumentaram de 0,1 a 23,0 $\mu\text{g/g}$ e de β -caroteno de 1,5 a 39,3 $\mu\text{g/g}$, com a maturação. En

quanto cis- β -caroteno, 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina, taraxantina, cis-anteraxantina e luteoxantina desapareceram, cis- ζ -caroteno, α -zeacaroteno, aurocromo, δ -caroteno, γ -caroteno apareceram no vegetal maduro.

Foi estudado também o efeito das práticas mais difundidas no preparo doméstico sobre a composição dos carotenóides. A remoção da casca reduziu o valor de vitamina A. Os valores da polpa da *C. pepo* e *C. moschata* imatura, foram apenas um quinto do teor em relação ao fruto integral. Na abóbora híbrida Tetsukabuto foi confirmada também uma concentração maior de carotenóides na casca verde escura, apesar da polpa ser amarelada. De modo geral, o cozimento em água foi o que mostrou retenções maiores do valor provitamínico A (76,4 a 97,3%), seguido do refogar (59,4 a 91,1%) e do preparo do doce caseiro (54,4%). O preparo do doce em massa em escala piloto (67,5%) apresentou retenção maior que o do equivalente a nível caseiro.

SUMMARY

Four cultivars of squashes and pumpkins (*C.maxíma* cultivar Exposição, *C.moschata*, cultivar Menina Verde, *C.pepo* cultivar Caserta and the hybrid F₁ Tetsukabuto) most commercialized in the state of São Paulo and two varieties from the Northeast (*C.moschata* variety Baianinha and *C.maxíma* variety Jerimum Caboclo) were studied in terms of the carotenoids and the vitamin A values. The results revealed the complexity of the composition with the number of carotenoids detected in each variety ranging from 12 to 19. The varieties richest in total carotenoids were also the ones which presented the highest levels of provitamin A. In decreasing order, these were: *C.moschata* variety Baianinha (317.8µg/g, 43,175 IU/100g), mature *C.moschata* cultivar Menina Verde (79.6µg/g, 8,624 IU/100g), *C.maxíma* variety Jerimum Caboclo (76.5µg/g, 3,745 IU/100g), hybrid F₁ Tetsukabuto (52.4µg/g, 2,956 IU/100g), *C.maxíma* cultivar Exposição (46.0µg/g, 2,875 IU/100g), immature *C.moschata* cultivar Menina Verde (5.4µg/g, 275 IU/100g) and immature *C.pepo* cultivar Caserta (7.3µg/g, 258 IU/100g). Pronounced variation in the carotenoid concentrations were observed, even between samples of the same variety.

In the *C.moschata*, varieties Baianinha and the mature Menina Verde, and *C.maxíma* cultivar Exposição, all possessing orange pulp, β -carotene was the principal carotenoid accounting for 36.1 to 73.8% of the total carotenoid content. In the other vegetables, having yellow pulp, and the immature ones of pale yellow pulp, the most abundant carotenoid was lutein at the range of 36.8 to 63.0% of total.

Comparing the immature and mature *C.moschata* cultivar Menina Verde, α -carotene increased from an average of 0.1 to

23.0 μ g/g and β -carotene from 1.5 to 39.3 μ g/g on maturation. While cis- β -carotene, 5,6-monoepoxi- α -criptoxanthin, taraxanthin, cis-anteraxanthin and luteoxanthin disappeared, cis- ζ -carotene, α -zea carotene, aurochrome, δ -carotene, γ -carotene appeared in the mature vegetable.

The effect of common domestic practices on the carotenoid composition was also studied. Peeling markedly reduced the vitamin A value. The values of the pulp of *C.pepo* and the immature *C.moschata* were only one-fifth of those of the whole fruits. In the hybrid Tetsukabuto, the higher concentration of the carotenoids in the dark green peel was confirmed, although the pulp was yellow-orange. In general, boiling in water demonstrated greater retention of provitamin A value (76.4 to 97.3%) followed by stir-frying (59.4 to 91.1%) and home-made candied pumpkin preparation (54.4%). Retention in candied pumpkin (67.5%) prepared on pilot-plant scale was higher than the home-made product.

1. INTRODUÇÃO

A reavaliação dos teores de nutrientes tem sido objeto de preocupação crescente dos organismos ligados à saúde das populações, motivado pelo aprimoramento nas metodologias de análise, introdução de novos produtos e de métodos de preparo, bem como a de novas cultivares. Neste sentido, os valores de vitamina A dos alimentos tem merecido atenção por constituir um dos itens que mais sofreram estas modificações.

Os carotenóides de vegetais têm sido considerados a principal fonte de vitamina A na alimentação humana. Simpson (1983) reportou dados estatísticos de 68% de participação de carotenos de vegetais na vitamina A fornecida pela dieta da população mundial e de 82% na de países em desenvolvimento. Os possuidores de atividade vitamínica A contribuem com valores diferenciados de biopotência em função de sua estrutura, da absorção e conversão pelo organismo.

Já existem evidências também, de que os carotenóides, mesmo sem nenhuma atividade provitamínica desempenham, no organismo, uma ação contra o desenvolvimento de certas doenças de pele fotossensíveis e de alguns tipos de câncer (Peto *et al.*, 1981; Matheus-Roth, 1985 e Khachik *et al.*, 1986).

A utilização de abóboras e morangas na alimentação humana e, principalmente, de animais em confinamento é amplamente praticada no território brasileiro e também no exterior. O reconhecimento do seu potencial por ser um dos vegetais de baixo custo, fácil cultivo, alta produtividade e a possibilidade de armazenamento do fruto maduro por períodos longos, aliado ao seu valor nutricional, incluindo o provitamínico A, têm estimulado vários trabalhos de determinação da composição dos frutos das diferentes variedades.

des, das mudanças que ocorrem com o amadurecimento, do efeito do armazenamento pós-colheita e dos seus produtos na forma em que são consumidos. Em relação aos seus carotenóides, a maioria das análises não tem identificado e quantificado individualmente todos os presentes, limitando-se apenas à quantificação dos carotenos, muitas vezes agrupados, além da condução em um número de amostras bastante reduzidos, devido muito provavelmente à complexidade da análise.

Este trabalho portanto, teve como objetivo a) determinar a composição em carotenóides e valor de vitamina A em cucurbitáceas das cultivares de maior consumo em São Paulo e das variedades do Nordeste, b) comparar a composição nos estádios de maturação em que são consumidos, c) estudar as mudanças qualitativas e quantitativas que ocorrem com o preparo doméstico e d) estudar as mudanças qualitativas e quantitativas que ocorrem com o processamento em escala piloto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Carotenóides e suas Funções

Os carotenóides formam um dos mais importantes grupos de pigmentos naturais largamente encontrados na natureza. Ocorrem em fungos, bactérias e animais, em todos os tecidos de plantas verdes e também em tecidos não fotossintéticos como frutas, flores, sementes e raízes (Simpson e Chichester, 1981).

A maioria dos carotenóides possui cores muito vivas devido à presença na molécula de um cromóforo constituído, principal ou inteiramente, de cadeia de duplas ligações conjugadas. São geralmente formados por 8 unidades isoprênicas (5 carbonos) unidas através de ligações cabeça e cauda, exceto no centro da molécula onde a ligação é cauda-cauda. A estrutura, vista como um todo, é simétrica, de tal modo que os dois grupos metilas perto do centro da molécula estão em posições 1:6 e os demais em posição 1:5 (Figura 1).

Os carotenóides podem se apresentar em diversas formas. Bauernfeind (1972) classificou quimicamente os carotenóides segundo a estrutura em acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. O licopeno é considerado o modelo básico de carotenóide. As estruturas de outros carotenóides podem ser obtidas ao se introduzir mudanças na sua estrutura em uma ou ambas as metades da molécula, sem contudo significar que seja precursor na biossíntese. O carotenóide mais conhecido, o β -caroteno, por exemplo, pode ser considerado como licopeno bicíclico (Weedon, 1971).

Uma outra classificação dos carotenóides, também por Bauernfeind, é segundo os componentes e grupos funcionais da molécula: a) carotenos ou carotenóides hidrocarbonetos, b) oxicarote-

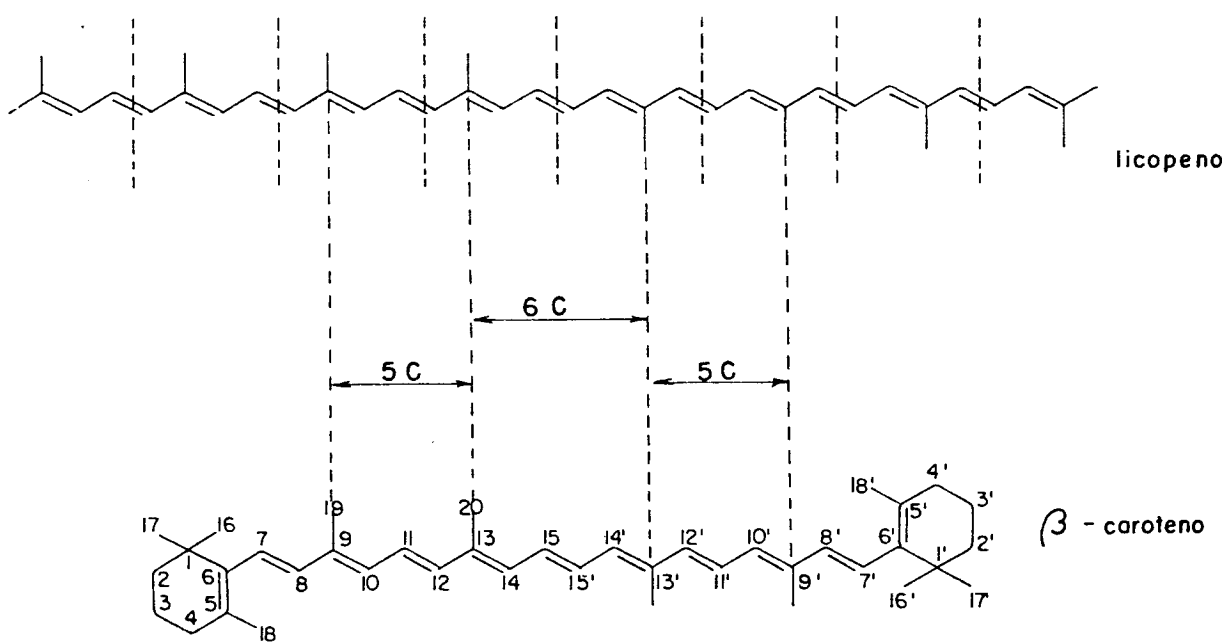


FIGURA 1. Estruturas do licopeno e do β -caroteno.

nóides, contendo oxigênio na molécula, além do carbono e hidrogênio. São incluídos no segundo grupo os epóxidos, os furanóxidos, os hidróxidos ou xantofilas (monóis, dióis e polióis), os metoxilados, os cetônicos e os ésteres.

Acredita-se que os carotenóides podem ser sintetizados "de novo" somente em plantas evoluídas e protistas. Embora já tenha surgido evidência de que tecido animal específico pode sintetizar β -caroteno a partir do acetato "in vitro" (Austern e Gawienowski, 1969), o pensamento geral é que os animais se limitam à modificação da estrutura dos carotenóides ingeridos da dieta.

A biossíntese de carotenóides se inicia do acetato, que sofre sucessivas reações até formar o fitoeno, uma estrutura básica acíclica de 40 carbonos. Os passos de biogênese têm sido propostos após várias investigações usando compostos radiativos que estabeleceram muitas das reações envolvidas. Entretanto a ciclização dos carotenóides acíclicos e a introdução dos grupos hidroxilas não estão bem estabelecidos (Anderson e Porter, 1962; Olson, 1964 e Goodwin, 1971). Os pesquisadores do grupo de Goodwin e de Chichester acreditam na rota de zeacaroteno para chegar à estrutura de carotenos cíclicos e oxicarotenóides, enquanto os do grupo de Porter acreditam que a ciclização ocorre a partir do licopeno. A Figura 2 ilustra o esquema de biossíntese de carotenóides apresentado por Bauernfiend (1972).

Os carotenóides que ocorrem naturalmente se encontram nos tecidos da parede de dentro das células, envoltos no meio protoplasmático aquoso. Podem estar presentes na forma livre, dissolvidos nas gotículas de lipídeos ou como complexos com proteínas e lipoproteínas. A estabilidade dos carotenóides complexados, dispersíveis na água, deve-se provavelmente, à sua ultraestrutura, mas a natureza das ligações ainda não está completamente esclare

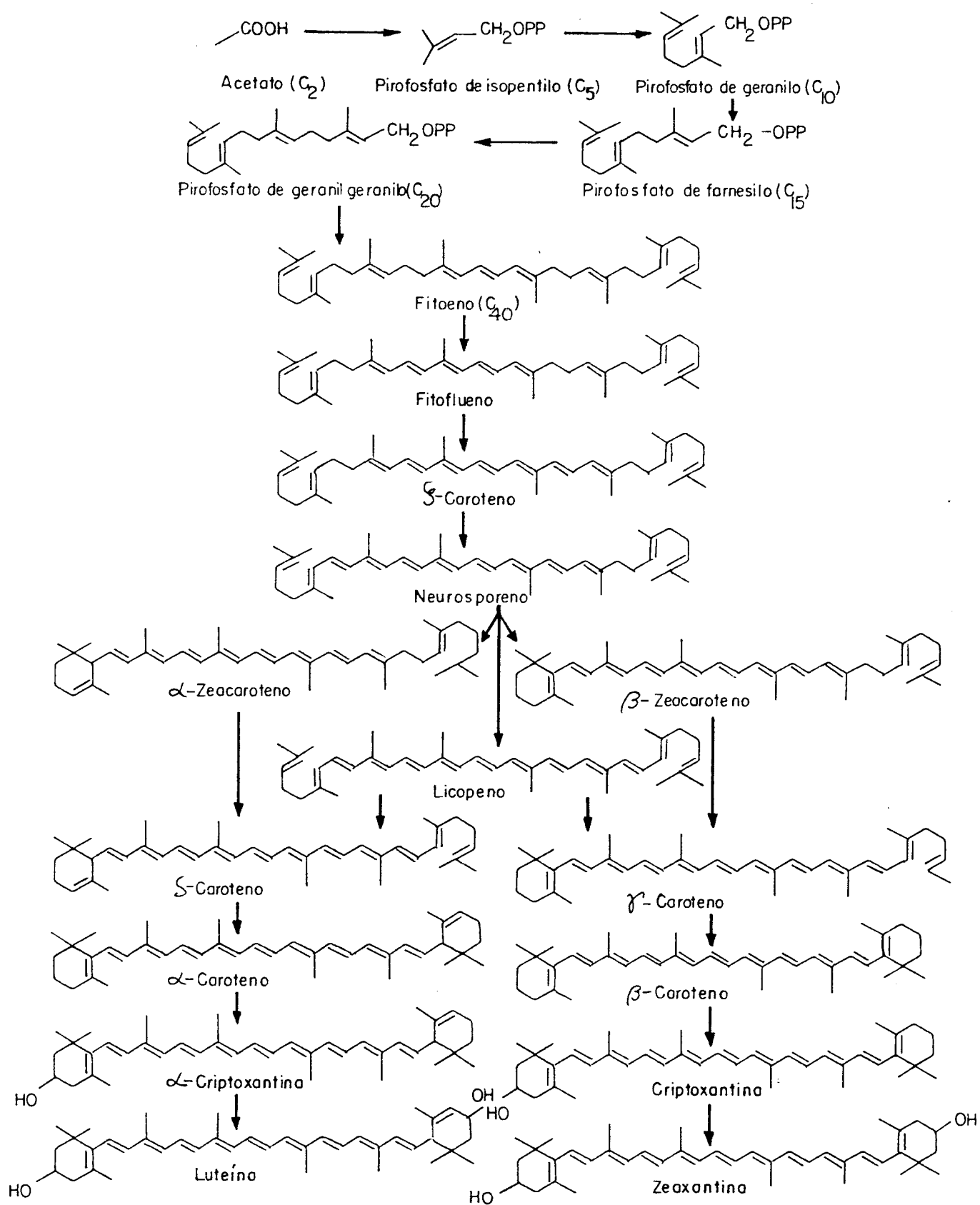


FIGURA 2. Biossíntese de alguns carotenóides.

cida. Sabe-se que os carotenóides de frutas estão ligados às proteínas, porém se desconhece se isto ocorre também em flores. Na forma de dispersões físicas muito finas os carotenóides conferem cor aos meios aquosos, como em laranja e tomate. Em cenoura, os carotenos estão localizados nos plastídeos em gotículas lipolíticas e em filamentos e cristais. Os cromoplastídeos cristalinos contêm proteínas, RNA, DNA e fosfolipídeos (Kläui e Bauernfeind, 1981). Em abóboras e animais, os carotenóides ocorrem na forma de gotículas coloridas (Ritter e Purcell, 1981).

Os carotenóides desempenham funções variadas nos tecidos onde se encontram. Na planta, entre as várias funções que lhes são atribuídas, somente a ação como pigmento auxiliar na fotossíntese e a ação como agentes protetores contra a fotossensibilização da própria clorofila estão plenamente estabelecidas (Mathews-Roth, 1981). Além destas, outras funções têm sido citadas, tais como a participação no fototropismo, fotorecepção, transporte de oxigênio (atribuídos aos epóxidos) e reprodução (Borenstein e Bunnell, 1966, Zsolt *et al.* 1963 e Krinsky, 1971). Ainda, os carotenóides têm a função, nas flores, de atraentes de insetos para a polinização (Kläui e Bauernfeind, 1981).

No homem, a função universalmente conhecida de alguns carotenóides é a sua atividade provitamínica A. Vitamina A é um termo não específico abrangendo dois diferentes tipos de fatores nutricionais da dieta. O primeiro compreende os vários tipos de vitamina A preformadas (retinol, ésteres de retinila, retinaldeído e ácido retinóico) e o outro os vários tipos de provitamina A (carotenóides precursores de retinol).

Os carotenóides absorvidos no intestino e convertidos a retinol têm a mesma função das vitaminas A preformadas. Bauernfeind e Cort (1974) resumiram as funções da vitamina A em: a) manu-

tenção devida da visão; b) manutenção da espermatogênese no macho; c) manutenção da placenta e prevenção da reabsorção do feto na fêmea; d) manutenção do desenvolvimento dos ossos e crescimento; e) manutenção da secreção do muco celular do epitélio, da biossíntese de glicoproteínas e da reação da queratinização; f) interação com vitamina E para estabilizar membranas biológicas; g) participação na produção de corticosteróides e na glicogênese; h) relação com funções do hormônio da tireóide e i) influência na síntese de proteínas do soro e do músculo.

Os retinóides ainda são relacionados com a regressão do comportamento maligno de certas células cultivadas, retardando ou prevenindo o estabelecimento de câncer em animais, além de regredir queratoses ou leucoplaquias, apesar do uso não apropriado ser mais prejudicial que benéfico (Peto *et al.*, 1981).

Devido ao fato de diferentes compostos (retinol, ésteres de retinila, retinaldeído, ácido retinóico e os carotenóides provitamínicos A) apresentaram um mesmo tipo de ação, variando amplamente em intensidade e dependendo da forma estrutural, foram desenvolvidas unidades de medida para expressar esta atividade comum. A atividade de vitamina A foi originalmente expressa em unidades internacionais (UI). Estas unidades foram definidas como a dose requerida para produzir um ganho de peso de 3g/semana em cobaias jovens entre a quarta e oitava semana de vida.

Com o aprimoramento dos procedimentos analíticos, a unidade tem sido baseada na quantidade exata, equivalente a 0,3µg de retinol cristalino, ou 0,344µg de retinol acetato, ou 0,55µg de palmitato de retinila, ou 0,6µg de β-caroteno. Estes valores foram estabelecidos pelo Expert Committee on Biological Standardization da Organização Mundial de Saúde (OMS) após cuidadosa avaliação estatística dos ensaios biológicos de vitamina A e β-caroteno no crescimento recuperativo de cobaias.

Portanto 1µg de retinol equivale, em atividade biológica, a 2µg de β-caroteno, apesar do β-caroteno ser essencialmente uma estrutura dupla em relação ao retinol. Uma vez que o metabolismo intestinal difere com a espécie e é maior nas cobaias, diversos órgãos, de vários países, relacionados à saúde pública têm adotado valores diferentes de atividade biológica do β-caroteno para o homem e outros animais. A Tabela 1 mostra estes valores para o homem, tomando a cobaia (100%) como base (Bauernfeind *et al.*, 1981). Obviamente esta menor conversão se deve a fatores genéticos. Especificamente, as diferenças da superfície do trato digestivo e a eficiência das enzimas digestivas têm sido consideradas como fatores que afetam a atividade biológica.

A vitamina A é quimicamente a metade da estrutura do β-caroteno com uma molécula adicional de água na posição terminal. De modo geral, considera-se que somente carotenóides com pelo menos metade da molécula de β-caroteno não substituído, possuem atividade provitamínica A. Modificações na molécula, exceto no carbono terminal 15, reduzem consideravelmente o poder de promover crescimento. No entanto, esta suposição não é absoluta. Bauernfeind (1972) citou vários trabalhos que reportaram atividade em carotenóides com modificação na estrutura. Assim, os 5,6 e 5,8-monoepóxidos e o 5,8,5',8'-diepóxidos de β-carotenos poderiam se reconverter "in vivo" a β-caroteno. Algumas adições específicas como os grupos metílicos nas posições 2,2' e a substituição do metil por etil na posição 1 ou 1,1', não destroem a atividade. A desidrogenação do anel β-ionona, no caso de 3,4-deidro-β-caroteno, ainda mantém o composto ativo. A anidroluteína em cobaias e aves age como precursor de vitamina A₂ (40% de atividade de vitamina A). A atividade é perdida quando grupos hidroxílicos e cetônicos substituem nas posições 3 e 3', 4 e 4', em ambos os anéis ou quando o

TABELA 1. Efetividade biológica do β -caroteno e da vitamina A.

Animal/Autoridade	mg de β -caroteno equivalente a 1mg de retinol	UI por mg de β -caroteno	Efetividade biológica (%)
Cobaia/Internacional	2	1.667	100
Homem/MRC	6	556	33
NAS-NRC	4	834	50
BMA	6	556	33
CCN	8	417	25
NCAN	7	476	28

UI = 0,6g de β -caroteno
 = 0,3 μ g de retinol
 = 0,344 μ g de acetato de retinila
 = 0,55 μ g de palmitato de retinila

MRC = Medical Research Council, Grã-Bretanha.

NAS-NRC = National Academy of Science , National Research Council,
 EUA.

BMA = British Medical Association.

CCN = Canadian Council on Nutrition.

NCAN = National Committee on Animal Nutrition, Canadá.

Referência: Bauernfeind, 1972.

anel β -ionona é removido de ambas as extremidades ou se torna acíclico.. A hidrogenação em ambos os anéis destrói completamente a atividade.

Desse modo, em função da estrutura básica e grupos substituintes (estados de oxidação e de insaturação), os carotenóides provitamínicos A apresentam diferentes capacidades de conversão a retinol. Bauernfeind *et al.* (1981) resumiu (Tabela 2) os valores de conversão a retinol, das diferentes provitaminas A, em relação ao β -caroteno. De cerca de 50 provitaminas (de um total de 400 carotenóides conhecidos) apenas cerca de 20 têm a sua atividade determinada.

Um outro fator, relacionado com a estrutura dos carotenóides, a isomeria, também tem sido observado como influente na absorção. A ação provitamínica A de vários isômeros de carotenos tem sido medida por diversos critérios de potência. Deuel *et al.* (1944, 1945a e b) utilizaram o de crescimento de cobaias. Johnson e Bauman (1947) e Sweeney e Marsh (1973) utilizaram o de armazenamento no fígado de cobaia, um procedimento mais rápido e provavelmente mais preciso, porém, necessitando de doses muito maiores. A Tabela 3 resume os dados encontrados pelos diversos autores para os diferentes isômeros.

Sweeney e Marsh (1973), recuperaram os carotenos nas fezes de cobaias e observaram que independentemente do tipo de isômero (neo- β -caroteno B, trans- β -caroteno ou neo- β -caroteno U) ministrado, trans- β -caroteno era recuperado numa faixa de 41,8 a 83,5%. Os autores observaram que apesar da etapa de saponificação ter sido utilizada no método, podendo ter provocado a isomerização, a interconversão pareceu ter ocorrido "in vivo".

Além da composição de carotenóides, outros fatores na dieta podem também influir na absorção: (1) quantidade e qualida-

TABELA 2. Atividade provitamínica A de carotenóides em relação ao β -caroteno.

Carotenóides	Conversão a retinol (%)
β -caroteno ³	100
α -caroteno ³	50-54
3,4-deidro- β -caroteno ¹	75
3,4,3',4'-bisdeidro- β -caroteno ²	38
2,2'-dimetil- β -caroteno ²	50
1,1'-bisdemetil-1,1'-bisetil- β -caroteno ²	41
γ -caroteno ³	42-50
β -zeacaroteno ³	20-40
5',6'-monoepoxi- β -caroteno ³	21
5,6 -monoepoxi- α -caroteno ³	25
5',8'-monoepoxi- β -caroteno (mutatocromo)	50
4-ceto- β -caroteno ¹	44-54
3-ceto- β -caroteno ²	52
Criptoxantina ³	50-60
Isocriptoxantina ¹	48
Éter metílico de isocriptoxantina ³	52
Anidroluteína ³	10
β -apo-8'-carotenal ³	36-72
β -apo-12'-carotenal ³	120
Éster etílico ácido β -apo-8'-carotenóico ^{3,2}	25,78
Citranaxantina ³	44
Torularhodin ^{1,3}	< 50

¹ de microrganismos

² fonte não especificada

³ de planta

Referência: Bauernfeind *et al.* (1981).

TABELA 3. Biopotência de isômeros de acordo com vários autores.

Isômero	Biopotência (%)		
	Deuel <i>et al.</i> , 1945b ou Zechmeister, 1949	Johnson e Baumann, 1947	Sweeney e Marsh, 1973
<u>Trans</u> - β -caroteno	100	100	100
<u>Neo</u> - β -caroteno B	53	48	74
<u>Neo</u> - β -caroteno U	38	33	61
<u>Trans</u> - α -caroteno	53	25	37
<u>Neo</u> - α -caroteno B	16		22
<u>Neo</u> - α -caroteno U	13		23
<u>Trans</u> - γ -caroteno	27 ¹ , 42 ¹		
<u>Neo</u> - γ -caroteno P	19 ¹		
Pro- γ -caroteno	44 ¹		
<u>Trans</u> -criptoxantina	57 ¹		
<u>Neo</u> -criptoxantina U	27 ¹		
<u>Neo</u> -criptoxantina A	42 ¹		

¹ Zechmeister (1949).

de adequada de proteína para que sejam sintetizadas as proteínas que se relacionam na absorção e transporte dos carotenos e retinol; (2) quantidade de zinco, que em animais faz parte das enzimas; (3) ingestão das vitaminas E e C que protegem o sistema de ligações duplas da vitamina A da oxidação; (4) quantidade e qualidade de gordura, uma vez que na absorção de vitamina A no intestino necessita-se de lípidos suficientes para formar micelas; (5) presença na dieta de prooxidantes, como os nitritos e (6) presença de inibidores de absorção na dieta, como o óleo mineral. O estado de saúde do indivíduo como disfunção de tireóide, presença de parasitas e doenças de modo geral, influi negativamente na absorção.

Vários trabalhos mostraram que a disponibilidade de caroteno ao homem dependia de fatores de digestibilidade inerente aos diversos tipos de alimentos. Kläui e De Waele (1981) mencionaram trabalhos de pesquisadores japoneses que observaram absorção de caroteno de moranga cozida de 35% em uma mulher e de cenoura, moranga e espinafre entre 31 e 55% em um homem. A Food and Agriculture Organization (FAO)/OMS elaborou um resumo de 19 relatórios sobre a disponibilidade do caroteno de várias fontes, cujos valores para abóboras e morangas constam da Tabela 4. Todos os valores, no entanto, foram obtidos de um número muito limitado de pessoas. Apesar disso, foi observada a tendência de absorção aumentar, com ingestão simultânea de óleo. O mesmo comportamento já tinha sido observado em cobaias por Fraps e Meinke (1945), que encontraram uma relação direta entre o acréscimo de óleo na dieta com moranga enlatada e as quantidades de vitamina A, carotenos totais e β -caroteno. Contudo, maior número de observações mostrou ser necessário para se dispor de um resultado mais confiável.

Parte do β -caroteno (20 a 30% do absorvido) e outros carotenóides, mesmo os sem atividade provitamínica A, são absorvi

TABELA 4. Disponibilidade de caroteno de cucurbitáceas em seres humanos.

Nº de pessoas	Fonte de caroteno	Ingestão (mg/dia)	% de ingestão absorvida
1 adulto	Moranga peneirada	0,9	53
1 adulto	Moranga peneirada + gordura	0,9	66
1 adulto	Abóbora peneirada	3,2	35
1 adulto	Abóbora peneirada + gordura	3,2	38
1 adulto	Caroteno em óleo	1,7	98

Referência: Kläui e Bauernfeind (1981).

dos na forma integral no intestino e circulam pelo organismo e, por serem lipossolúveis, se depositam no tecido adiposo. Em geral, são consumidos diariamente somente alguns miligramas de β -caroteno. Isto torna a gordura humana amarelada, porém não o suficiente para causar o amarelamento da pele hipercarotenemia. Entretanto, se poucas dezenas de miligramas de β -caroteno forem consumidos por dia, por várias semanas, pode ocorrer hipercarotemia. Desconhece-se qualquer outro efeito no organismo dessa condição, que desaparece em algumas semanas se retornar à dieta normal (Wolf, 1982 e Peto *et al.*, 1981). Um extensivo trabalho sobre efeitos toxicológicos do β -caroteno conduzido por Heywood *et al.* (1985) demonstrou ausência de propriedades mutagênicas, embriotoxicidade, funções interferentes na reprodução e tumorigenicidade. Já a ingestão em excesso de vitamina A é amplamente conhecida como nociva à saúde.

Recentemente o interesse em carotenóides e vitamina A como agentes potenciais preventivos de câncer tem aumentado. Mathews - Roth (1985) resumiu as investigações epidemiológicas relativas a esta função. Em 33 relatos em seres humanos, com exceção de 4, confirmou-se uma relação inversa entre a ingestão de vegetais contendo carotenóides e incidência de câncer. Inicialmente pensou-se que a ação do β -caroteno na formação de tumores era devido à sua atividade provitamínica A, sendo a vitamina A o metabólito ativo. Verificaram, porém, que o carotenóide em si possuía este efeito, uma vez que o carotenóide inativo cantaxantina demonstrou a mesma ação, embora em grau menor. Mais recentemente, Colditz *et al.* (1985) demonstraram que o aumento na ingestão de carotenóides em idosos protegia contra câncer, sem relação específica com o β -caroteno. Baseados nestas informações Khachik *et al.* (1986) enfatizaram a importância de se determinar a composição total dos carotenóides, considerando que frutas e vegetais contêm

muitos carotenóides que possuem pouca ou nenhuma atividade vitamínica A.

Como outra aplicação em medicina, a habilidade protetora dos carotenóides em prevenir fotossensibilização pela ação dos fotossensibilizadores endógenos fez com que os carotenóides (β -caroteno e criptoxantina) fossem usados para aliviar os sintomas de pacientes com certas doenças de pele fotossensíveis (Mathews-Roth, 1985).

Além das funções no organismo humano e de animais como provitaminas A e como protetores contra certas ações nocivas, como as descritas anteriormente, os carotenóides ainda apresentam ampla utilidade para o homem, pela sua capacidade de conferir cor aos produtos de seu consumo. São corantes naturais de frutas, verduras, raízes, certos peixes e crustáceos. Podem ser acrescentados aos alimentos na forma direta, conferindo ou intensificando a cor como em bebidas, doces, confeitados, margarinas, queijos, salsichas e outros. Na forma indireta servem para intensificar a cor da gema de ovo, da pele de frango e do leite, através da dieta alimentar. Ainda como utilidade para o homem, podem ter uso farmacêutico para colorir cápsulas de medicamentos e cosméticos (Kläui e Bauernfeind, 1981).

2.2. Carotenóides de Abóbora e Morangas

Devido à sua larga disponibilidade no mundo inteiro e seu potencial como fonte de vitamina A, abóbora e morangas tem sido objetos de várias investigações. A maioria dos trabalhos, porém, foi conduzida, determinando os carotenóides ou carotenos totais, sem a separação individual dos pigmentos, embora expressos como β -caroteno. Considerando-se que a exatidão dos dados de-

pende do procedimento analítico, os resultados de cada investigação desta revisão serão expostos, na medida do possível, junto com a descrição da metodologia empregada.

Fitzgerald e Fellers (1938) apresentaram valores de 2.800 a 20.000 UI de vitamina A/100g (equivalente a 1,68 a 12,00mg de β -caroteno/100g) em abóbora e moranga "in natura" e 18.400 UI de vitamina A/100g (equivalentes a 11,04mg de β -caroteno/100g) nas submetidas ao congelamento comercial. Os autores concluíram que o congelamento não causava perdas mensuráveis na atividade de vitamina A se mantidas as condições adequadas deste tratamento. O método empregado para a determinação do valor de vitamina A foi o utilizado por Russel *et al.* (1935) e modificado por De Felice e Fellers (1937). O método de Russel *et al.* consistiu de extração dos pigmentos com acetona, transferência para éter de petróleo, remoção de xantofilas por sucessivas lavagens com metanol 89% em éter de petróleo, remoção da clorofila por solução metanólica de hidróxido de potássio 25% e remoção do álcali com água. A quantificação foi por colorimetria, utilizando como padrão uma solução de dicromato de potássio 0,036% correspondente a 0,00208mg de caroteno equivalente/cm³. No cálculo do valor de vitamina A, assumiu-se que todo o caroteno era β -caroteno e 1 UI equivalia a 0,5 μ g de β -caroteno. Na modificação introduzida por De Felice e Fellers a extração foi feita com solução de hidróxido de sódio 3 N e éter de petróleo.

Na determinação de carotenos em diversos vegetais "in natura", desidratados e congelados, Wall e Kelly (1943) estudaram o efeito da purificação através de uma coluna de Hyflosupercel (celite) e óxido de magnésio (3:1), utilizando Skellysolve B (éter de petróleo 60-70°C) e mistura de acetona 3 a 5% em Skellysolve B como eluentes. Na casca desidratada de abóbora Hubbard os autores encontraram 68,7 μ g/g no extrato bruto e após a purificação, o valor

de 39,6µg/g. Os autores mostraram, portanto, que a etapa da purificação era necessária para a remoção de outros pigmentos como as clorofilas e xantofilas que seriam estimados junto com os carotenos. A extração foi realizada de acordo com Peterson (1941) com uso alternado de Skellysolve B e etanol em amostra previamente digerida com solução de hidróxido de sódio 10%. A quantificação foi efetuada em fotômetro, empregando uma curva obtida com solução de 90% de β- e 10% α-carotenos.

Vários trabalhos tendo como autor principal Holmes (1945, 1946, 1948, 1949, 1954a e b) foram conduzidos com abóboras e morangas, de inverno e de verão, da região da Nova Inglaterra, nos Estados Unidos, quanto à composição de amostras "in natura", recém-colhidas ou estocadas.

Num trabalho de determinação de ácido ascórbico, caroteno, clorofila, riboflavina e teor de água em abóboras de verão, Holmes *et al.* (1945) obtiveram as faixas e médias de valores de caroteno resumidos na Tabela 5, para as variedades Cocomella Vegetable Marrow, Zucchini Grey, Early White Bush Scallop, Early Summer Crookneck, Early Summer Prolific Straightneck, todas da espécie *C. pepo* L.; Butternut e Golden Cushaw da espécie *C. moschata* L. Em geral, o teor de caroteno aumentou com a intensidade da cor amarela e a variedade Golden Cushaw apresentou um valor que poucos vegetais atingiam. Os autores lembraram que as condições de solo, fertilizantes e maturidade das abóboras não foram controlados, portanto, os dados não deveriam ser interpretados como diferenças representativas das variedades, mas como do valor nutricional médio de abóboras "in natura" de verão cultivadas em condições de horta doméstica. A extração foi feita com acetona, e o extrato foi transferido para Skellysolve B com auxílio de solução de sulfato de sódio 3% e depois concentrado. A purificação foi efetuada

em coluna segundo Wall e Kelly (1943) como descrito anteriormente e a leitura foi feita por espectrofotometria.

TABELA 5. Teores de carotenos em abóboras de verão.

Variedade	Espécie	(mg carotenos/100g)	
		Faixa	Média
Cocozella Vegetable Marrow	<i>C. pepo</i> L.	0,10-0,22	0,16
Zucchini Grey	<i>C. pepo</i> L.	0,33-0,39	0,36
Early White Bush Scallop	<i>C. pepo</i> L.	0,05-0,06	0,06
Early Summer Crookneck	<i>C. pepo</i> L.	0,20-0,40	0,33
Early Summer Prolific Straightneck	<i>C. pepo</i> L.		0,40 ¹
Butternut	<i>C. moschata</i> L.	3,05-3,46	3,31
Golden Cushaw	<i>C. moschata</i> L.	5,29-7,45	6,21

¹Valor de uma amostra.
Extraído de Holmes *et al.* (1945).

Holmes e Spelman (1946), desta vez utilizando tanto a extração como a purificação de Wall e Kelly (1943) determinaram o valor nutricional de abóboras e morangas, após estocagem durante o inverno (colhidas em outubro e armazenadas por tempo não inferior a 4 meses), quanto aos teores de água, carotenos, riboflavina, cálcio, ferro, magnésio e fósforo. Encontraram para os frutos de Blue Hubbard (*C. máxima* L.), Butternut (*C. moschata* L.), Golden Cushaw (*C. moschata* L.) e Delicious (*C. máxima* L.) os teores de carotenos mostrados na Tabela 6. Comparando-se os valores de Butternut e Golden Cushaw com os obtidos no trabalho anterior, concluiu-se que as abóboras consumidas no estágio imaturo como abóbora de verão ("summer squash") continham teores de carotenos inferiores àquelas consumidas no estágio maduro ("winter squash"), embora ambas fossem ricas em carotenos.

TABELA 6. Teores de carotenos em abóboras e morangas após estocagem de inverno.

Variedade	Espécie	(mg carotenos/100g)	
		Faixa	Média
Blue Hubbard	<i>C. maxima</i> L.	0,74-3,50	2,22
Butternut	<i>C. moschata</i> L.	7,30-8,85	7,94
Golden Cushaw	<i>C. moschata</i> L.	4,20-10,90	7,12
Delicious	<i>C. maxima</i> L.	-	3,90 ¹

¹ Valor de uma amostra.

Extraído de Holmes e Spelman (1946).

Preocupados com a variação individual dentro das diferentes variedades, Holmes *et al.* (1948) determinaram os vários nutrientes constantes do trabalho anterior (Holmes *et al.* 1946) e incluíram proteína e açúcares redutores, num estudo com variedades de abóboras e morangas de inverno. Foram estudados Blue Hubbard (*C. maxima* L.), Buttercup (*C. maxima* L.), Butternut (*C. moschata* L.), Des Moines (*C. pepo* L.) e Golden Cushaw (*C. moschata* L.) plantadas no mesmo solo e tratadas com a mesma quantidade e tipo de fertilizantes. Os frutos foram colhidos na primeira semana de outubro, estocados por 6 semanas, à temperatura de 70°F (21°C) e expostos por 250 horas à luz solar direta. A Tabela 7, mostrando resultados em relação aos carotenos, confirmou a existência de considerável variação na composição entre as variedades e dentro de uma mesma variedade, mesmo que as plantas tivessem sido cultivadas em condições idênticas de solo, fertilizantes e clima. O método empregado foi o mesmo de Holmes e Spelman (1946).

TABELA 7. Teores de carotenos de abóbora e morangas de inverno cultivadas nas mesmas condições de solo e fertilizantes.

Variedades	Espécie	mg carotenos/100	
		Faixa	Média
Blue Hubbard	<i>C. máxima</i> L.	1,7-4,1	3,4
Buttercup	<i>C. máxima</i> L.	3,0-4,6	3,6
Butternut	<i>C. moschata</i> L.	6,9-11,8	8,5
Des Moines	<i>C. pepo</i> L.	0,6-1,3	0,9
Golden Cushaw	<i>C. moschata</i> L.	3,5-8,3	5,5

Extraído de Holmes *et al.* (1948).

Ainda Holmes *et al.* (1949, 1954a, b) reportaram aumento de carotenos durante estocagem de abóbora Butternut. Este comportamento já tinha sido observado em outros vegetais como batata doce e cenoura (Miller e Covington, 1942 e Brown, 1949).

No primeiro trabalho (Holmes *et al.*, 1949), os frutos foram divididos em dois lotes, sendo um deles armazenado no escuro e o outro sob iluminação constante de lâmpada fluorescente. Teores de água, ácido ascórbico reduzido, carotenos e açúcares totais foram determinados durante 8 semanas de estocagem. Os teores de carotenos passaram, após 4 semanas, de um valor médio inicial de 26,1mg/100g para 30,5mg/100g (correspondente a um aumento de 16,9%) nos frutos estocados no escuro e para 44,1mg/100g (correspondente a um aumento de 68,9%) nos estocados sob iluminação. No final do experimento, após 8 semanas, a quantidade aumentou para 48,4mg/100g (correspondente a um aumento de 85,4%) para os estocados no escuro e para 61,7mg/100g (correspondente a um aumento de 136,4%) para os estocados sob iluminação.

A metodologia empregada foi a da American Official Analytical Chemistry (A.O.A.C.) de 1945, que naquela época constava de várias opções, porém, os autores não especificaram qual das disponíveis foi empregada. Considerando o tipo de amostra e trabalhos anteriores do grupo que mencionaram uso de espectrofotômetro, provavelmente seguiram as seções 12.77 (1) e 12.76. Por este procedimento os carotenos foram extraídos com etanol e benzina de petróleo (4:3) e duas fases foram separadas, por adição de água suficiente para se obter a concentração alcoólica 80%. O etanol foi então removido, e o extrato concentrado. A cromatografia foi feita em coluna de fosfato dicálcico de sódio previamente percolado com benzina de petróleo, e os carotenos eluídos com benzina de petróleo.

No segundo trabalho, Holmes *et al.* (1954a) investigaram o efeito da aspensão de hidrazida maleico, um inibidor do processo fisiológico, na abóboreira Butternut (*C.moschata* Duch.), quanto aos teores de água, proteína, açúcares totais, amido e caroteno dos frutos, durante a estocagem de inverno (95 dias). O teor de caroteno também aumentou em todas as amostras (de uma média inicial de 18,6mg/100g e aumento de 30%), sem contudo mostrar efeito definido do inibidor. O método empregado foi o da A.O.A.C. de 1950 com as mesmas etapas do descrito em 1945, porém, utilizando éter de petróleo no lugar de benzina de petróleo.

No último trabalho (Holmes *et al.*, 1954b), foi estudado o efeito da estocagem durante o inverno (221 dias) de abóboras Butternut colhidas nos estádios imaturo e maduro. Foram determinados os teores de água, proteína, carotenos, gordura, açúcares totais e amido na porção comestível e nas sementes. Os teores iniciais de carotenos na porção comestível foram de 25,6 e 28,6mg/100g para as imaturas e maduras, as quais sofreram aumentos de 24 e 10%, respectivamente, no final do experimento. Ao contrário, nas semen-

tes, os teores de carotenos iniciais de 7,3 e 7,7mg/100g para as imaturas e maduras decresceram 52 e 61%, respectivamente.

Na tentativa de explicar o aumento de carotenos na abóbora durante a estocagem, Hopp *et al.* (1960) estudaram morangas das variedades Baby Blue, Buttercup, Blue Hubbard, Silver Bell e Sweet Meat da espécie *C. maxima* e a abóbora Butternut da espécie *C. moschata*, por um período de 25 semanas. Os resultados foram expressos em base úmida, base seca e base úmida ajustada, considerando a perda de peso verificada durante a estocagem. Houve diferenças significativas entre as variedades e, em todas as variedades, o teor mais baixo de carotenos sempre ocorreu na colheita. A variedade Baby Blue apresentou o teor mais alto de carotenos, seguida de Buttercup, Butternut, Blue Hubbard, Silver Bell e Sweet Meat. Em geral esta posição relativa foi mantida durante o armazenamento. Embora o aumento durante a estocagem não tenha sido consistente para todas as variedades tendeu a ser maior nas primeiras 10 semanas de estocagem. A Tabela 8 mostra os resultados expressos na base úmida ajustada. Os autores consideraram que a grande variação e a aparente inconsistência nos valores de carotenos encontrados na literatura poderiam ser em parte devidos ao efeito da maturidade. Nos frutos que foram colhidos na mesma data, foi observado um aumento mais significativo na variedade Butternut, que iniciou uma floração mais tardia e, conseqüentemente, tinha um tempo menor para o desenvolvimento dos frutos. Este dado parece concordar com observações prévias de que cenoura e batata-doce colhidas mais cedo demonstraram um aumento maior durante estocagem do que as colhidas mais tardiamente (Rygg, 1949 e Ezell *et al.* 1952). Embora os autores suspeitassem que a distribuição de carotenos nas diferentes partes do fruto variava com o armazenamento, não chegaram à conclusão definitiva sobre este aspecto. Su

geriram maiores investigações para explicar o aparente aumento de β -caroteno durante a estocagem, lembrando que os estudos eram limitados pela suposição de que a maior parte dos carotenóides se encontrava na forma de β -caroteno. O método empregado foi o oficial da A.O.A.C. de 1955, porém, usando hexano com pontos de ebulição mais baixos.

TABELA 8. Teores de carotenos durante estocagem, na base úmida ajustada.

Variedade	Caroteno (mg β -caroteno/100g)					
	Tempo de estocagem (semanas)					
	0	5	10	15	20	25
Baby Blue	2,9	3,1	3,6	2,4	2,6	3,0
Buttercup	0,9	1,4	1,7	1,9	1,8	1,9
Butternut	1,0	1,7	1,4	1,4	1,0	1,0
Blue Hubbard	0,6	1,3	1,0	1,3	1,0	1,2
Silver Bell	0,4	0,7	0,6	1,0	1,2	0,9
Sweet Meat	0,4	0,6	0,7	0,8	0,6	0,6

Referência: Hopp *et al.* (1960).

Na edição de 1955, a A.O.A.C. apresentou um método já considerado como oficial, que diferiu dos anteriores em vários aspectos. Desde então não houve mais mudanças. A extração é feita com trituração da amostra com quantidade definida de acetona e hexano 2:3 (ou etanol e hexano, 4:3), auxílio de carbonato de magnésio, separação por filtração e lavagem do resíduo com porções definidas de acetona e hexano e o extrato combinado é removido da acetona por lavagem. Ao extrato em hexano é adicionada acetona, de tal modo que se obtenha uma mistura de 9% de concentração. A cromatografia é feita em coluna de óxido de magnésio ativado e

terra diatomácea (Hyflosupercel), 1:1 (sem a prévia concentração do extrato) e a eluição com a mistura acetona e hexano (1 + 9). A quantificação é conduzida em fotômetro ou espectrofotômetro a 436nm, calculada com absortividade 1960 e o resultado expresso como β -caroteno.

Na União Soviética, Lysckovskaya *et al.* (1974) também estudaram estocagem de 6 variedades de morangas em diferentes faixas de temperaturas: 2-4, 9-10 e 16-18°C, determinando os teores de carotenos, licopeno, luteína e vitamina C durante intervalos de 9 meses. Notaram considerável variação nos teores, tanto em função da variedade como também da condição de estocagem. Os teores iniciais de caroteno variaram de 3,18 a 8,23mg %; de licopeno (encontrado em apenas 3 variedades) de 3,93 a 10,05mg % e de luteína até um máximo de 0,98mg %.

Pesquisadores brasileiros também constataram aumento de carotenos durante o armazenamento de abóboras e morangas consumidas no Brasil (Pedrosa *et al.*, 1983). Empregando o método recomendado pela A.O.A.C. de 1970, estes autores estudaram a moranga ESAL 7506 (*C.maxima* Duch.), o híbrido de BGH 4631 (*C.moschata*) x ESAL 7526 (*C.moschata*), o híbrido de ESAL 7511 (*C.maxima*) x ESAL 7523 (*C.moschata*) e o híbrido Tetsukabuto. No início do experimento os frutos continham cerca de 1,0; 0,5; 1,3 e 2,1, chegando ao fim de 70 dias de armazenamento a 3,7; 2,6; 5,1 e 4,5mg de carotenos/100g, respectivamente.

A validade dos métodos químicos para determinação de carotenos como os recomendados nas seguidas edições da A.O.A.C. (1945 a 1984) e por Wall e Kelly (1943), que não separam os diferentes carotenos, expressando os carotenos totais como β -caroteno, depende da suposição de que a maior parte dos carotenos pre-

sentos na amostra está na forma de β -caroteno. No entanto, se outros carotenos estiveram presentes, estes deverão refletir nos resultados.

Paralelamente aos trabalhos que determinaram os carotenos totais expressos como β -caroteno em abóboras e morangas, descritos anteriormente, foram conduzidas outras investigações utilizando separação, em maior ou menor grau, dos diferentes carotenos.

Lewis e Merrow (1962) mencionaram os primeiros trabalhos sobre carotenóides em abóboras já separando os diferentes carotenóides. Suginome e Ueno (1931) reportaram 2 carotenóides na *C. moschata* Duch. (abóbora Gigante), o "cucurbiteno" e a "cucurbitaxantina", supostamente desconhecidos. Zechmeister e Tuzson (1934), repetindo o trabalho anterior, revelaram ser o primeiro, uma mistura de 2% de α - e 98% de β -carotenos e o segundo, de luteína e violaxantina. A separação foi realizada, utilizando hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio como adsorventes e éter de petróleo e dissulfeto de carbono como eluentes.

Os teores de α - e β -carotenos foram determinados, em diversos vegetais consumidos no Japão por Fujita e Ajisaka (1941). Obtiveram dados da distribuição desses carotenos nas diferentes partes do fruto das abóboras *C. pepo* variedade Toonasa (Uritônasu), *C. moschata* (Kintônasu) e *C. moschata* variedade Melanaeformis (Kakibotya) (Tabela 9). A análise foi conduzida por uma extração com metanol, transferência para éter de petróleo, lavagem do extrato etéreo com água e concentração. Os carotenos individuais foram separados em coluna de hidróxido de cálcio, com éter de petróleo como fase móvel. A quantificação foi efetuada em fotômetro utilizando o β -caroteno de manga e α -caroteno de óleo de palma como padrões.

TABELA 9. Carotenos em abóboras japonesas.

Variedade	Espécie	Porção do fruto	mg%	
			α -caroteno	β -caroteno
Toonas	<i>C. pepo</i>	Casca	0,67	12,20
(Uritônasu)		Polpa	0,12	0,97
		Placenta ¹	0,04	2,95
(Kintônasu)	<i>C. moschata</i>	Casca	0,86	3,72
		Polpa	0,09	0,83
		Placenta ¹	0,12	2,04
Melanaeformis	<i>C. moschata</i>	Casca verde	0,19	2,36
(Kabotya)		Casca amarela	-	-
		Polpa	0,07	0,11
		Placenta ¹	2,67	1,83

¹ Sem as sementes.

Referência: Fujita e Ajisaka (1941).

Com o crescimento do emprego de enlatamento e não disponibilidade na literatura do valor nutricional de alimentos enlatados, entidades como o National Canners Association e o Can Manufacturers Institute conduziram programas, iniciados em 1943, para obter dados quanto ao efeito deste processo em certas vitaminas e outros fatores que influíssem no valor nutritivo (Nutrition Reviews Part I e II, 1949). Assim, no trabalho de Teply *et al.*, (1953), foram determinados vitamina B₆, ácido fólico, β -caroteno, ácido ascórbico, tiamina, riboflavina, niacina e composição centesimal em 48 produtos enlatados. Foram encontrados em 5 amostras de moranga enlatada valores na faixa de 1,40 a 17,1mg de β -caroteno/100g, com média de 6,8mg/100g. Os autores seguiram o método

cromatográfico da Associação dos Químicos de Vitaminas(1951), sem no entanto especificar o procedimento adotado.

O método utilizado consistiu de uma saponificação com solução etanólica de hidróxido de potássio 12% em liquidificador "Waring", extração com acetona, transferência para éter de petróleo e concentração. A Associação recomendou óxido de magnésio e Hyflosupercel (1:1) e mistura de acetona e éter de petróleo para a separação. Fosfato dicálcico, óxido de alumínio e hidróxido de cálcio também foram sugeridos para serem escolhidos, de acordo com o tipo de separação desejada. A quantificação foi feita por fotometria a 450nm, utilizando uma curva de calibração feita com β -caroteno ou mistura de 90% β - e 10% α -caroteno em éter de petróleo.

O National Association of Frozen Food Packers (EUA) se responsabilizou por um programa de pesquisa de nutrientes em produtos congelados. Foram analisados 51 produtos entre frutas, sucos e vegetais congelados em termos de composição centesimal, cálcio, ferro, fósforo, magnésio, potássio, sódio, ácido ascórbico, β -caroteno, ácido fólico, niacina, ácido pantotênico, riboflavina, tiamina e vitamina B₆. Os valores encontrados para 12 amostras congeladas de abóbora de verão variaram de 1,06 a 4,30mg β -caroteno/100g, e para 5 amostras congeladas de abóbora Yellow Crookneck de 0,07 a 0,16mg β -caroteno/100g (Burger *et al.*, 1956). O β -caroteno foi extraído continuamente com acetona, evaporado e redissolvido em éter de petróleo 60 a 65°C. A cromatografia e fotometria foram as recomendadas pela Associação dos Químicos de Vitaminas.

Com o objetivo de determinar a quantidade relativa de diferentes carotenos em vários vegetais e expressar o teor de pigmentos ativos como precursores de vitamina A em termos de uma única unidade, Kemmerer *et al.* (1945) estudaram os carotenos individuais que compunham a fração de caroteno bruto de alimentos "in natura" e

processados. A abóbora Ford Hook "in natura" continha 2 a 4ppm (0,2 a 0,4mg/100g) de caroteno bruto e a moranga de casca laranja, sem especificação de variedade, 20ppm (2,0mg/100g). De um valor médio de 9ppm (0,9mg/100g) de caroteno bruto obtido de abóboras e morangas, 51% eram constituídos de β -caroteno, 3% do isômero neo- β -caroteno U, 4% de neo- β -caroteno B, 4% de α -caroteno e 38% de impureza denominada A. Em morangas enlatadas, a média de caroteno bruto foi de 36ppm (3,6mg/100g), composto por 37% de β -caroteno, 8% de neo- β -caroteno U, 10% de neo- β -caroteno B, 25% de α -caroteno e 20% de impureza A. Em abóboras e morangas cozidas foi encontrada média de 4ppm (0,4mg/100g) de caroteno bruto e proporção de 36% de β -caroteno, 5% de neo- β -caroteno U, 8% de neo- β -caroteno B, 5% de α -caroteno e 46% de impureza A. Em regra geral, o cozimento dos alimentos promovia decréscimo de β -caroteno, aumento das porcentagens de neo- β -caroteno B e em proporção muito menor, de neo- β -caroteno U e pouco efeito na quantidade de impureza A. Foi observado que o α -caroteno estava presente na moranga numa faixa de 4 a 28% do extrato bruto, indicando a ampla variação deste caroteno nas diferentes variedades.

O procedimento analítico consistiu de extração com nafta de petróleo (éter de petróleo com ponto de ebulição 30-76,7°C, também denominado Skellysolve F, conforme Fraps e Kemmerer, 1941) da amostra já triturada com solução alcoólica de hidróxido de potássio a 12% e de purificação por lavagem com metanol. Os pigmentos foram separados em coluna de hidróxido de cálcio e as zonas de impureza A, neo- β -caroteno U, β -caroteno, neo- β -caroteno B e α -caroteno foram desenvolvidas com nafta de petróleo e 5% de acetona em nafta de petróleo. A quantificação foi feita por colorimetria e a identificação no caso de dúvidas, foi feita por meio de co-cromatografia.

Lewis e Merrow (1962) preocupados com o método A.O.A.C. que não considerava a presença de outros carotenos, os quais podem refletir nos resultados, estudaram em que extensão o α -caroteno e outros carotenos influíam na quantificação de β -caroteno na abóbora Butternut. O eluato obtido pelo método da A.O.A.C. foi saponificado e separado por cromatografia de partição de acordo com o método de Purcell (1958). Foi usada inicialmente uma coluna de sílica-gel previamente percolada com metanol e lavada com éter de petróleo. A fração I, contendo os carotenos, foi eluída com 75ml de éter de petróleo; a fração II, contendo os monoidroxilados, com 75ml da solução éter etílico, 50% em éter de petróleo; e a fração III, contendo os polioidroxilados, com 100ml de metanol. A fração I, foi removida do metanol remanescente, tratada com sulfato de sódio para remover água remanescente e recromatografada em coluna de óxido de magnésio e Hyflosupercel (1:1). Os pigmentos foram identificados pela sua posição na coluna, espectro de absorção comparados aos dados de Curl e Bailey (1957) e coeficiente de partição entre dois solventes imiscíveis comparado aos dados publicados por Petraceck e Zechmeister (1956).

Embora não tenha sido efetuado no trabalho acima, as frações II e III contendo os carotenóides hidroxilados, poderiam ser recromatografados também em colunas de óxido de magnésio e Hyflosupercel para a separação individual.

Os valores de β -caroteno obtidos pelo método modificado corresponderam apenas a 17,6 a 26,7% quando comparados aos valores obtidos pelo método oficial. Obviamente este último superestimou o valor de β -caroteno. A proporção de α -caroteno e β -caroteno, contida na fração I, foi de $43 \pm 10\%$ e $57 \pm 11\%$, respectivamente. Os resultados do método modificado mostraram que ocorreu um aumento de α - e β -caroteno para um valor máximo na quarta semana e na segunda semana, respectivamente, durante a estocagem dos fru

tos, sendo observado um decréscimo nas semanas subsequentes. Por outro lado, os resultados obtidos pelo método oficial indicaram aumento progressivo de carotenos até a última semana de estocagem, confirmando portanto, que este método não traduz o teor real dos carotenos presentes.

Uma outra observação interessante foi feita pelos autores, que notaram uma redução significativa nos carotenos com a saponificação introduzida no método, de 18% nas amostras recém-colhidas, até um máximo de 27% na quarta semana de estocagem. Esta redução parece não ser constante para todos os vegetais. Cooley e Koehn (1950) não observaram efeito significativo da saponificação em alfafa e milho. Purcell (1958) observou que em grapefruit, a saponificação não afetou o teor total de carotenóides, porém diminuiu a fração I e aumentou as frações II e III, sendo este comportamento atribuído à presença de carotenóides esterificados, que são geralmente mais solúveis em éter de petróleo e após liberação com a saponificação se tornam menos solúveis, passando, durante a partição, da fase de éter de petróleo para a fase metanólica.

Sweeney e Marsh (1971a) avaliaram o efeito de processamento em diversos vegetais verdes e amarelos, inclusive abóboras e morangas. O método empregado foi o descrito por Sweeney e Marsh (1970). Foi utilizada extração com acetona, transferência dos pigmentos para éter de petróleo, uma primeira cromatografia em coluna de Óxido de magnésio pesado e Hyflosupercel (1:2) para eluir α -caroteno com 1% de acetona em éter de petróleo e β -caroteno com 5% de acetona em éter de petróleo. Cada um dos eluatos na primeira coluna foi então recromatografado na coluna de hidróxido de magnésio e hidróxido de cálcio (1:6), com aplicação gradual de pressão de nitrogênio até 20 psi. Para a fração α -caroteno, o de-

envolvimento foi feito por 0,5% de p-metilanisol em éter de petróleo. A ordem de eluição dos isômeros foi: neo- α -caroteno B, trans- α -caroteno e neo- α -caroteno U. A fração do β -caroteno foi desenvolvida com 1,5% de p-metilanisol em éter de petróleo e a ordem de eluição foi: neo- β -caroteno E, neo- β -caroteno D, neo- β -caroteno C, neo- β -caroteno B, trans- β -caroteno, neo- β -caroteno V e neo- β -caroteno U. Na maioria dos casos, somente neo- β -caroteno B, trans- β -caroteno e neo- β -caroteno U estavam presentes, portanto após a remoção dos dois primeiros, o neo- β -caroteno U foi eluído prontamente com solução 5% acetona em éter de petróleo. Perdas de 2 e 4% foram observadas na passagem pela primeira e segunda coluna, respectivamente. Pouca ou nenhuma formação de cis-isômeros foi observada durante a extração e a isomerização do trans- β -caroteno na coluna foi considerada não significativa. Para o cálculo da atividade provitamínica A foram usados os valores de Deuel *et al.*, (1945b) e Zechmeister (1949), constantes da Tabela 3. Para os esteroisômeros neo- β -caroteno E e neo- β -caroteno V cujos valores biológicos ainda não estavam determinados, foram utilizados os valores de neo- β -caroteno B e neo- β -caroteno U, respectivamente. Os carotenos totais foram também determinados, assumindo-se que todos estavam na forma de trans- β -caroteno, para avaliar o efeito do método na estimativa do valor provitamínico A.

Algumas amostras com variedades definidas foram colhidas do campo experimental do Centro de Pesquisa local, mas a maioria foi obtida do comércio local, muitas sem definição da variedade. As abóboras e morangas utilizadas no experimento foram de ambas as procedências. As Tabelas 10 e 11, extraídas das Tabelas originais resumem os dados obtidos para os vegetais em questão. As abóboras Butternut continham cerca de 33% de seus carotenos em α -caroteno, e as do comércio cerca de 20%. Este caroteno po-

TABELA 10. Isômeros de α - e β -carotenos em abóboras e morangas "in natura", congeladas e cozidas.

Amostras	Tempo de cozimento (min)	Isômeros %						Valor biológico (%)	Teor de xantofilas ¹ (%)
		α-caroteno			β-caroteno				
		neo-B	trans	neo-U	neo-B	trans	neo-U		
Butternut ²									
"in natura"	0	0,6	19,0	0,6	4,2	71,6	4,0	85,6	61
após cocção	15	2,9	16,1	1,0	14,9	60,5	4,6	79,2	
após cocção	30	4,8	14,0	0,9	21,2	53,5	5,6	75,1	
Butternut ³									
"in natura"		1,2	32,5	1,2	6,6	53,1	5,4	76,3	66
Hubbard ³									
"in natura"		-	-	-	8,6	84,2	7,2	91,5	83
Abóbora congelada ²									
após descongelamento	0	-	4,0	-	20,8	71,0	4,2	85,7	85
após cocção	10	-	3,7	-	23,2	68,1	5,0	84,3	85
Moranga ²									
"in natura"	0	-	3,1	-	5,6	86,0	5,3	92,6	71
após cocção	10	-	3,0	-	16,2	75,3	5,5	87,6	
após cocção	20	-	3,0	-	14,3	75,5	7,2	87,4	

Cada valor é a média de 4 repetições.

¹ Determinado somente onde indicado. Calculado em relação ao total de carotenóides.

² Amostras obtidas no comércio.

³ Amostras provenientes do Centro de Pesquisa Agrícola, em Beltsville.

Extraídos de Sweeney e Marsh (1970).

TABELA 11. Isômeros de α -caroteno e β -caroteno em abóboras e morangas enlatadas e cozidas sob pressão.

Amostra	Isômeros (%)								Valor biológico (%)	Teor de Xantofilas ¹ (%)
	α-caroteno				β-caroteno					
	<u>neo-B</u>	<u>trans</u>	<u>neo-U</u>	<u>neo-E</u>	<u>neo-B</u>	<u>trans</u>	<u>neo-U</u>	<u>neo-V</u>		
Abóbora enlatada	-	1,8	-	-	15,4	73,2	9,6	-	85,9	75
Abóbora cozida sob pressão ²	-	4,0	-	-	23,8	67,0	5,2	-	83,7	
Moranga enlatada marca 1	5,3	35,1	3,3	2,0	6,2	43,2	4,2	0,7	68,9	20
enlatada marca 2	-	3,3	-	-	20,5	62,4	13,8	-	80,2	62

Cada valor é a média de 4 repetições.

¹ Valores determinados somente onde indicados. Calculados em relação aos carotenóides totais.

² Cozida sob pressão de 15 lb, por 15 minutos.

Extraídos de Sweeney e Marsh (1970).

rêm, não foi encontrado na Hubbard recém-colhida. Nas amostras "in natura", as porcentagens de neo- α -caroteno B e de neo- β -caroteno B foram maiores que as de neo- α -caroteno U e neo- β -caroteno U, respectivamente. O cozimento aumentou a quantidade de neo- α -caroteno B e neo- β -caroteno B, mas não mudou significativamente a dos isômeros neo- α - e neo- β -caroteno U. O enlatamento e o cozimento sob pressão tenderam a aumentar o número de isômeros formados. Neo- α -caroteno U, neo- β -caroteno E e neo- β -caroteno V foram detectados em quantidades não significativas em moranga enlatada. Foi concluído que o cozimento leva à formação do isômero neo- β -caroteno U nos vegetais verdes e, nos vegetais amarelos, ao neo- β -caroteno B. A moranga "in natura" do comércio apresentou o maior valor biológico e a moranga enlatada a menor.

O efeito da aplicação de herbicidas na quantidade de provitamina A em cenouras, espinafres e abóboras foi estudado também por Sweeney e Marsh (1971b). O solo para as abóboras selecionadas (Butternut e Hubbard) foi tratado com os herbicidas Amiben ou Dinoseb. A abóbora Butternut tratada com Amiben apresentou teores maiores de caroteno total e continha geralmente, uma porcentagem menor de α -caroteno e correspondentemente alta porcentagem de β -caroteno que a controle e a tratada com Dinoseb. As médias do total de carotenos foram 2090, 2620 e 2740 $\mu\text{g}/100\text{g}$ e a proporção de α -caroteno de 35,0; 31,5 e 36,7%, para o controle e as tratadas com Amiben e Dinoseb, respectivamente. A abóbora Hubbard, que não continha α -caroteno, não pareceu ser afetada pelo uso de herbicidas. Assim, as médias de β -caroteno foram 820, 960 e 850 $\mu\text{g}/100\text{g}$ para o controle e as tratadas com Amiben e Dinoseb, respectivamente. Nenhum dos herbicidas usados pareceu ter efeito significativo na formação de estereoisômeros. O valor biológico na Butternut e Hubbard foi 76,4 e 91,5; 77,8 e 92,2 e 76,9 e 92,5%

para o controle, e para as tratadas com Amiben e Dinoseb, respectivamente.

Na tentativa de desenvolver uma técnica para avaliação de α - e β -carotenos e licopeno em material vegetal, Moraes *et al.* (1974) utilizaram extração com éter de petróleo 70 a 90°C, cromatografia em coluna de alumina (óxido de alumínio) e quantificação por espectrofotometria. Encontraram em abóbora proveniente do mercado de Viçosa, sem especificação da variedade, os valores relativos de 23% de α -caroteno em relação a 100% de β -caroteno e 4% de impureza.

Utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), Hsieh e Karel (1983) desenvolveram um método que consideraram simples, para a determinação de β -caroteno em frutas e vegetais. Foram empregados os seguintes acessórios além do aparelho modelo 6.000 A da Waters: detector UV-visível, coluna de aço inoxidável 30cm x 2,9mm de diâmetro interno e adsorvente μ Bondapak C₁₈ (tamanho de partícula 10 μ m) e pré-coluna C₁₈/Corasil, todos da mesma marca. A fase móvel utilizada foi a mistura clorofórmio-acetonitrila (8:92). A calibração foi feita com α - e β -carotenos padrões, sem purificação prévia. O extrato foi obtido por extração sucessiva com acetona e éter de petróleo 1:1 e evaporado a 30°C. Após redissolvido em éter de petróleo e purificado através de filtro Fluoropore (da marca Millipore), foi diluído com solução da fase móvel. Foram encontrados para abóboras Butternut os valores 19,5 $\pm$ 1,06 μ g de α -caroteno/g e 25,5 $\pm$ 4,2 μ g de β -caroteno/g para cinco amostras retiradas de um lote grande de abóboras.

Neamtu *et al.* (1984) na Romênia, extraíram carotenóides de 6 populações locais de *C. maxima* e 1 de *C. ficifolia* por cromatografia em coluna, com intenção de selecionar as variedades apropriadas para ração de aves. Foram observadas diferenças qua-

litativas e quantitativas entre as populações. Na *C. ficifolia* não foram encontrados α -caroteno, criptoxantina, zeaxantina, auroxantina, mutatoxantina e neoxantina. Quatro das populações foram recomendadas para incorporação na dieta de aves.

Lee *et al.* (1984) trabalharam com 6 cultivares de abóbora de inverno: Golden Delicious e NK 530 da *C. maxima*, Aiguri, um híbrido f_1 de *C. maxima* x *C. moschata* e 3 populações 81-568, 81-587 e 81-621 representando gerações avançadas de cruzamento da cultivar Buttercup (*C. maxima*) x cultivar Butternut (*C. moschata*). Cada uma das cultivares foi enlatada em pequenos pedaços, cortada manualmente, recravada a vácuo e estocada a -25°C , até o momento da análise. Algumas latas foram submetidas ao tratamento térmico comercial (121°C por 70 minutos) para determinar a mudança em valor de vitamina A. A composição de carotenos foi determinada pelo método baseado nos de Purcell (1958) e Sweeney e Marsh (1970). Para identificação dos carotenos e cálculo de suas concentrações, os máximos de absorbância e coeficientes de absorção publicados por Zechmeister (1962) e Davies (1976) foram usados. Os resultados dessa pesquisa estão resumidos nas Tabelas 12 e 13.

Nove carotenos foram identificados, dos quais quatro eram precursores de vitamina A: β -caroteno, γ -caroteno, α -caroteno e β -zeacaroteno. Em geral houve uma diminuição no teor de carotenóides durante o processo de enlatamento, com exceção da abóbora Golden Delicious. Os autores observaram que durante o tratamento térmico, por razões desconhecidas, havia um aumento significativo na quantidade de monoidroxilados e um pequeno aumento de poliidroxilados. β -zeacaroteno e neurosporeno também aumentaram com o enlatamento. No entanto, α -caroteno, β -caroteno e γ -caroteno diminuíram, com decréscimo em valor de vitamina A de 15 a 35%. Neste trabalho porém, não foram determinados os oxicarotenóides e os isômeros dos carotenos.

TABELA 12. Carotenóides de abóboras de inverno "in natura".

Carotenóides	Cultivar					
	81-568	81-587	81-621	Golden Delicious	NK 530	Aiguri
	(µg/100g)					
Carotenóides totais	2.628	1.213	1.757	2.618	2.558	1.340
Hidrocarbonetos	2.062	1.008	1.420	1.873	1.819	1.145
Monoidroxi	246	43	62	196	93	82
Poliidroxi	188	43	89	283	173	84
Fitoeno	38	47	37	64	54	55
Fitoflueno	56	10	t	20	65	t
α-caroteno	9	214	6	t	10	16
β-caroteno	1.745	702	1.243	1.646	1.742	995
ζ-caroteno	146	21	41	36	87	28
β-zeacaroteno	32	17	10	13	23	10
γ-caroteno	33	75	90	74	32	68
Neurosporeno	46	25	34	38	42	22
Licopeno	t	t	t	t	t	t
RE/100g ¹	297	142	216	281	296	174

¹ RE = retinol equivalente = 6µg de β-caroteno ou 12µg de outros carotenóides com atividade de vitamina A.

t = quantidade de traços.

Referência: Lee *et al.* (1984).

TABELA 13. Mudança dos carotenóides e do valor de vitamina A de abóboras de inverno com o enlatamento.

Carotenóides	81-568		Golden Delicious		NK 530	
	"In natura"	Enlatada	"In natura"	Enlatada	"In natura"	Enlatada
	(µg/100g)					
Carotenóides totais	2.629	1.746	2.618	3.076	2.558	1.918
Hidrocarboneto	2.062	1.353	1.873	1.771	1.819	1.338
Monidroxi	246	242	196	926	93	386
Poliidroxi	188	130	283	340	173	178
Fitoeno	38	35	64	21	54	31
Fitoflueno	56	30	20	18	65	31
α-caroteno	9	t	t	t	10	t
β-caroteno	1.745	1.167	1.646	1.456	1.742	1.127
ζ-caroteno	146	33	36	25	87	31
β-zeacaroteno	32	14	13	27	23	27
γ-caroteno	33	14	74	19	32	21
Neurosporeno	46	47	38	52	42	64
Licopeno	t	t	t	t	t	t
RE/100g ¹	297	197	281	246	296	192

¹ RE = retinol equivalente = 6µg de β-caroteno ou 12µg de outros carotenóides com atividade de vitamina A.

t = quantidade em traços.

Referência: Lee *et al.* (1984).

Bureau e Bushway (1986), empregando CLAE, quantificaram α -caroteno, β -caroteno e criptoxantina em 22 frutas e vegetais comercializados nos grandes centros dos Estados Unidos. O método empregado foi o descrito por Bushway e Wilson (1982) envolvendo extração de 10g de amostra, triturando-a com tetraidrofurano, sulfato de sódio anidro e carbonato de magnésio em liquidificador "Waring". A coluna empregada foi a Partisil 5 ODS para CLAE, comercialmente disponível. Padrões comerciais de trans- α e β -carotenos e β -criptoxantina foram utilizados para identificação e quantificação.

Foi observada uma grande variação na atividade de vitamina A de muitas amostras. Este resultado era esperado por causa das diferentes cultivares e condições de manuseio de cada produto. Uma análise de variância, considerando todos os alimentos analisados, demonstrou que não havia diferença significativa entre os locais ou mês de coleta e análise, levando a concluir que na determinação quantitativa de carotenóides com atividade de vitamina A, não importava de onde ou de que época do ano eram provenientes os frutos e vegetais. Para as abóboras, os autores encontraram para os meses de novembro, março e julho, as seguintes faixas: 10,53 a 85,73 (média de $36,03 \pm 21,31$); 22,27 a 48,53 (média de $32,50 \pm 8,69$); 15,77 a 30,47 (média de $23,76 \pm 5,09$) de retinol equivalente/100g. A média de todas as amostras de abóbora foi de $12,13\mu\text{g}/100\text{g}$ de α -caroteno e $177,56\mu\text{g}/100\text{g}$ de β -caroteno. β -criptoxantina não foi detectada até limite de $1\mu\text{g}/100\text{g}$. A soma das contribuições destas provitaminas A resultou num valor (306 UI/100g) menor daquele apresentado no USDA Handbook Nº 8 (460 UI/100g). Os autores atribuíram essa diferença a vários fatores: o tempo de estocagem pós-colheita, tipo de estocagem, embalagem e manuseio durante o transporte, colheita do produto, se mecânica ou manual,

além dos fatores mais importantes: cultivares e métodos de análise. Enfatizaram ainda o valor da condução de estudo colaborativo para a escolha dos melhores métodos para a composição de tabelas nutricionais.

2.3. Produção e Consumo de Abóboras e Morangas em São Paulo e Nordeste

É do conhecimento geral que as abóboras e morangas são largamente cultivadas em toda a extensão territorial brasileira e em algumas regiões, como no Nordeste, o consumo destes legumes é mais difundido. No entanto, os dados de produção são difíceis de ser obtidos por ser uma grande proporção consumida no próprio local, destinado principalmente à ração animal e em escala menor para consumo humano. Os dados registrados correspondem às quantidades do produto veiculadas nos centros de distribuição como os entrepostos das centrais de abastecimento.

A Tabela 14 condensa os dados de comercialização de abóboras e morangas em São Paulo e Nordeste, no ano de 1985. As quantidades de cada cultivar e mesmo de espécie são difíceis de ser levantadas com a precisão desejada devido a cada central utilizar critérios próprios, separando-as ou agrupando-as baseados nas características morfológicas, nas formas de acondicionamento e na forma em que os produtos são comercializados.

Grande parte das abóboras e morangas comercializadas na Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP) são provenientes do Sul da Bahia e da região de Campinas, na Centrais de Abastecimento Sociedade Anônima (CEASA)-BA da microrregião de Iaçú e na CEASA-PE, da região de Paripiranga e Custódia.

TABELA 14. Quantidade em 1.000kg de abóboras e morangas comercializadas em algumas centrais de abastecimento do estado de São Paulo e do Nordeste, em 1985, por produto, área e população.

Produto	CEASA	CEAGESP	CEASA	CEASA
População estimada	Campinas ¹	Terminal S.Paulo ²	Bahia ³	Pernambuco ³
Abobrinhas	2.662	30.440	69	7.268
Abóboras e morangas	3.802	31.011	6.583	21.117
Total	6.464	61.451	6.652	28.385
Total de hortaliças	118.406	991.680	99.699	213.109
Total de produtos	239.084	2.564.067	187.471	325.974
Área metropolitana ⁴	845.057	10.099.086	1.811.367	1.289.627
Outros municípios ⁴	913.995	5.181.287	314.425	1.212.010
População total ⁴	1.759.052	15.280.375	2.125.792	2.501.637

Referências: ² CEAGESP, 1985.

⁴ IBGE, 1985.

A Tabela 14 mostra também a população que é atendida por este sistema de distribuição, assumindo-se que a maioria dos produtos seja consumida nestes grandes centros e municípios adjacentes. Usualmente parte dos produtos e, no caso específico, principalmente as abobrinhas é enviada para outras regiões e centrais. O levantamento constatou, por exemplo, que Bahia e Campinas têm se caracterizado como grandes produtoras de abóboras e abobrinhas, respectivamente, enviando seus produtos para outras regiões. Por outro lado, a Tabela não considera fornecedores além

Fonte: ¹CEASA - Campinas

³Companhia Brasileira de Alimentos (COBAL) - Brasília.

da CEASA que podem ter contribuição significativa no abastecimento, como ocorre na Bahia.

Num inquérito nutricional conduzido no Nordeste, em 1963, (ICNND, 1965), pelo Interdepartmental Committee on Nutrition for National Development, nas localidades de Palmares, Olinda, Timbauba, Catende, Petrolina, Sta. Rita, João Pessoa, Areia, Natal, Currais Novos, Penedo, Neópolis, Itabuna, Ilhéus, Salvador e Juazeiro, foi constatado que além da falta de quantidade de caloria e proteína no consumo, a ingestão de vitamina A era baixa por causa do baixo consumo de leite, manteiga e ovos, agravado pelo uso escasso de vegetais como suplemento, principalmente nas dietas infantis. A ingestão de carotenos variava com a época do ano, sendo a ingestão maior na época da safra de frutas como manga e mamão. Com exceção do uso diário de coentro, eram utilizados em quantidades pequenas e esporádicas, no preparo de feijão, tomate, abóbora, quiabo e pimenta. A Tabela 15 mostra os valores de ingestão média diária de vitamina A em populações específicas do Nordeste.

TABELA 15. Ingestão média diária de vitamina A (μ g) per capita no Nordeste.

População	Região			
	Litorânea	Mata	Agreste	Nordeste
Crianças menores de 2 anos	182	119	93	137
Gestantes	48	33	201	95

Referência: ICNND (1965).

A ingestão diária recomendada pela FAO/OMS (1974) é 300 μ g e 250 μ g para crianças menores de 1 ano e 1-3 anos, respectivamente, e 750 μ g para adultos.

O valor de carotenos do plasma estava abaixo dos níveis considerados adequados em 20 a 25% da população juvenil e adulta e em 55% das crianças abaixo de 5 anos.

O alto consumo de caroteno constatado em algumas regiões da Bahia, sem uma elevação correspondente de vitamina A no plasma, sugeriu que outros carotenóides que não o β -caroteno compunham o alimento. A comparação geográfica mostrou que ambos os níveis, vitamina A e caroteno eram mais altos somente em adultos da faixa litorânea. Foram recomendados neste trabalho, entre outros itens, a larga distribuição de leite desnatado fortificado com vitamina A na forma estabilizada e o encorajamento ao cultivo de horta caseira.

Nesse estudo foi ainda elaborada uma tabela de composição de alimentos locais, baseados nas tabelas de alimentos do INCAP, 1965; Tabela Brasileira de Alimentos Nacionais e USDA Handbook nº 8, sendo encontrado para 100g de moranga os valores de: 30kcal; 0,6g de proteína; 0,2g de gordura; 7,6g de carboidrato; 19mg de cálcio; 22mg de fósforo; 0,5mg de ferro; 920 μ g de vitamina A; 15mg de vitamina C; 0,04mg de riboflavina e 0,5mg de tiamina. Foi elaborada também uma tabela comparativa entre a ingestão diária de nutrientes obtidos por análise dos alimentos e a calculada através do uso da Tabela de composição de alimentos do INCAP. Foi observada uma discrepância muito grande, muitas vezes, de mais de 5 vezes entre os dois procedimentos em relação às vitaminas A e C.

Também no Nordeste, Horner *et al.* (1981) analisaram a dieta familiar de uma população representativa da classe econômica pobre da cidade de Ilhéus, em termos da frequência de alimentos consumidos, densidade de nutrição e adequação nutricional (proteína e micronutrientes) teórica da dieta. A lista de 46 alimentos mais consumidos incluía boas fontes de vitamina A, inclusive

abóbora, sendo o seu consumo algumas vezes alto em algumas famílias. De 31 famílias, em 6% a abóbora (*C.moschata*) constava da refeição no dia do inquérito. Os resultados revelaram um alto coeficiente de variação e baixa média de consumo de vitamina A, constatando-se carência em crianças, gestantes e lactentes e também a sazonalidade da deficiência de vitamina A, já detectados nos trabalhos do ICNND.

A participação das abóboras e abobrinhas na dieta do brasileiro também pode ser extraída de dados de um inquérito alimentar realizado no Estudo Nacional da Despesa Familiar - ENDEF, conduzido pela Secretaria de Planejamento/Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística em 1974-1975 e publicados em 1977. As Tabelas 16 e 17 foram compostas a partir dos dados do estudo, calculando-se a participação destes produtos por comensalidade para as regiões Nordeste e para o Estado de São Paulo.

TABELA 16. Quantidade de vitamina A ingerida por comensal-dia no Nordeste.

Região/Área	Vitamina A ingerida					
	Total (µg)	% da necessi- dade diá- ria	Total de legumes e verduras		Abóboras e abobrinhas	
			(µg)	% do total consumido	(µg)	% do total consumido
Metropolitana						
Fortaleza	389	64	53	13,6	12	3,1
Recife	518	84	95	18,3	33	6,4
Salvador	928	150	66	7,1	14	1,5
Não metropolitana						
Urbana	520	86	58	11,2	29	5,6
Rural	366	62	58	15,8	51	13,9
Nordeste	442	74	60	13,6	41	9,3

Dados extraídos da Fundação IBGE (1977).

Observa-se na Tabela 16 que no Nordeste, como um todo, a contribuição de legumes e verduras como fonte de vitamina A era de 13,6% sendo que as abóboras e abobrinhas tinham uma participação significativa. Na população do Nordeste, o inquérito revelou que a dieta era deficiente em vitamina A, principalmente na área rural. No entanto, em Salvador, o consumo se situou acima dos níveis recomendados, apesar do baixo consumo de hortaliças. O estudo revelou que outros componentes da dieta, especialmente os óleos e as vísceras são os maiores contribuintes deste nutriente naquela cidade.

TABELA 17. Quantidade de vitamina A ingerida por comensal-dia no Estado de São Paulo.

Região/Área	Vitamina A ingerida					
	Total (µg)	% da necessi- dade diá- ria	Total de legumes e verduras		Abóboras e abobrinhas	
			(µg)	% do total consumido	(µg)	% do total consumido
Metropolitana						
São Paulo	541	84	134	24,8	7	1,3
Não metropolitana						
Urbana	452	71	108	23,9	14	3,1
Rural	338	55	89	26,3	30	8,9
Estado de São Paulo	470	74	116	24,7	14	3,0

Dados extraídos da Fundação IBGE (1977).

No Estado de São Paulo, também foi mostrado que a ingestão em geral estava abaixo dos níveis recomendados. Apesar do consumo comparativamente maior de legumes e verduras, observou-se que a população rural, a mais carente neste nutriente, satisfazia somente 55% de suas necessidades. A contribuição de abóbora e abobrinha na ingestão de vitamina A foi de 3,1% e a dos legumes e verduras, de 24,7%, mostrando maior participação de outras hortaliças comparado ao Nordeste.

Bon e Miguel (1974) e Miguel e Bon (1974) constataram um consumo médio diário de abobrinha e moranga por indivíduo de 1,69g e 0,89g, respectivamente, no Vale do Ribeira. A ausência de abóboras e morangas, na relação de hortaliças mais consumidas, mostrou que estas cucurbitáceas não faziam parte significativa do hábito alimentar daquela população.

Ainda em São Paulo, Roncada *et al.* (1981) conduziram inquérito nutricional completo (alimentar, bioquímico e clínico) envolvendo 11 comunidades: Iguape, Icapara, Portal do Ribeira, Apiaí, Ribeira, Barra do Ribeira, Embu-Guaçu, Getulina, Cipó, Morro Agudo e Sales Oliveira. O inquérito alimentar revelou que 77,2 e 83,5% das famílias tinham a sua necessidade em caloria e proteína, respectivamente, suprida em 80% e mais. Porém, somente 11,8% tinham a sua necessidade em vitamina A suprida em 80% e mais. O consumo "per capita" diário de vitamina A variou de 133 a 803µg, com uma média de 511µg. O consumo "per capita" de frutas e vegetais era baixo na maioria das comunidades. Especificamente, foi considerada baixa a ingestão de frutas e verduras ricas em carotenos, em todas as comunidades, com exceção de Sales Oliveira. A comunidade de Ribeira maior produtora de mamão do Estado na época, fonte reconhecida de provitamina A, também apresentou baixa ingestão, por ser o produto enviado para outros mercados consumidores, principalmente São Paulo. O inquérito bioquímico revelou que a população que se enquadrava em maior proporção no nível "deficiente", em vitamina A e caroteno plasmático, segundo os critérios do ICNND, eram crianças entre 2 e 6 anos.

Almeida (1986), em sua revisão de literatura, citou vários trabalhos de ocorrência de hipovitaminose A em diferentes localidades do País. Embora os dados disponíveis não permitissem definir a magnitude e as características da deficiência, sugeriram que há ampla ocorrência em algumas populações específicas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

Os frutos da *Cucurbita maxima* Duchesne, cultivar Exposição, *Cucurbita moschata* Duchesne, cultivar Menina Verde imatura e madura, *Cucurbita pepo* Linneu, cultivar Caserta e Híbrida F₁ (Tetsukabuto) foram obtidos ao longo de três anos, 1983 a 1985, de feiras livres, varejões, supermercados e vendedores às margens de rodovias, localizados no município de Campinas. Os frutos de *Cucurbita maxima* Duchesne cultivar Jerimum Caboclo, de Recife e a *Cucurbita moschata* Duchesne cultivar Baianinha, de Salvador e Feira de Santana, foram obtidos de mercados e feiras livres no biênio 1984 e 1985.

O aspecto exterior dos frutos utilizados no trabalho está ilustrado nos Anexos I, II, III e IV e suas dimensões, peso e aparência estão resumidos nas Tabelas 18 e 19.

Apesar da classificação científica considerar todas as espécies *C. pepo* e *C. maxima* como "pumpkins" (morangas), os consumidores, comerciantes e produtores de sementes e da hortaliça consideram as da *C. pepo* como "squashes" (abóboras) (Holmes *et al.*, 1945). Na literatura internacional, ambas as denominações têm sido encontradas para as da *C. pepo*. Na brasileira, tem sido encontrada a denominação "moranga", apenas para a *C. maxima*. Neste trabalho, o termo "moranga" foi adotado tão somente para os frutos de *C. maxima*.

3.2. Preparo da Amostra "in natura"

Para *C. maxima* cultivar Exposição e variedade Jerimum Caboclo, *C. moschata* variedade Baianinha e Híbrido F₁ (Tetsukabu-

TABELA 18. Características das abóboras e morangas do estado de São Paulo, utilizadas no estudo.

Nome		Dimensões e peso	Descrição
Científico	Comum		
<i>Cucurbita maxima</i> , cultivar Exposição	Moranga	9 a 13cm de diâmetro longitudinal 17 a 23cm de diâmetro transversal 1.410 a 1.975g de peso	Forma redonda e achatada transversalmente e gomos salientes. Casca de cor laranja e superfície lisa.
<i>Cucurbita moschata</i> , cultivar Menina Verde imatura	Abobrinha Abobrinha brasileira Abobrinha Menina Verde Brasileira	16 a 28cm de comprimento 1,6 a 2,8cm de diâmetro transversal na porção mais estreita. 5,5 a 9cm de diâmetro transversal na porção mais larga. 225 a 900g de peso	Forma com pescoço, cilíndrico, curvo e bojo ovóide. Casca de cor amarela-esverdeada clara, com listas longitudinais verde-escuras e superfície lisa.
<i>Cucurbita mosehata</i> , cultivar Menina Verde	Abóbora Menina Verde Abóbora Seca	58 a 97cm de comprimento 11 a 15cm de diâmetro transversal na porção mais estreita 16 a 21cm de diâmetro transversal na porção mais larga 4,58 a 7,32kg de peso.	Forma com pescoço cilíndrico, curvo e bojo ovóide. Casca de cor amarela ou laranja e estrias largas, longitudinais verde-escuras e superfície lisa.
<i>Cucurbita pepo</i> , cultivar Caserta	Abobrinha Italiana Abóbora de Árvore Abóbora de Moita	12 a 15cm de comprimento 3 a 5,5cm de diâmetro transversal na porção mais larga 111g a 403g de peso	Forma oblonga Casca verde e estrias longitudinais verde-escuras e superfície lisa.
Híbrido F ₁	Tetsukabuto Kabotiã Abóbora Japonesa	8 a 11cm de diâmetro longitudinal 15 a 16cm de diâmetro transversal 906 a 1.771g de peso	Forma redonda Casca de cor verde escura e ligeiras manchas laranja e superfície rugosa

TABELA 19. Características da abóbora e do jerimum do Nordeste, utilizadas no estudo.

Nome		Dimensões e peso	Descrição
Científico	Comum		
<i>Cuburbita maxima</i> , variedade Jerimum Caboclo	Jerimum Jerimum Caboclo	10 a 12cm de diâmetro longitudinal 15 a 26cm de diâmetro transversal 312 a 1.632g de peso	Forma redonda e achatada transversalmente, com gomos salientes. Casca de cor verde acinzentado claro e superfície lisa.
<i>Cucurbita moschata</i> , variedade Baianinha	Baianinha	12 a 14cm de diâmetro longitudinal 14 a 16,5cm de diâmetro transversal 943 a 1.237g de peso.	Forma redonda. Casca de cor amarela e superfície lisa.

to), cada amostra foi preparada cortando-se o fruto radialmente em 8 pedaços. Quatro pedaços diametralmente opostos foram descascados e reduzidos a tamanhos de aproximadamente 0,2 x 0,4 x 1,5cm e misturados. Cerca de 300g foram homogeneizados com água, na proporção de 3:1, em liquidificador tipo "Waring".

No caso da *C.moschata* cultivar Menina Verde, madura, o fruto foi cortado no sentido transversal, obtendo-se pedaços de secção circular de cerca de 2cm de espessura. Cada pedaço foi dividido radialmente em 16 fatias e 8 diametralmente opostos foram descascados, reduzidos a tamanhos de aproximadamente 0,2 x 0,4 x 1,5cm e misturados. Cerca de 400g foram homogeneizados como descrito acima.

Cada amostra de *C.moschata* cultivar Menina Verde imatura e de *C.pepo* c. Caserta foi preparada a partir de três frutos integrais. No preparo das amostras de polpa com e sem casca, seis frutos foram cortados longitudinalmente em quatro porções, obtendo-se dois lotes compostos de dois pedaços diametralmente opostos (metade de cada fruto), sendo um dos lotes descascado. Cada lote foi reduzido a pedaços de aproximadamente 0,2 x 0,4 x 1,5cm e misturado. Do mesmo modo que nos casos anteriores, cerca de 250g foram homogeneizados, porém, sem adição de água.

3.3. Preparo Doméstico

Foram pesadas 100 a 300g das amostras cortadas em pedaços de 0,2 x 0,4 x 1,5cm, preparadas como descrito no item anterior, para serem submetidas ao preparo doméstico.

Na prática alguma perda dos carotenóides acontece devido a sua lipossolubilidade, que resulta na extração dos mesmos na fração gordurosa e aderência de uma parte no recipiente de cocção

durante o tratamento. No trabalho realizado, esta perda foi evitada pela lavagem completa do recipiente, alternadamente, com acetona e água e incorporação destes líquidos à amostra a ser extraída.

3.3.1. Cozido em água

O cozimento foi feito na proporção de três partes de água para uma de abóbora, em fogo moderado e recipiente fechado, misturando-se ocasionalmente. O ponto final foi determinado pela mudança na textura, ou seja, pela facilidade dos pedaços ao esmagamento. O tempo aproximado de cocção do início da fervura foi 4, 6 e 7 minutos para *C. pepo* c. Caserta, *C. moschata* imatura e Tetsukabuto, respectivamente.

3.3.2. Refogado

Os pedaços foram refogados em uma porção de óleo de soja em recipiente aberto e a cocção foi finalizada com o recipiente fechado. Foi mantida uma frequência de mistura e fogo brando para evitar a aderência de parte do produto às paredes do recipiente. Nos casos em que esta aderência foi observada, foi adicionada água em pequena quantidade até completar o cozimento. O ponto final foi determinado como no item anterior.

O tempo aproximado de cocção, a contar do aquecimento do óleo, foi de 6, 9, 11, 10 e 20 minutos para *C. pepo* c. Caserta, Tetsukabuto, *C. maxima*, *C. moschata* Menina Verde imatura e madura, respectivamente.

3.3.3. Doce caseiro

O doce caseiro foi preparado por cozimento inicial em fogo reduzido e com o recipiente fechado, de quatro partes dos pedaços de

C.maxíma, posterior adição de uma parte de açúcar e concentração até formar uma pasta consistente em fogo reduzido e com a tampa aberta.

3.4. Processamento em Escala Piloto

Foi utilizada a abóbora *C.moschata*, cultivar Menina Verde, madura, adquirida no varejão do CEASA de Campinas.

A formulação do doce em massa e o processamento utilizado foram o desenvolvido no Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), pela Seção de Frutas e Doces. O fluxograma do processamento está ilustrado na Figura 3.

Os frutos foram lavados, cortados manualmente, inicialmente no sentido transversal, em porções de aproximadamente 8cm, descascados, removidos do material do interior do bojo e finalmente reduzidos a cubos de aproximadamente 4cm². Os pedaços foram branqueados com vapor direto por 10 minutos, triturados a pasta e transferidos para um tacho encamisado de vapor, para cozimento e concentração. Durante o cozimento foram acrescidas sacarose e glicose e após atingir a concentração final de 75°Brix, o pH foi ajustado a 4,5, com ácido fosfórico. Seguiu-se o enchimento em latas de 1kg, sem revestimento, pelo processo a quente e foram recravadas imediatamente. Foi, ainda, efetuado um tratamento das latas recravadas em água fervente por 10 minutos, como reforço térmico. Finalmente, foram resfriadas até 38°C em água corrente e colocadas para secar e esfriar até atingir temperatura ambiente.

A amostragem da abóbora "in natura", submetida ao processamento comercial, foi feita coletando-se ao acaso cerca de 3kg dos pedaços em cubos seguida de redução de tamanho e preparo da amostra, como no item 3.2.

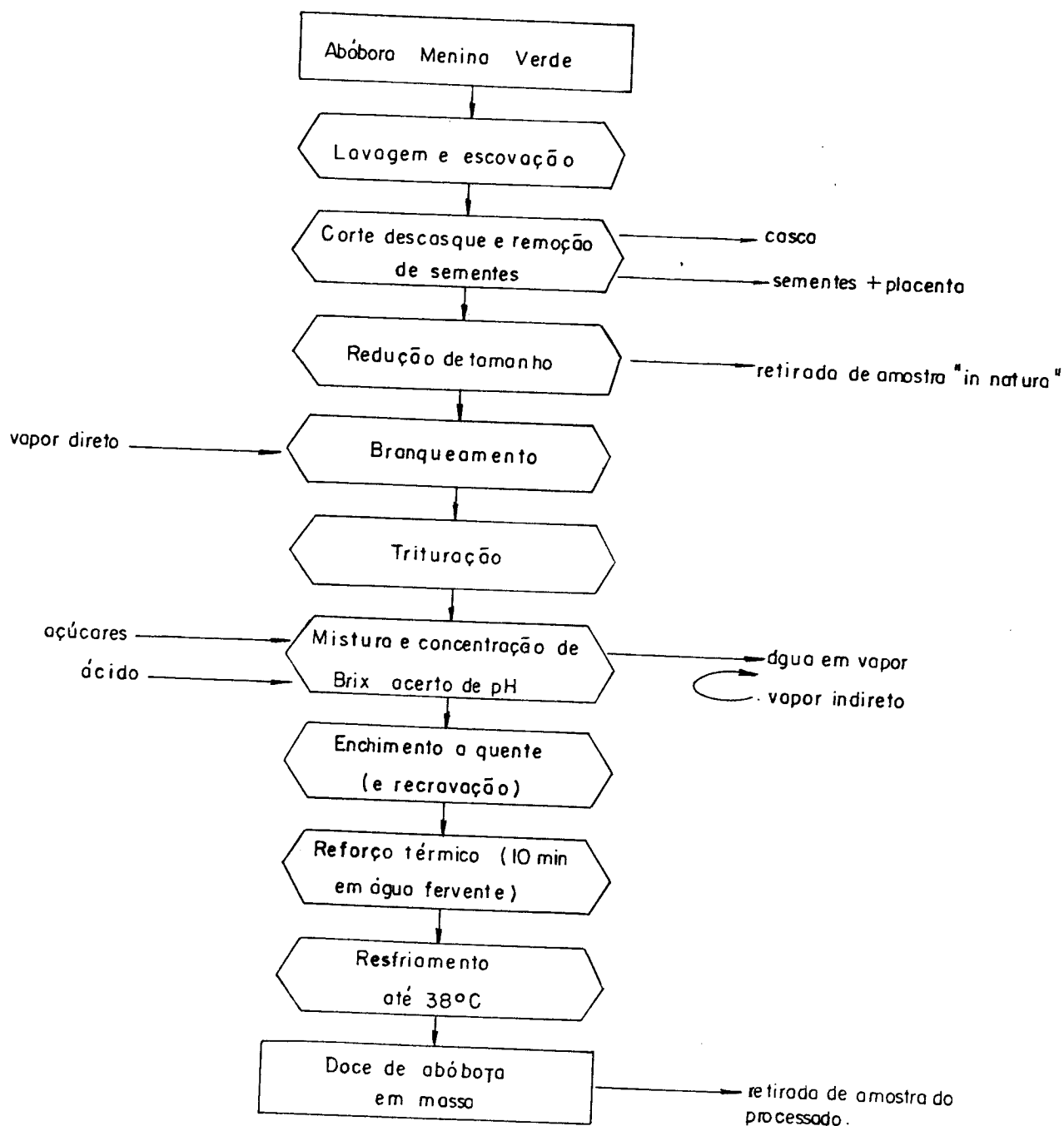


FIGURA 3. Fluxograma de processamento do doce em massa, em escala piloto.

A amostragem da abóbora processada foi feita pela homogeneização de duas latas escolhidas ao acaso.

3.5. Determinação dos Carotenóides

As análises foram executadas com as luzes do laboratório apagadas, num local afastado da luz solar e, ainda, as colunas e os recipientes contendo os extratos de carotenóides foram protegidos com folha de alumínio. Os procedimentos de extração, saponificação, separação, identificação e quantificação dos carotenóides foram essencialmente os descritos por Rodriguez *et al.* (1976).

3.5.1. Extração

Para a extração das amostras "in natura" foram pesadas quantidades equivalentes entre 100 a 300g para *C.moschata* imatura e *C.pepo* c. Caserta. Para as demais foram pesadas quantidades equivalentes entre 25 a 65g. A extração das amostras submetidas ao preparo doméstico foi efetuada na porção total cozida, refogada e do doce caseiro, para prevenir erros no cálculo final de carotenóides devido a perdas de sólidos solúveis durante o tratamento. Para o doce em massa processado em escala piloto foram pesados 30g do homogeneizado de duas latas.

A amostra preparada foi triturada com acetona resfriada e uma porção de Hyflosupercel por um minuto em liquidificador tipo "Waring". O triturado foi filtrado em um Kitassato através de um funil de Büchner, munido com papel de filtro. Esta operação foi repetida até o filtrado sair incolor, retornando-se, cada vez, o resíduo ao copo do liquidificador e adicionando uma nova porção de acetona resfriada.

Os extratos foram combinados e os pigmentos transferidos para éter de petróleo. Esta foi efetuada adicionando-se cerca de 100ml de éter de petróleo em um funil de separação e transferindo-se uma pequena porção do extrato acetônico e depois, cuidadosamente, escorrendo pela parede do funil, uma quantidade de água suficiente até ser observada a transferência dos pigmentos para a fase etérea. A fase aquosa inferior removida de pigmentos foi descartada. O processo foi repetido até a transferência completa do extrato acetônico. O extrato etéreo obtido foi então lavado com água sucessivas vezes (4 ou 5) até remoção completa da acetona. Finalmente, foi adicionado sulfato de sódio anidro para remoção da água remanescente.

Em algumas amostras, cuja transferência se mostrou difícil, permanecendo uma parte do pigmento na fase água-acetona, foi efetuada a primeira transferência, de todo o extrato de uma só vez, para éter de petróleo. A fase acetônica ou acetônica-água da fase inferior contendo os pigmentos remanescentes foi submetido à segunda transferência, como descrito acima, para éter etílico no lugar de éter de petróleo. Ambos os extratos etéreos foram lavados até remoção completa de acetona e a água residual foi retirada pela adição de sulfato de sódio. O extrato em éter etílico foi concentrado até evaporação completa do solvente, sob vácuo de uma trompa de água, em evaporador rotatório e incorporado ao extrato em éter de petróleo.

3.5.2. Saponificação

A saponificação foi efetuada adicionando-se ao extrato etéreo, solução metanólica de 10% KOH (p/v) na proporção de 1:1 (v/v) e deixando a mistura durante uma noite à temperatura ambiente.

A fase etérea foi separada da metanólica em um funil de separação. Os pigmentos remanescentes da fase metanólica foram transferidos para éter de petróleo ou, se necessário, para éter etílico com evaporação posterior e dissolução em éter de petróleo, do mesmo modo que no item anterior.

As fases em éter de petróleo foram combinadas, lavadas diversas vezes com água até a remoção completa do álcali e a água residual foi removida com adição de sulfato de sódio anidro. O extrato foi então concentrado, em evaporador rotatório, sob vácuo.

3.5.3. Separação dos carotenóides

3.5.3.1. Cromatografia em coluna de MgO:Hyflosupercel (1:2)

Os carotenóides foram separados em coluna de 20mm de diâmetro interno e 15cm de altura do adsorvente, com 2cm de sulfato de sódio anidro no topo. O óxido de magnésio utilizado foi o da marca Merck e o Hyflosupercel de grau comercial.

O desenvolvimento da coluna foi efetuado mantendo-se um vácuo proveniente da aspiração de uma trompa de água conectado ao Kitassato. O fluxo de eluição foi regulado a uma vazão gota após gota, sem se tornar contínuo. A cromatografia foi conduzida primeiramente com éter de petróleo e depois com concentrações crescentes de éter etílico e acetona em éter de petróleo, mantendo-se um gradiente de polaridade. A acetona foi removida das frações por lavagem com água e estas foram removidas da água residual com adição de sulfato de sódio anidro.

3.5.3.2. Recromatografia

As frações que mostraram ser mistura de carotenóides quando cromatografadas em camada delgada (item 3.5.4.2.) apresentam do mais de uma mancha na placa desenvolvida, foram submetidas à recromatografia.

A escolha da fase estacionária e do tamanho de coluna dependeu do comportamento da fração na primeira coluna e de quantidade dos pigmentos presentes, respectivamente. As de comportamento de carotenos e de monoidroxilados ou outro grupo polar foram recromatografados em colunas de MgO:Hyflosupercel 1:1 ou 1:2. Para as de comportamento mais polares, foi utilizada alumina ativada ou grau de atividade II-III. As frações foram lavadas para remoção da acetona, concentradas ou diluídas, conforme necessário para a leitura de absorbância, obtenção do espectro de absorção e testes de identificação.

3.5.4. Identificação dos carotenóides

3.5.4.1. Espectrofotometria de absorção na região visível

Os espectros de absorção de cada fração foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 550 a 350nm, em registrador acoplado ao espectrofotômetro de feixe duplo Perkin Elmer, modelo 356.

3.5.4.2. Cromatografia em camada delgada de sílica-gel

Cada fração separada em coluna foi cromatografada em placa de camada delgada de sílica-gel, desenvolvida numa cuba saturada, com fase móvel de solução 3% metanol em benzeno (v/v), por 45 minutos. A placa foi preparada com sílica-gel 609 da Merck art.

7731. Os Rfs foram determinados e as frações que se revelaram misturadas foram concentradas para nova separação. Esta placa também serviu para distinguir os carotenos de oxicarotenóides, sendo que os primeiros evoluíram junto com a frente do solvente os últimos foram adsorvidos em menor ou maior grau, dependendo do número e tipo de grupos polares. Por exemplo, os monoidroxilados desenvolveram para posições intermediárias entre o ponto de aplicação e a frente do solvente, os diidroxilados para posições próximas ao ponto de aplicação e os poliidroxilados no ponto de aplicação, sem deslocamento.

3.5.4.3. Reações químicas específicas

(a) Configuração "cis-trans"

A configuração "trans" foi confirmada pelo deslocamento hipsocrômico e a "cis" pelo deslocamento batocrômico ou mesmo pela ausência de deslocamento após adição de duas gotas de uma solução etérea de iodo à solução etérea do carotenóide e exposição à luz por 5 minutos.

(b) Presença de grupos epóxidos

A presença de grupos epóxidos foi detectada inicialmente pela exposição direta da placa de sílica gel, já desenvolvida, a vapores de HCl, numa cuba saturada. Os carotenóides com grupos epóxidos mudaram a cor amarela, laranja ou rosado original para verde ou azul.

Os grupos 5,6-epóxidos foram identificados pela sua conversão a 5,8-epóxidos após adição de duas gotas de HCl 0,1N à solução do pigmento em etanol, transformação esta evidenciada pelo deslocamento hipsocrômico dos máximos de absorbância de 20 e 40nm para um e dois grupos, respectivamente.

(c) Teste para cetocarotenóides

Os carotenóides cujo espectro de absorção foi característico de possuidores de grupo cetônico, apresentando somente um máximo de absorção, foram submetidos ao teste de redução com boridreto de sódio. Os cristais de boridreto foram adicionados à solução etanólica do pigmento e a reação foi deixada para se desenvolver por 3 horas, no refrigerador. O resultado positivo seria observado pela mudança no espectro de absorção apresentando três máximos, característico do carotenóide hidroxilado correspondente.

(d) Testes para hidroxilas

Os carotenóides que apresentaram comportamento cromatográfico compatível com hidroxilados, foram submetidos primeiramente à reação de metilação. A substituição do grupo hidroxila por metila ocorre apenas na posição alílica isolada ou conjugada.

O procedimento consistiu da adição de algumas gotas de HCl 0,2N ao pigmento dissolvido em metanol e repouso por 3 horas no escuro, à temperatura ambiente. O pigmento foi então transferido para éter de petróleo e recromatografado em camada delgada, com aplicação em paralelo, do carotenóide original como testemunha. A reação positiva foi detectada pelo aumento do R_f do carotenóide metilado.

Os carotenóides com reação negativa à metilação foram submetidos à reação de acetilação. Esta reação ocorre com hidroxilas secundárias, alílicas ou não.

A acetilação foi efetuada pela adição de 0,2ml de anidrido acético ao pigmento dissolvido em 2,0ml de piridina, por 21 horas, no escuro, à temperatura ambiente. O pigmento foi transferido para éter de petróleo, concentrado e recromatografado em ca-

mada delgada, também em paralelo com o carotenóide original. Uma resposta positiva foi manifestada pelo deslocamento do carotenóide acetilado, próximo à frente do solvente.

3.5.5. Quantificação dos carotenóides

A concentração foi determinada pela leitura da absorbância máxima e aplicação da lei de Beer. Os valores de absortividade utilizados foram os da tabela apresentada por Davies (1976). Para a luteína foi utilizado o valor 2.400, para os carotenóides que apresentaram estruturas de duas β -iononas e que não constam da tabela, e para os não identificados, o valor 2.592.

Os resultados foram expressos em μg de carotenóide por g de amostra.

3.5.6. Cálculo do valor de vitamina A

O cálculo do valor de vitamina A foi feito considerando a atividade vitamínica A de cada carotenóide precursor, segundo Bauernfeind (1972), sendo 100% de atividade para β -caroteno e aproximadamente 50% para os demais.

Para a conversão em UI de provitamina A foi utilizado a equivalência 1 UI correspondendo a $0,6\mu\text{g}$ de β -caroteno e $1,2\mu\text{g}$ dos demais carotenóides precursores de acordo com National Academy of Science-National Research Council (NAS-NRC) (1980).

No caso do cis- β -caroteno U foi utilizado o valor de biopotência 38% do β -caroteno, obtido por Deuel *et al.* (1945b).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Carotenóides da Moranga C.maxima

4.1.1. Composição qualitativa

Foi detectado um total de 17 carotenóides na polpa "in natura" de moranga. As características estão resumidas na Tabela 20 e as estruturas na Figura 4. A Figura 5 mostra a separação de 13 carotenóides obtidos em uma das cinco determinações.

As frações 1, 2, 3 de colorações amarela forte, laranja rosada e amarela clara, respectivamente, correram junto com a frente do solvente na camada delgada, indicando ausência de grupo funcional oxigenado. Pelos seus espectros de absorção característicos, foram identificados como α -caroteno (Figura 6), β -caroteno (Figura 7) e cis- ζ -caroteno (Figura 8). A fração 3, após isomerização com iodo, não apresentou deslocamento, portanto foi identificado como cis. Os máximos de absorção são bastante próximos aos dos neo- ζ -caroteno A de óleo de cenoura e do cis- ζ -caroteno sintético, mencionados por Nash e Zscheile (1945) e Raymundo e Simpson (1972).

Foi confirmada a presença de mutatocromo (5,8-monoepóxi- β -caroteno), correspondente à fração 4, coletado de uma faixa incolor na coluna de MgO:Hyflosupercel, de mancha amarela e R_f 0,96 em camada delgada. Exposta aos vapores de HCl, a mancha mudou de cor para azul, indicando possuir grupo epóxido. Com adição de algumas gotas de HCl 0,1N, o espectro de absorção em etanol 95% não sofreu deslocamento, indicando não ser 5,6-epóxido e sim 5,8-epóxido. Esta característica e o fato de ser o espectro de absorção original em éter de petróleo deslocado de aproximadamente 20nm em relação ao β -caroteno (Figura 9) indicaram a presença de apenas 1 grupo 5,8-epóxido.

TABELA 20. Propriedades dos carotenóides da moranga *Cucurbita maxima*.

Fração ¹	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo			Rf em camada delgada de sílica gel	Reações químicas
1	α -caroteno	470	441	421	0,97	trans+
2	β -caroteno	475	447	(426)	0,98	trans+
3	<u>cis</u> - ζ -caroteno	423	399,5	379	0,98	cis+
4	Mutatocromo	447	423	399,5	0,96	trans+, epóxido+ sem desloca- to com adição de HCl 0,1N
5a	Pigmento A não identificado		443		0,87	trans+, redução com boridreto-
5b	Pigmento B não identificado	470	441	419	0,77	trans+, acet.-, met.-
6a	α -criptoxantina	469	441	420	0,56	trans+, met.+
	5,8-monoepoxi- α -criptoxantina ²	448	424	401	0,58	trans+
5c	β -criptoxantina	470	442	(422)	0,38	trans+, met.-
	<u>cis</u> -luteína ²	465	436	415	0,15	cis+, met.+
8	Luteína	469	440	418	0,12	trans+, met.+
6b	Taraxantina	468	438	415	0,06	trans+, epóx.+ com deslocamento de 19nm com adição de HCl 0,1N
9a	Zeaxantina	470	443	(424)	0,06	trans+, met.-
7	Violaxantina	468	438	415	0,02	trans+, epóx.+ com deslocamento de 40nm com adição de HCl 0,1N
9b	<u>cis</u> -luteoxantina	446	421	399,5	0,03	cis+, epóxido+ com deslocamento de 21nm com adição de HCl 0,1N
	Neoxantina ²	464	436	414	0,00	trans+, epóxido+ com deslocamen- to de 17nm com adição de HCl 0,1N
9c	3,3',4'-triidroxi- α -caroteno	467	439	416	0,00	trans+, met.+

Resultado de 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

Quando não especificado, o carotenóide está na forma trans.

¹Correspondem às frações de uma das determinações, ilustrada na Figura 5.

²Separadas em outras determinações, não ilustradas na Figura 5.

Parênteses significam ombro no lugar de pico.

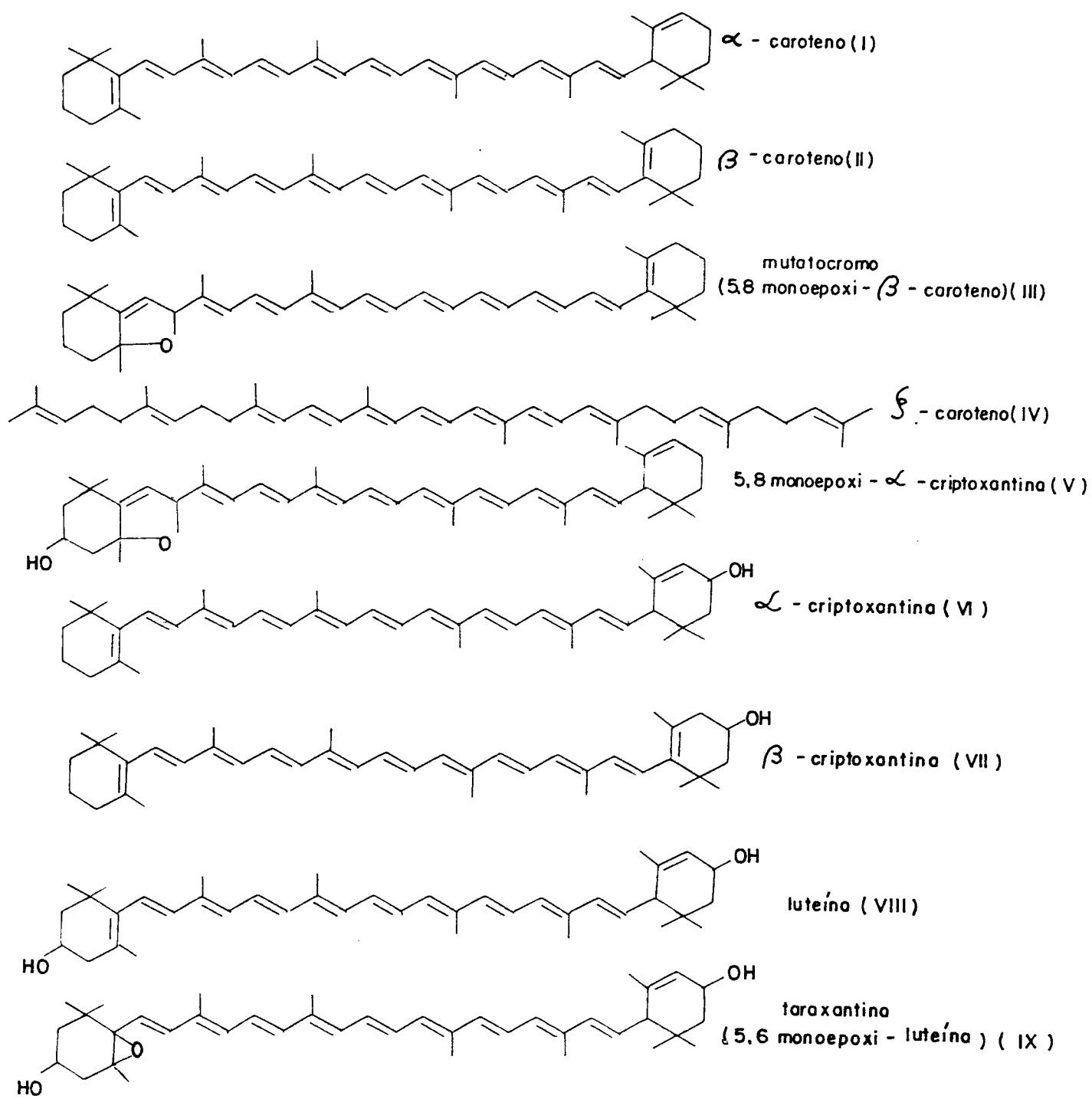


FIGURA 4. Estruturas trans dos carotenóides identificados na moranga *C.maxima*.

(continua...)

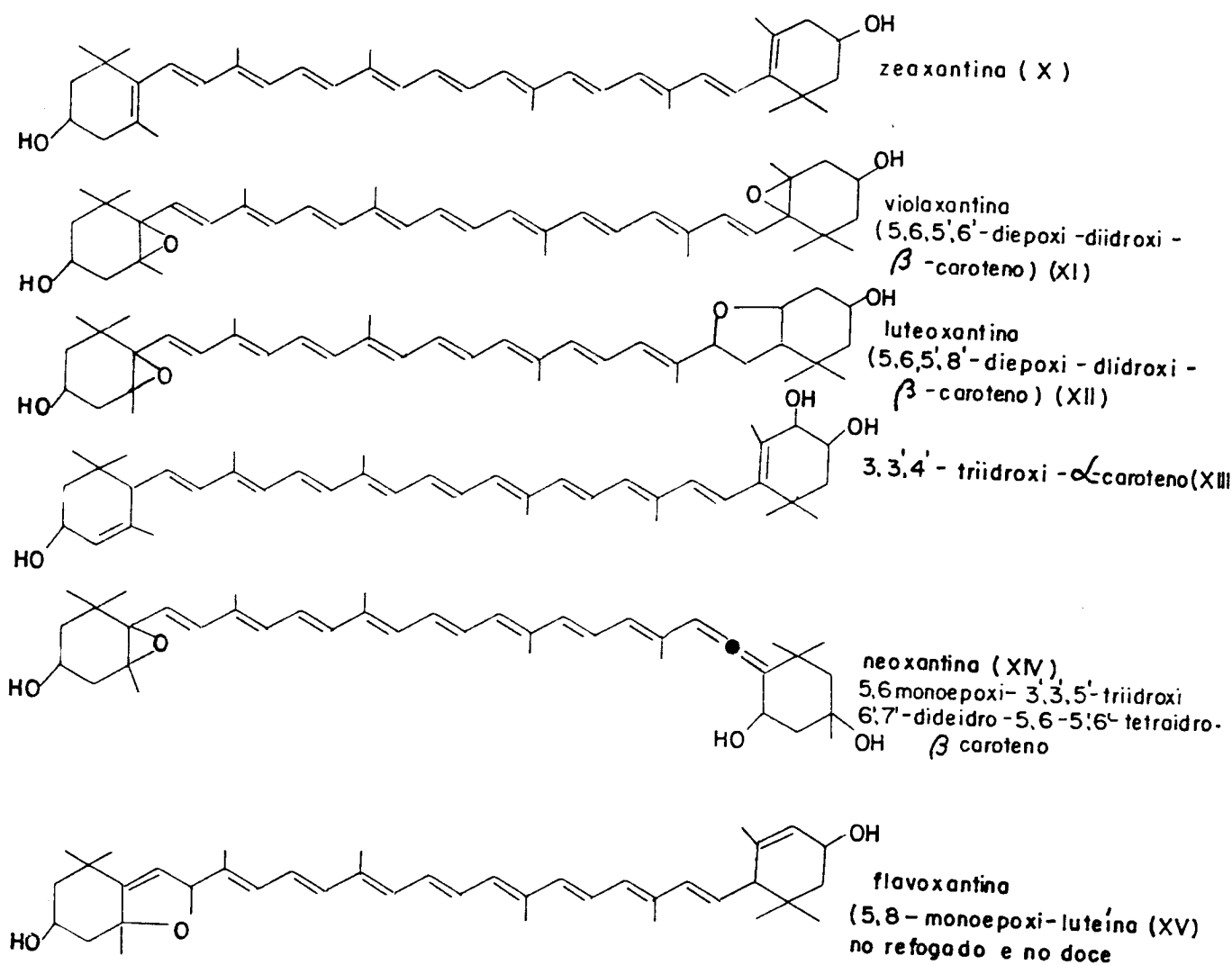


FIGURA 4. (Continuação...)

Fase estacionária : Mg O : Hyflosupercel 1 : 2

Fase móvel : gradiente de éter etílico ou acetona em éter de petróleo.

Fase estacionária : Alumina

Fase móvel : gradiente de acetona em éter de petróleo.

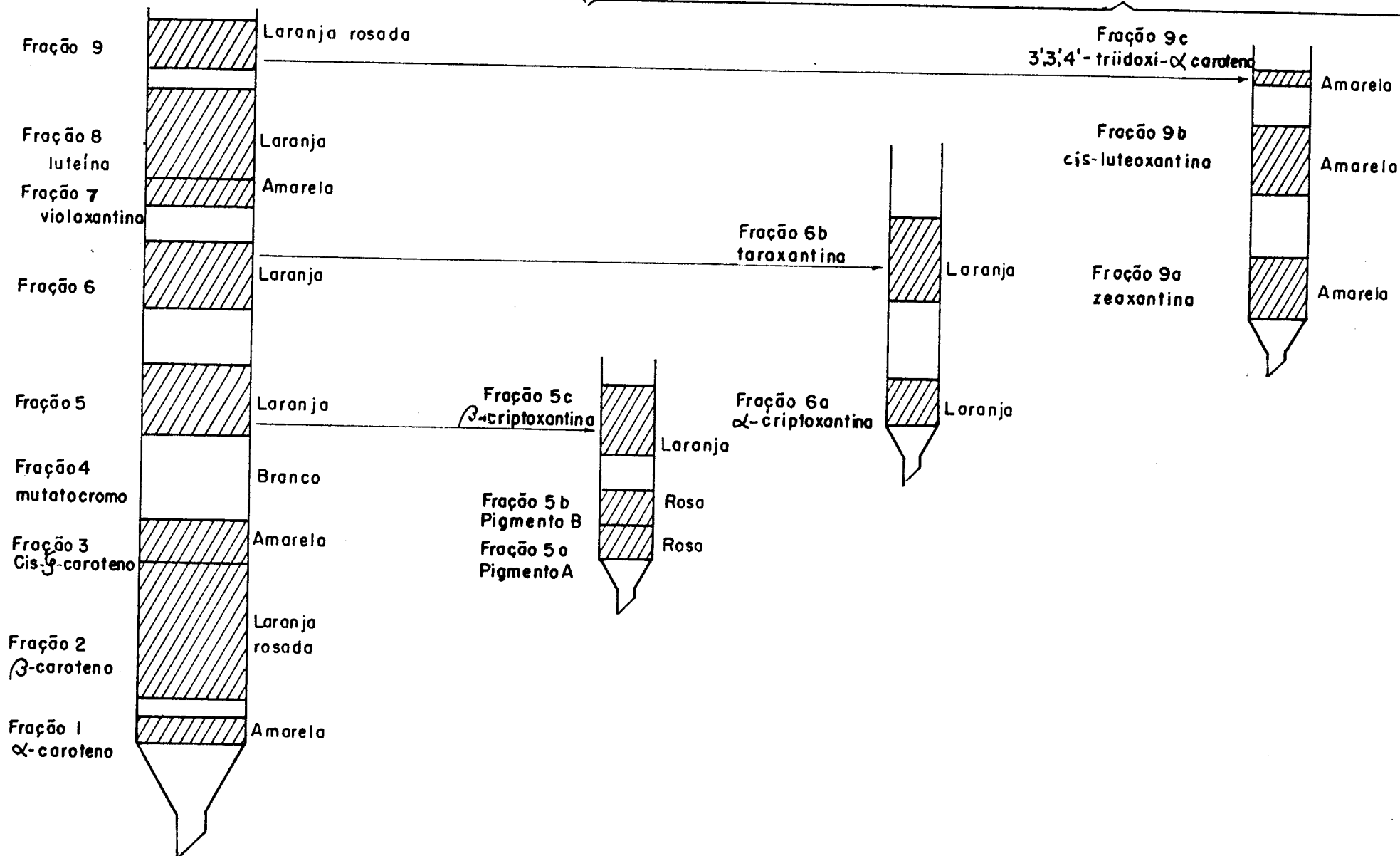


FIGURA 5. Separação dos carotenóides de uma das amostras da moranga *C. maxima*.

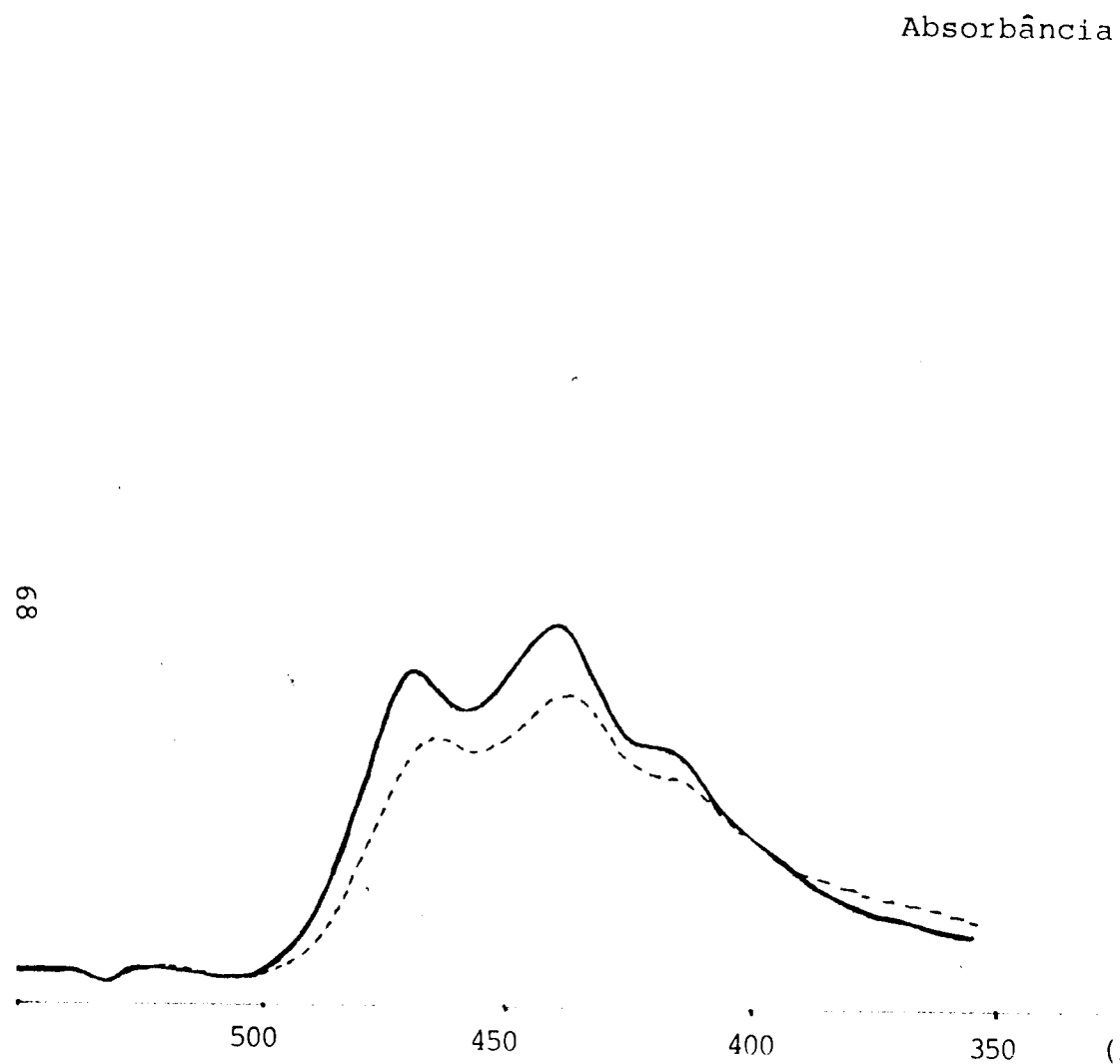


FIGURA 6. Espectros de absorção do α -caroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---)

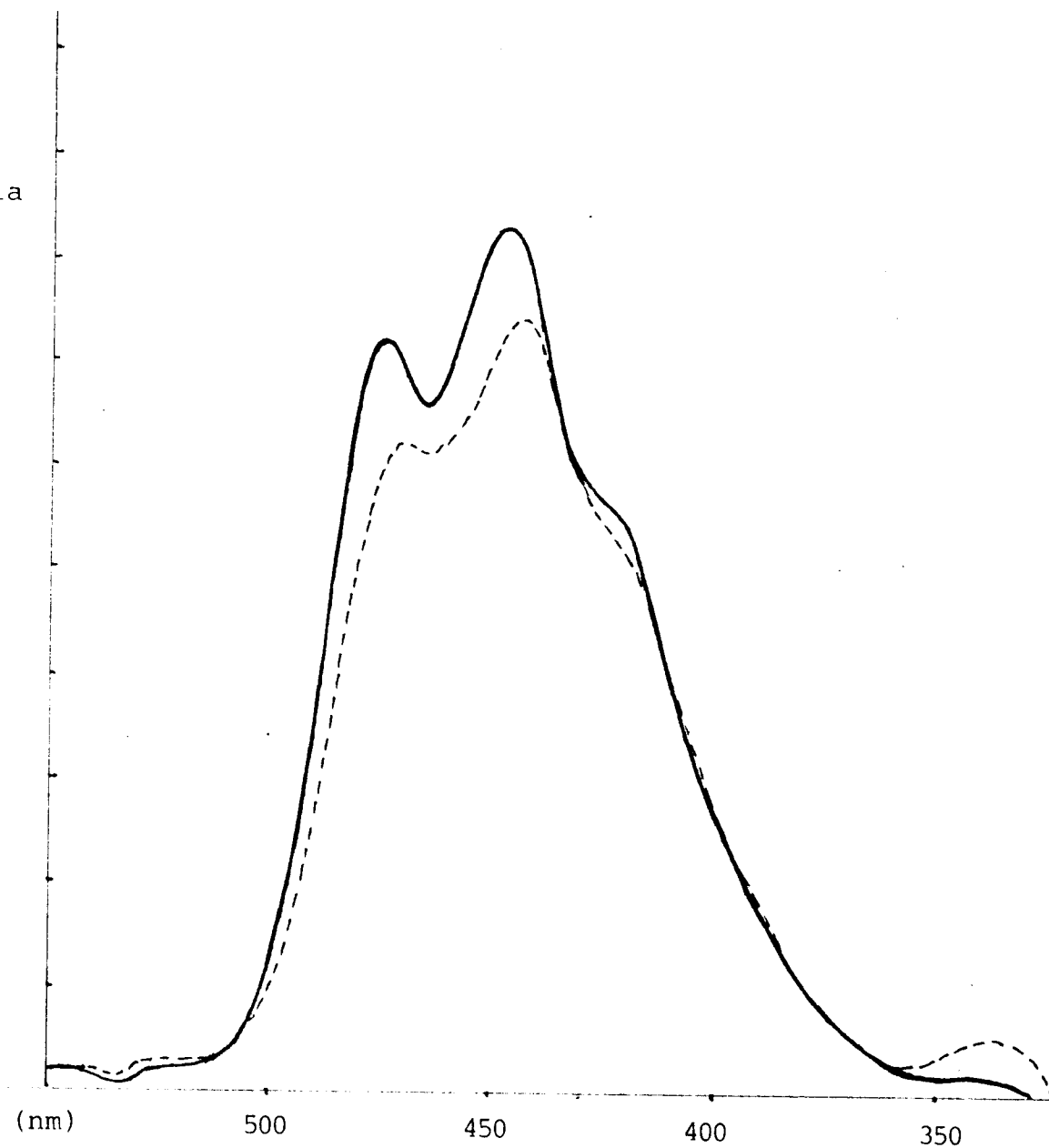


FIGURA 7. Espectros de absorção do β -caroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

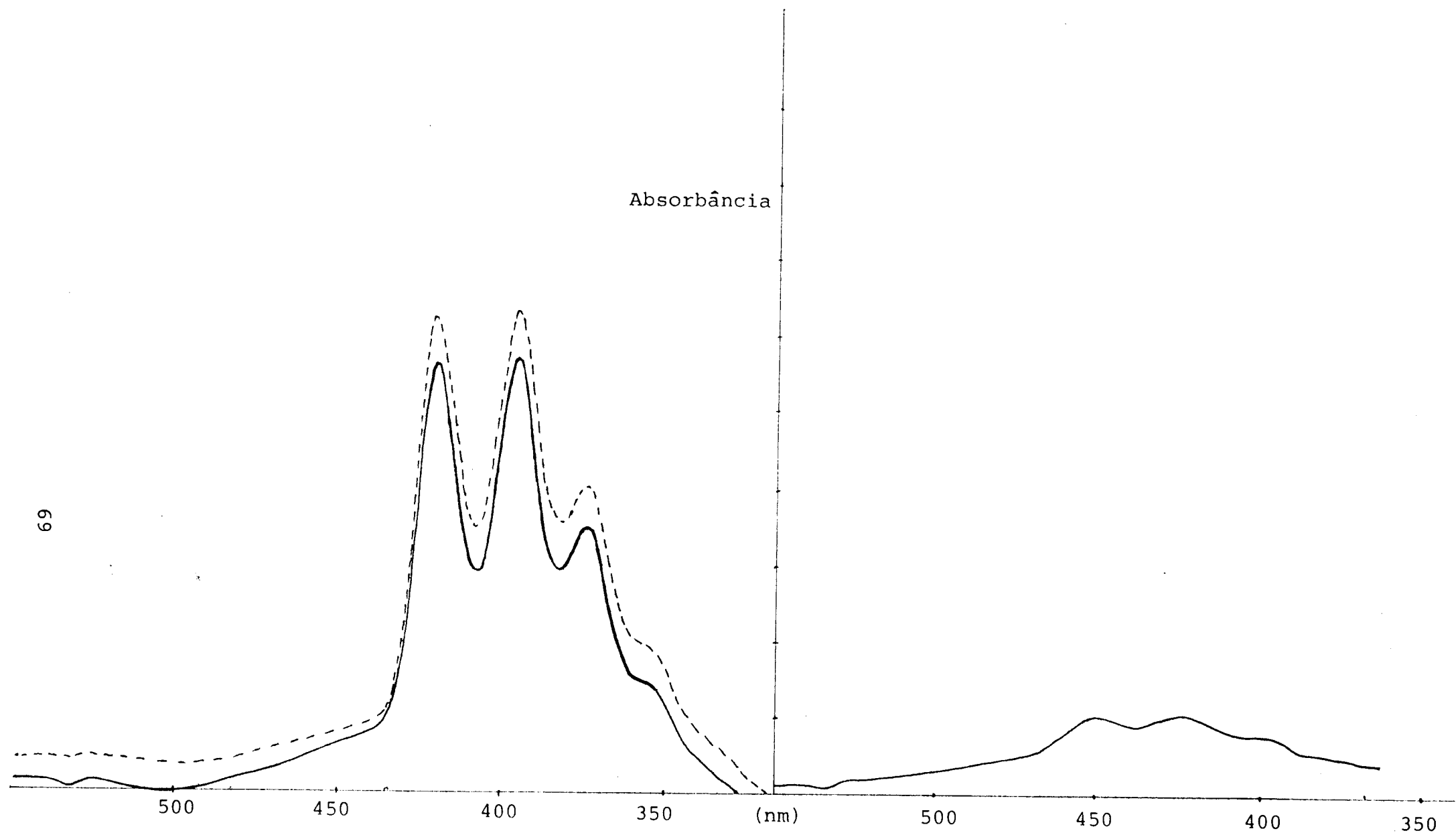


FIGURA 8. Espectros de absorção do cis- ζ -caroteno em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 9. Espectros de absorção de mutatocromo (5,8-monoepoxi- β -caroteno) em éter de petróleo.

A fração 5 de cor laranja na coluna de MgO:Hyflosupercel foi recromatografada em coluna de alumina, após ter-se revelado uma mistura na camada delgada, deu origem a três pigmentos. A identificação das frações 5a e 5b não foi possível somente com os dados coletados. A fração 5a (pigmento A não identificado) de cor rosa na coluna e em camada delgada, de Rf 0,80, respondeu negativamente à acetilação e quando exposta a vapores de HCl, mudou de cor para castanho, revelando não ser epóxido. Apresentou um espectro em éter de petróleo de um único máximo a 443nm (Figura 10), uma propriedade típica de ceto-carotenóide. Porém, este pigmento respondeu negativamente à redução com boridreto de sódio, conservando seu espectro de absorção. Um ceto-carotenóide teria, após esta reação, com a transformação do grupo carbonila em hidroxila, apresentado três máximos característicos. A fração 5b (pigmento B não identificado), de cor laranja e Rf 0,73 apresentou espectro semelhante ao α -caroteno (Figura 11). A reação negativa à acetilação e à metilação revelou ausência de grupos hidroxilas. A mancha exposta aos vapores de HCl mudou de cor para castanho, revelando não ser epóxido. A fração 5c identificada como β -criptoxantina, de cor laranja na coluna, mancha de mesma cor e Rf 0,38 na camada delgada, de perfil de absorção em éter de petróleo semelhante ao β -caroteno, porém com os máximos de absorção deslocados de 5nm (Figura 12), confirmou ser hidroxilada, apresentando reação positiva à acetilação e estar o grupo em posição não alílica evidenciada pela reação negativa à metilação.

A fração 6 de cor laranja na coluna de MgO:Hyflosupercel, recromatografada na coluna de alumina, separou-se em duas faixas. A fração 6a de cor laranja e Rf 0,56 indicando ser monoidroxilado, de espectro semelhante ao α -caroteno, e reação positiva à metilação, confirmando a posição alílica do grupo hidroxila foi

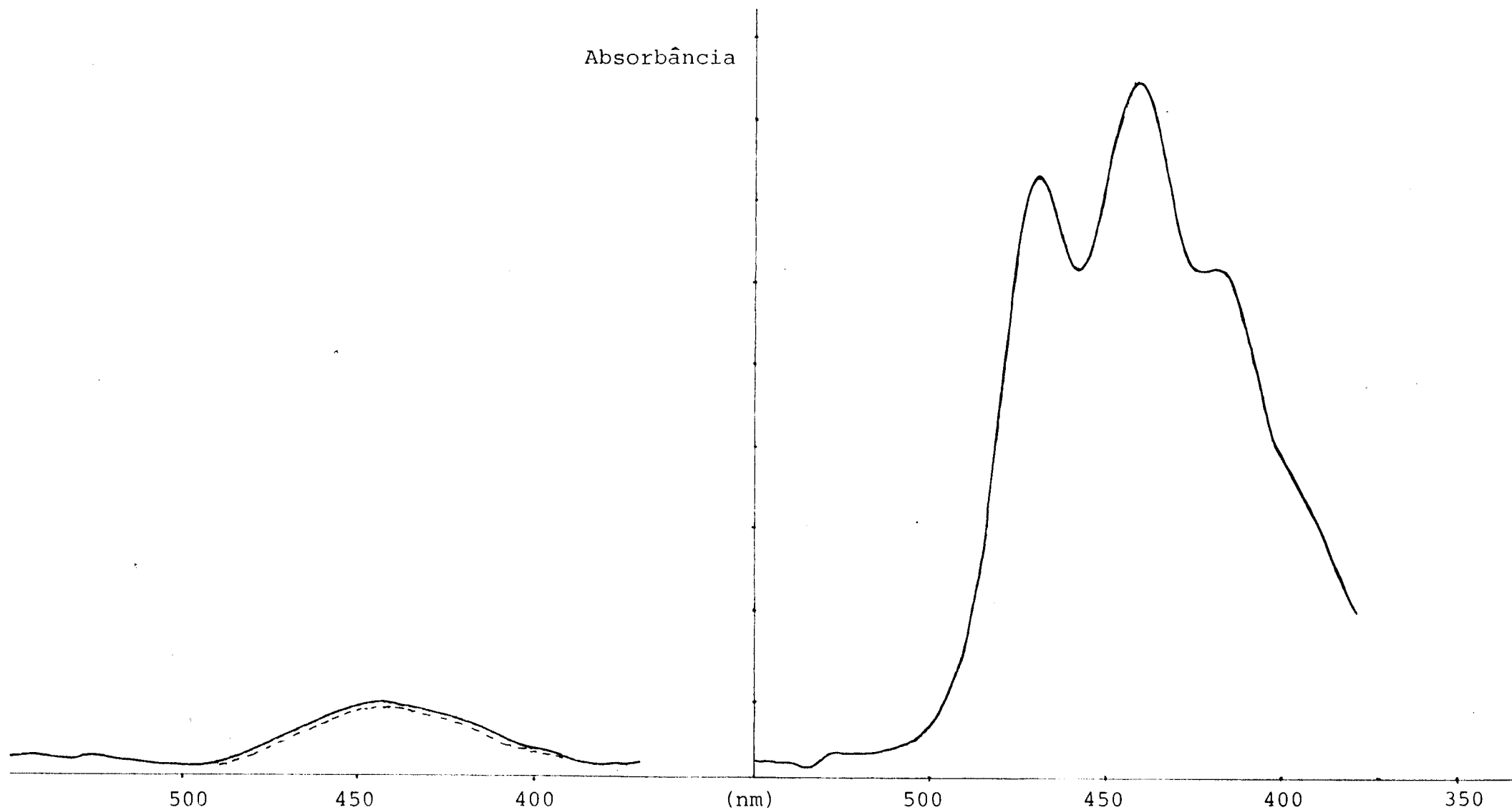


FIGURA 10. Espectros de absorção do pigmento A em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 11. Espectros de absorção do pigmento B em éter de petróleo.

identificada como α -criptoxantina (Figura 13). A fração 6b de cor laranja e Rf 0,06, indicativa de presença de dois grupos hidroxilas e espectro semelhante ao α -caroteno com o máximo de absorção inferior em 5nm, mudou de cor para azul quando exposto aos vapores de HCl. Apresentou efeito hipsocrômico de cerca de 20nm após adição de gotas de HCl 0,1N solução etanólica, indicando ter 1 grupo 5,6-epóxido. Foi identificada como taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) (Figuras 14a e b).

A fração 7 de cor amarela em coluna de MgO:Hyflosupercel e mesma cor da mancha em camada delgada, com Rf 0,02 indicativo de diidroxilado, mudou para azul quando exposto a vapores de HCl. Com adição de gotas de HCl 0,1N à solução etanólica, exibiu efeito hipsocrômico de 40nm (Figuras 15a e b), indicando ter dois grupos 5,6-epóxidos. Foi identificada como violaxantina (5,6,5',6'-diepoxi-diidroxib-caroteno).

A fração 8 possuía cor laranja forte em coluna de MgO:Hyflosupercel e mancha de mesma cor e Rf 0,12 em camada delgada, indicativo de ter 2 grupos hidroxilas. Positiva à metilação, formando um produto com Rf de um monoidroxilado e demonstrando a presença de um hidróxido em posição alílica, foi identificada como luteína (Figura 16).

A fração 9 apresentou 3 manchas em camada delgada e foi recromatografada em coluna de alumina. A fração 9a de cor amarela, de perfil de absorção semelhante ao β -caroteno (Figura 17) de Rf 0,12, indicativo da presença de 2 grupos hidroxilados com reação negativa à metilação, revelando a posição não alílica dos hidróxidos, foi identificada como zeaxantina (3,3'-diidroxib-caroteno). A fração 9b de cor amarela, de Rf 0,03, mudou de cor amarela para azul quando exposta aos vapores de HCl, mostrando possuir grupo epóxido. O espectro de absorção em éter de petróleo mostrou os

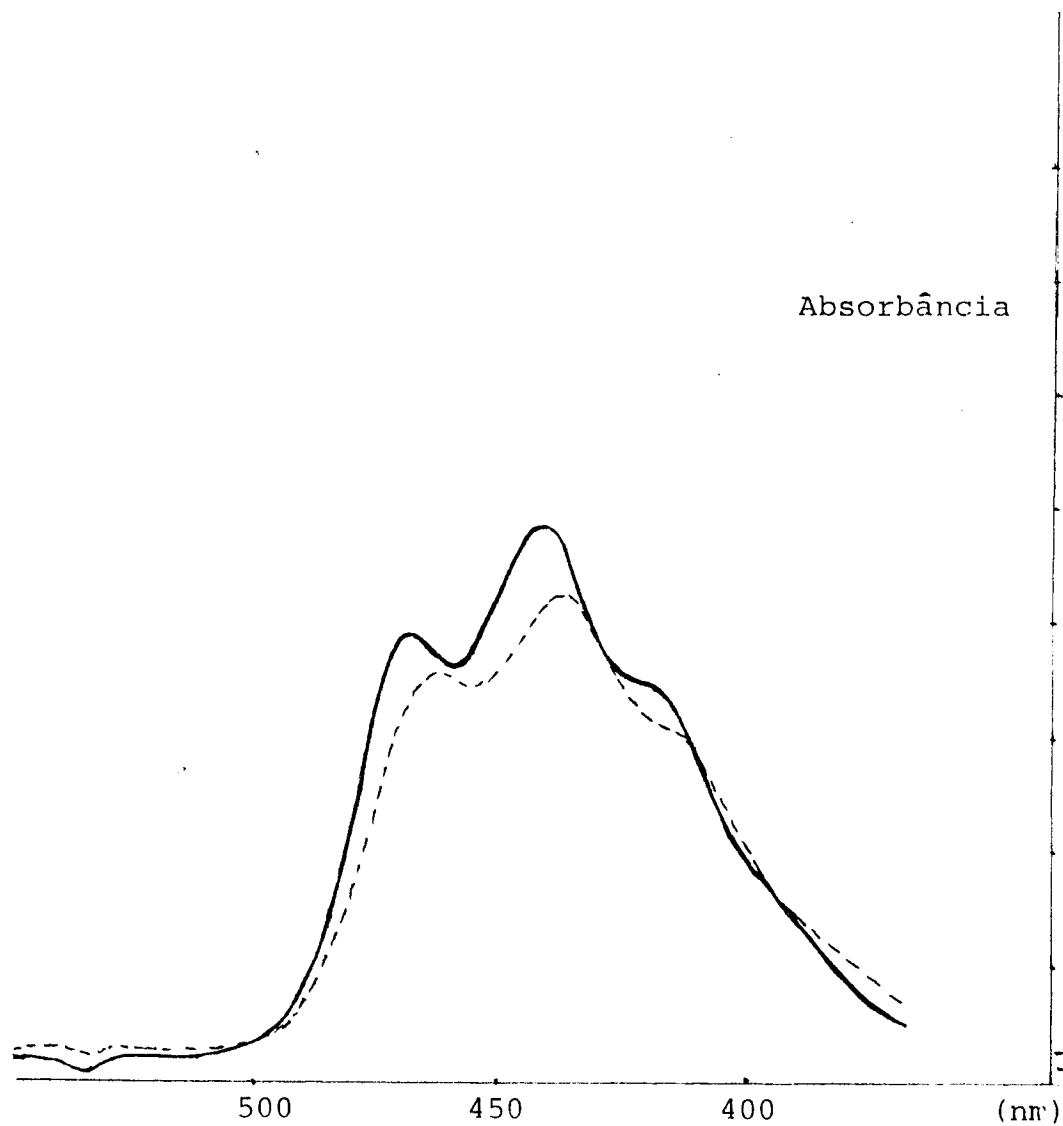


FIGURA 12. Espectros de absorção da β -criptoxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

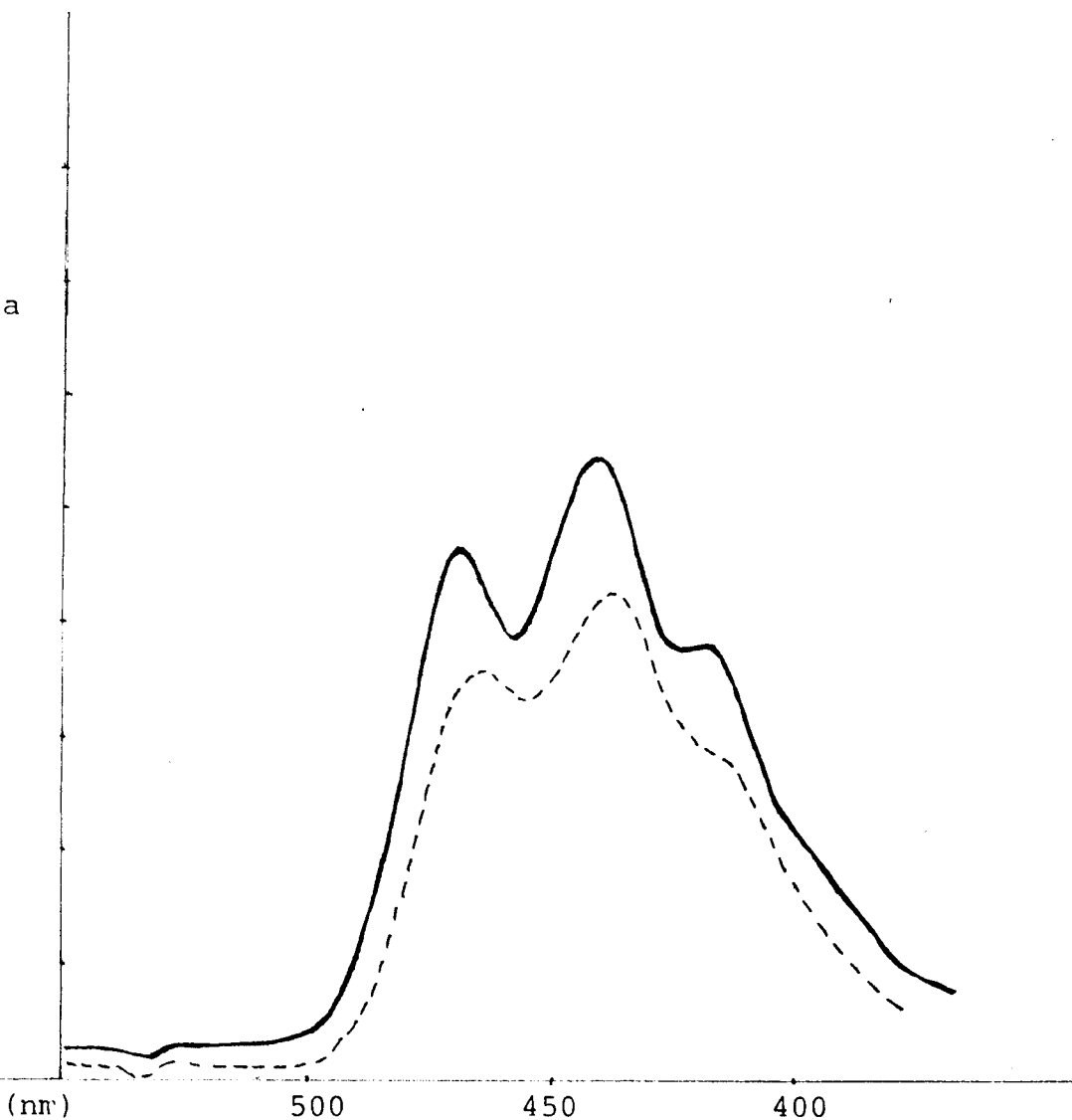


FIGURA 13. Espectros de absorção da α -criptoxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

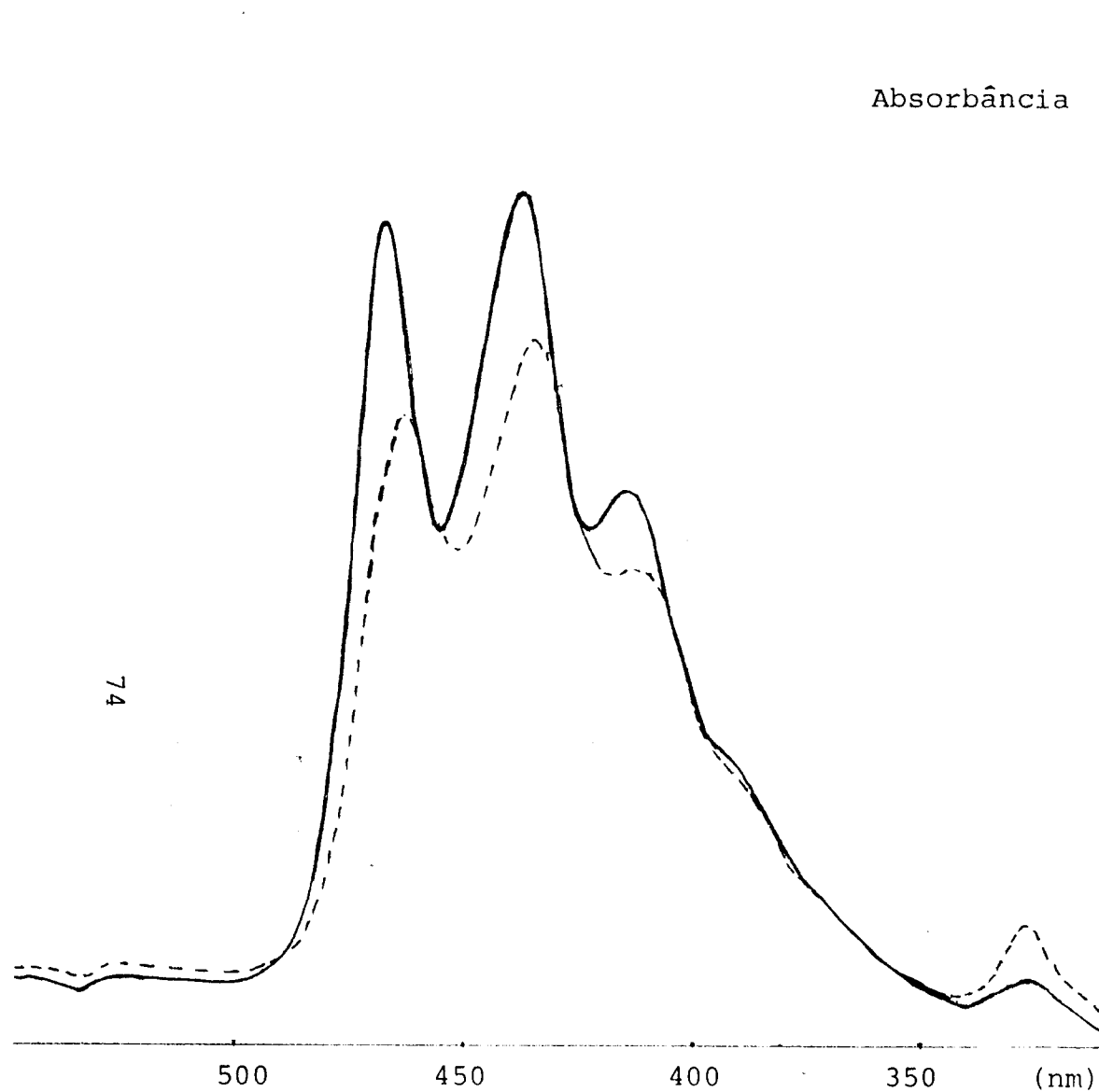


FIGURA 14a. Espectros de absorção da taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

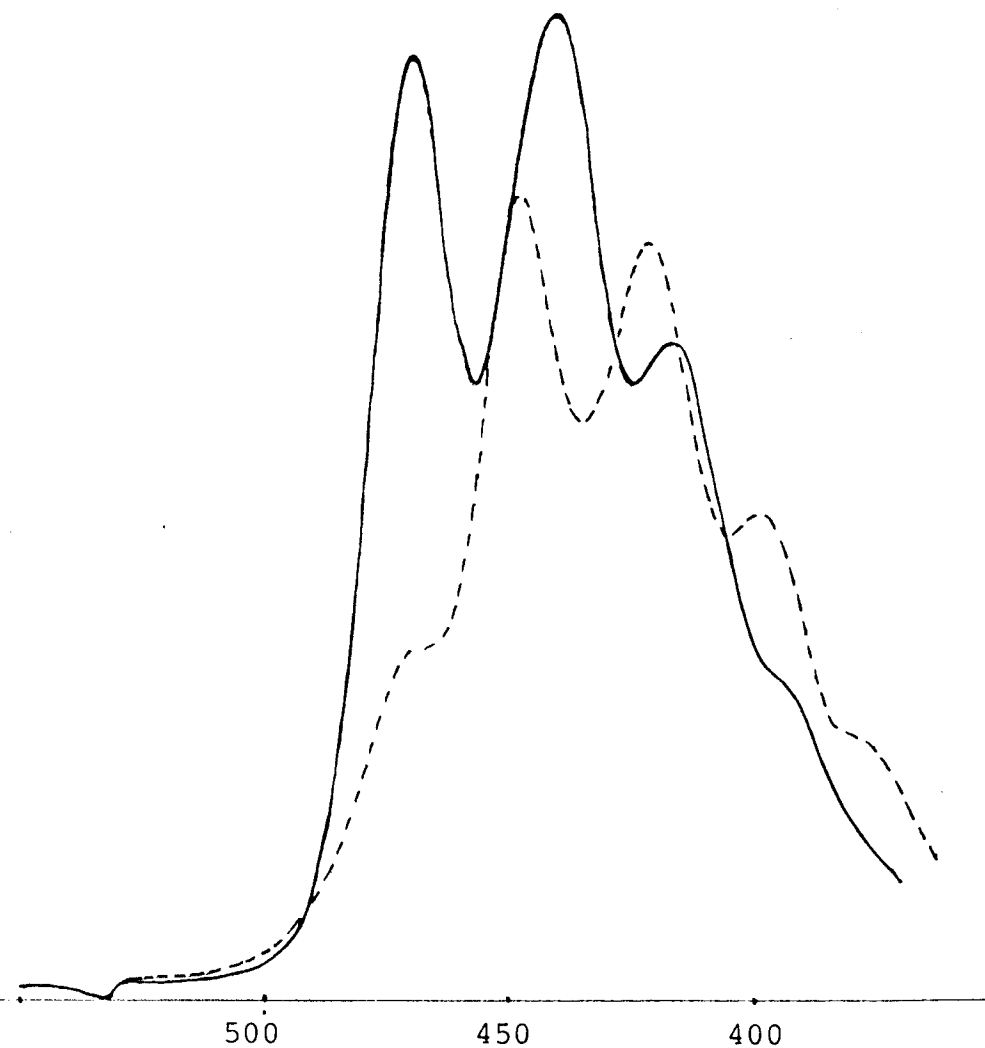


FIGURA 14b. Espectros de absorção da taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) em etanol 95% (—) e dos produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).

Absorbância

75

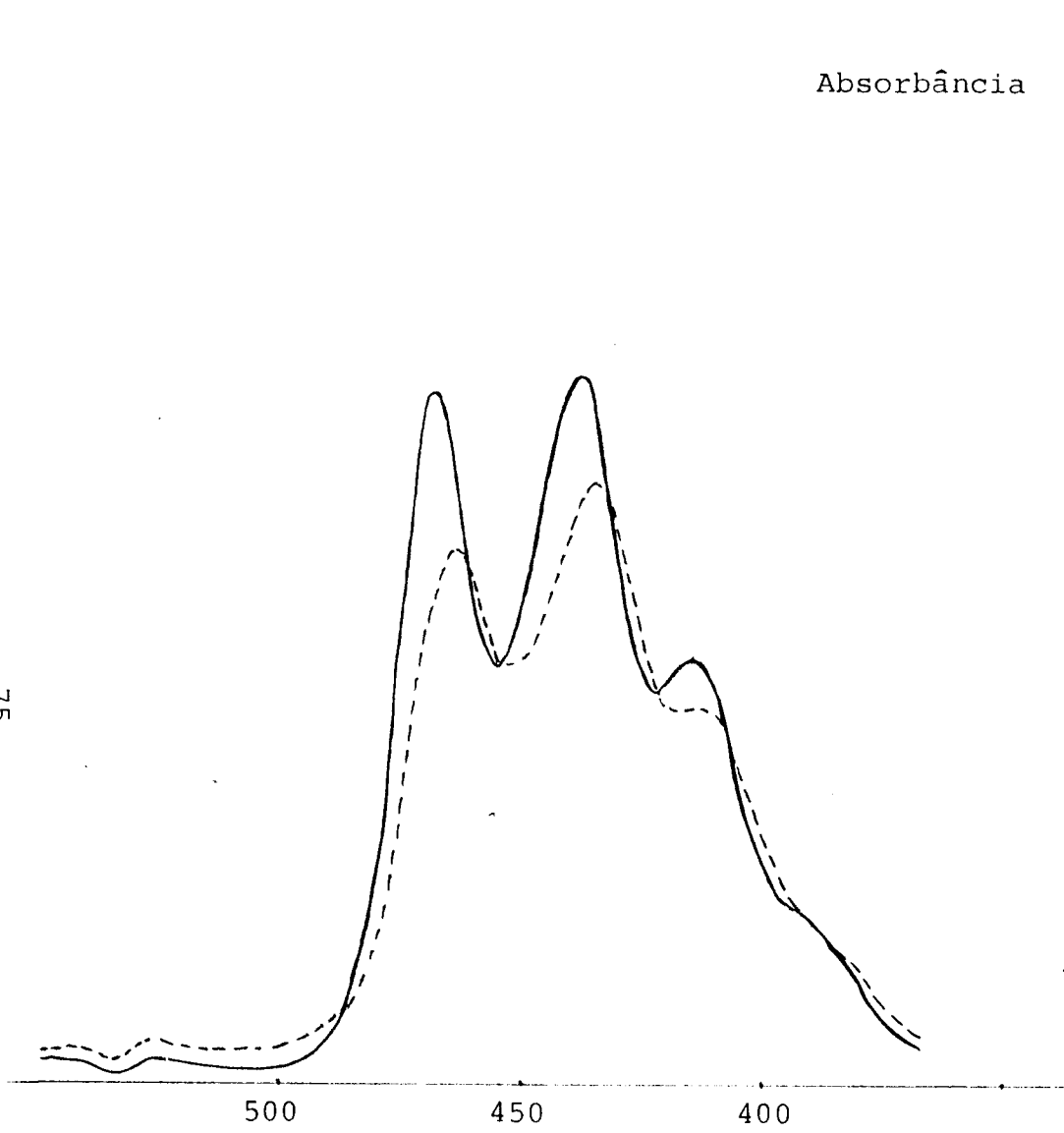


FIGURA 15a. Espectros de absorção da violaxantina (5,6,5',6'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

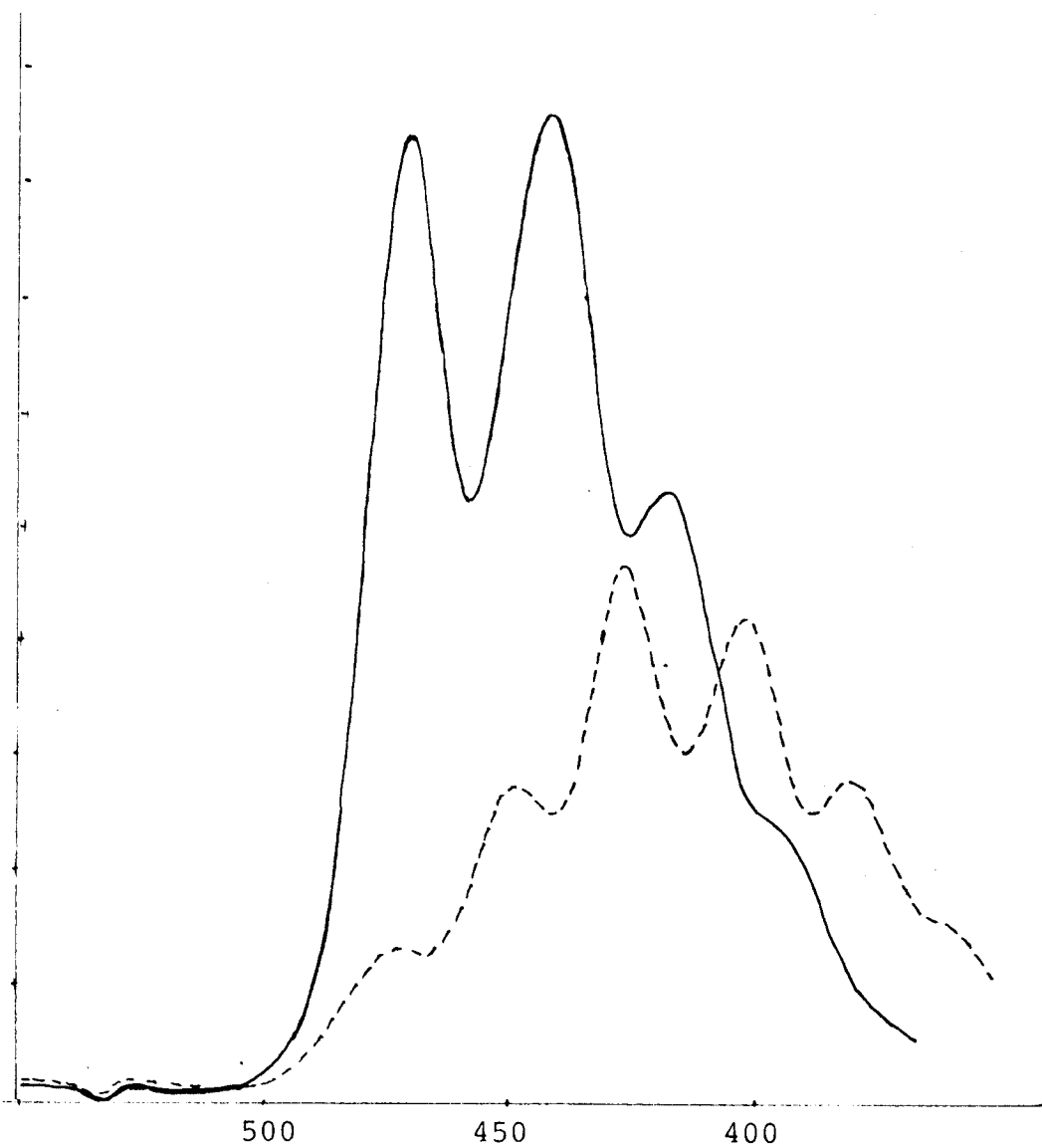


FIGURA 15b. Espectros de absorção da violaxantina (5,6,5',6'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) em etanol 95% (—) e dos produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).

Absorbância

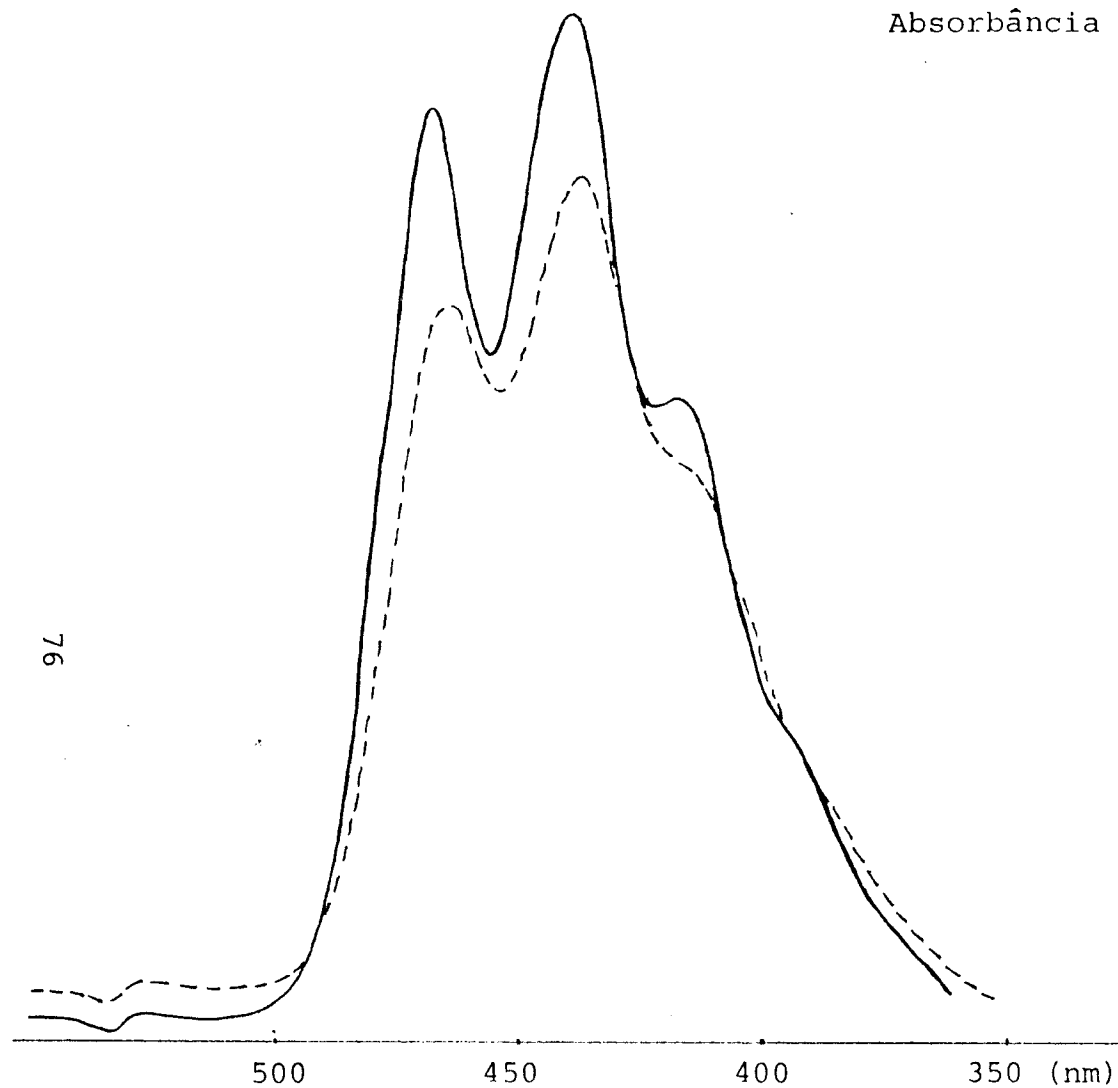


FIGURA 16. Espectros de absorção da luteína em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

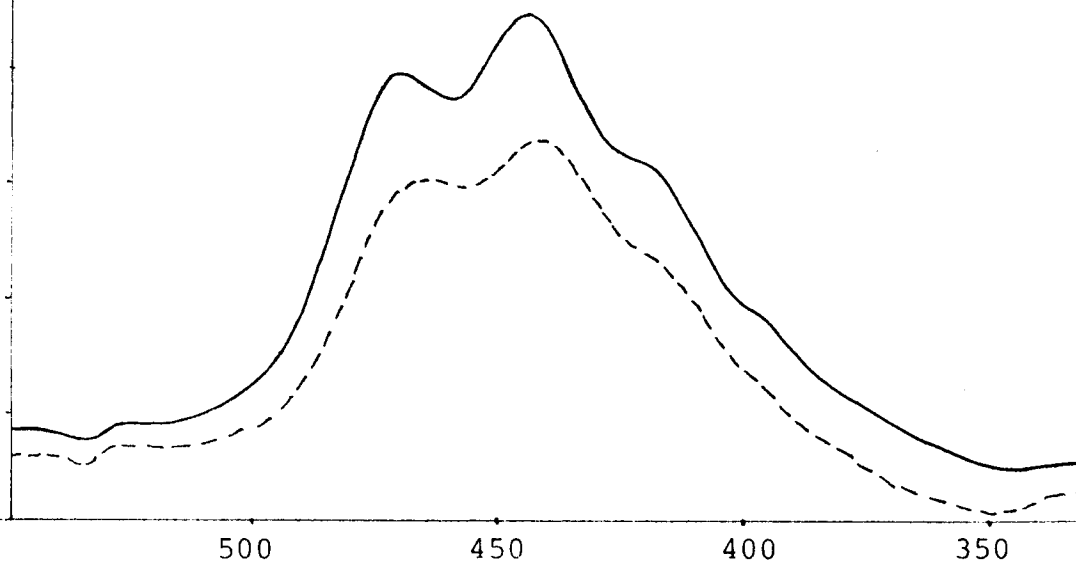


FIGURA 17. Espectros de absorção da zeaxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

máximos de absorção em comprimentos de onda 20nm, menores que o β -caroteno (Figura 18a) indicando a presença de um grupo 5,8-epóxido. Com adição de algumas gotas de HCl 0,1N em solução etanólica, mostrou efeito hipsocrômico de 20nm indicando possuir um outro grupo epóxido, na posição 5,6 (Figura 18b). Na reação de isomerização com adição de iodo na solução em éter de petróleo mostrou estar na forma cis, não apresentando deslocamento. O pigmento foi identificado como cis-luteoxantina (cis-5,6,5',8'-diepoxi-diidroxib-caroteno). A última fração 9c de cor amarela não apresentou deslocamento da mancha, do seu ponto de aplicação em camada delgada, portanto, possivelmente um triidroxilado, de espectro conforme a Figura 19, semelhante ao do α -caroteno foi confirmada como 3,3',4'-triidroxib-caroteno pela resposta positiva à metilação, dando um composto com Rf semelhante a um monoidroxilado.

Em outras amostras foi detectado um pigmento, de cor amarela em coluna, eluído após a α -criptoxantina e mancha laranja e Rf 0,58 em camada delgada, que se tornou azul quando exposto a vapores de HCl, confirmando a existência de um grupo epóxido, porém o seu espectro de absorção em solução etanólica não apresentou deslocamento após adição de algumas gotas de HCl 0,1N, eliminando a possibilidade de ser 5,6-epóxido. O espectro de absorção em éter de petróleo apresentou perfil semelhante ao α -caroteno com os máximos de absorção a comprimentos de onda aproximadamente 20nm mais baixos, revelando a posição 5,8 do grupo epóxido. O pigmento foi identificado tentativamente como 5,8-monoepoxib-criptoxantina (Figura 20).

A cis-luteína (Figura 21) foi separada em coluna de alumina, depois de α -criptoxantina e antes da luteína. Apresentou mancha laranja e Rf 0,15 em camada delgada e reação positiva à metilação. O espectro de absorção em éter de petróleo após adição

Absorbância

78

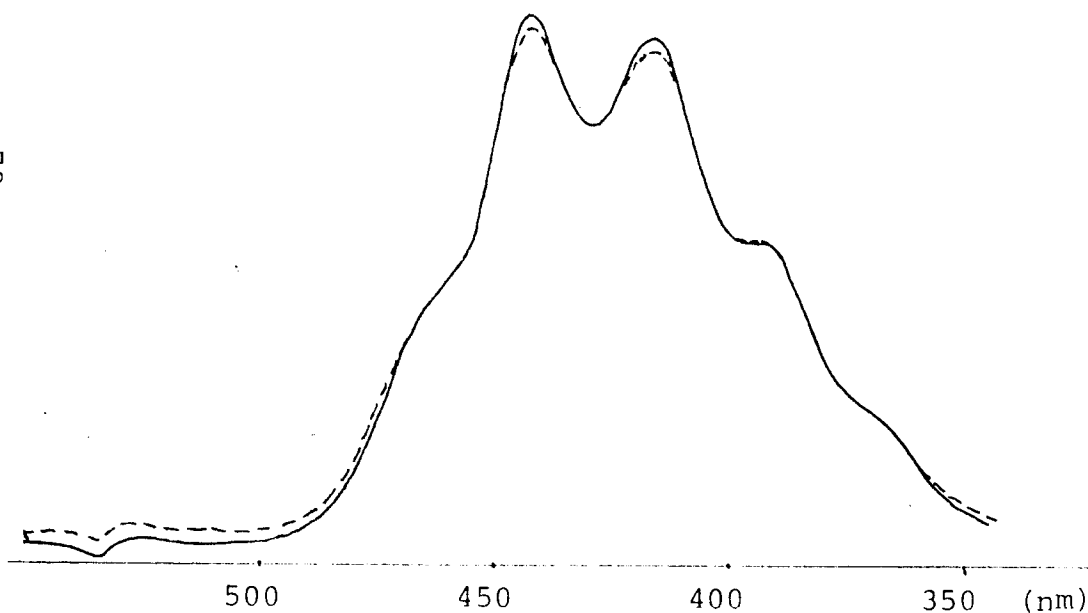


FIGURA 18a. Espectros de absorção da cis-luteoxantina (cis-5,6,5',8'-diepoxi-diidroxib-caroteno) em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

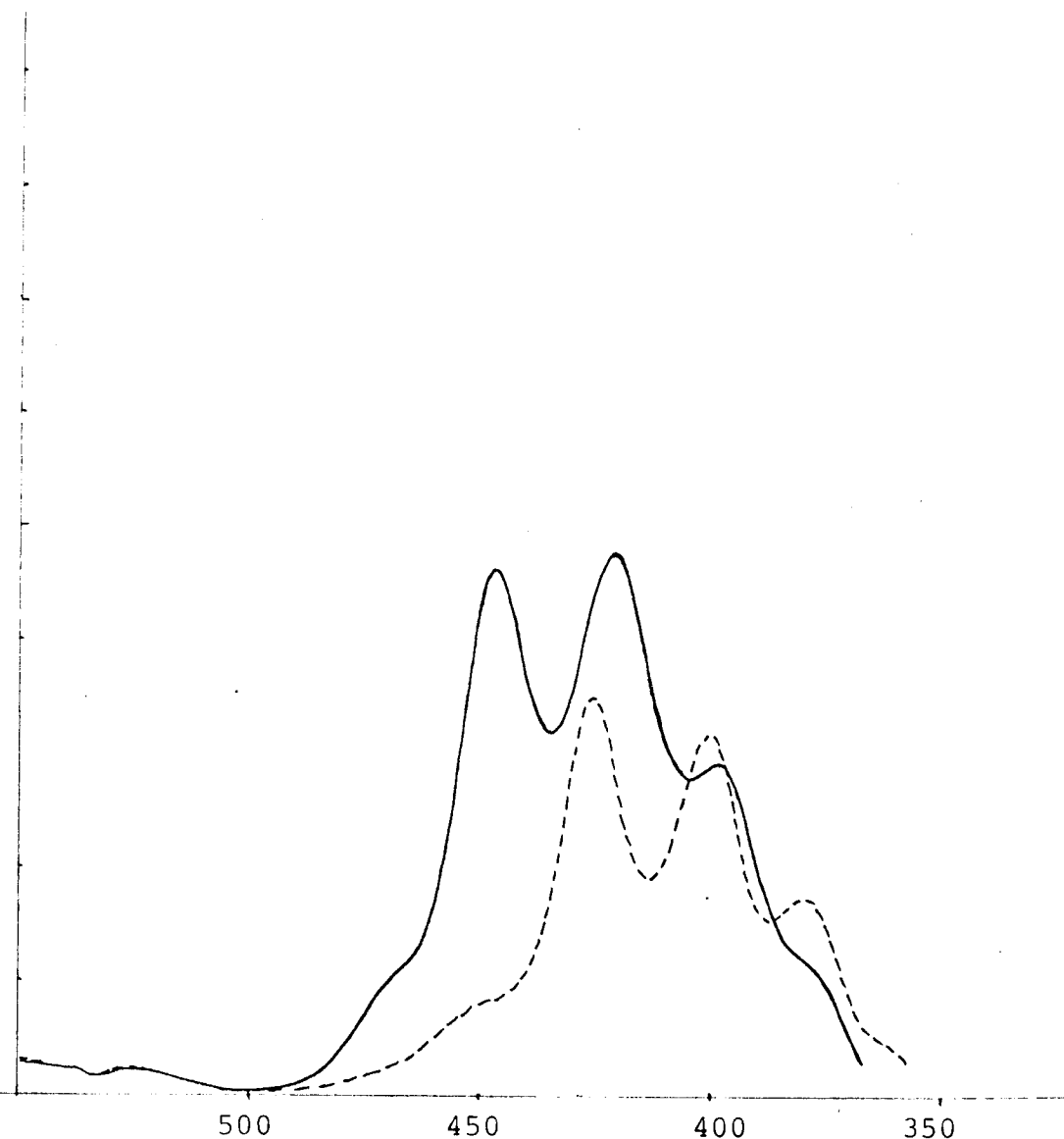


FIGURA 18b. Espectro de absorção da cis-luteoxantina (cis-5,6,5',8'-diepoxi-diidroxib-caroteno) em etanol 95% e de seus produtos após adição de gotas de HCl 0,1N.

Absorbância

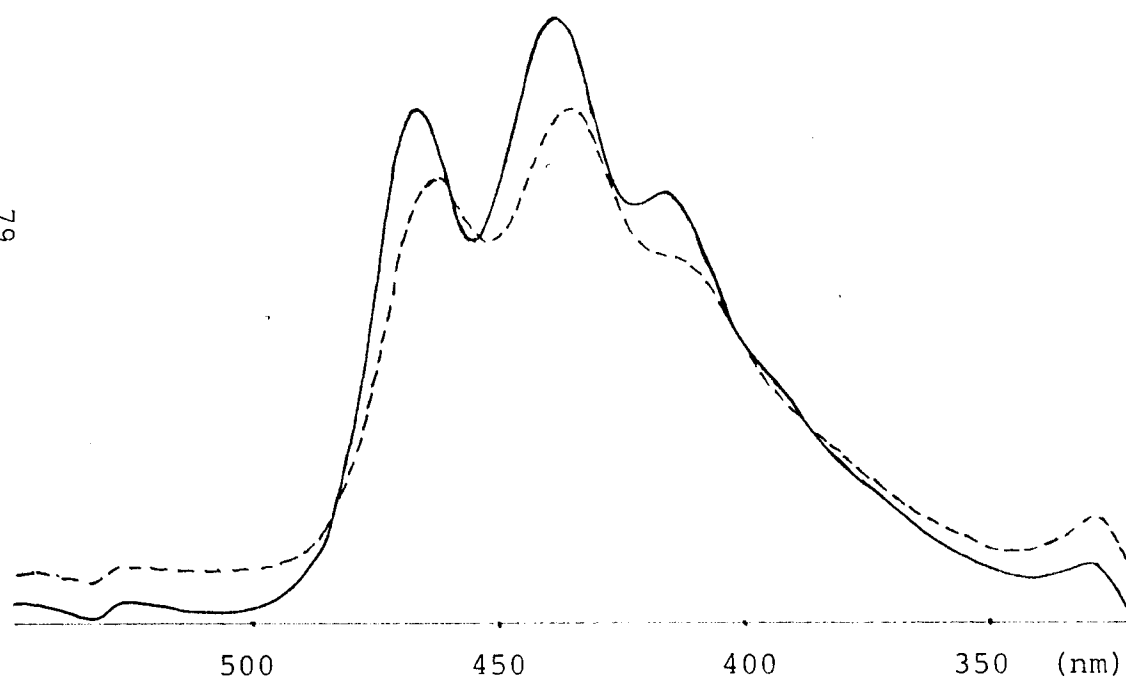


FIGURA 19. Espectros de absorção do 3,3',4'-triidroxio- α -caroteno (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

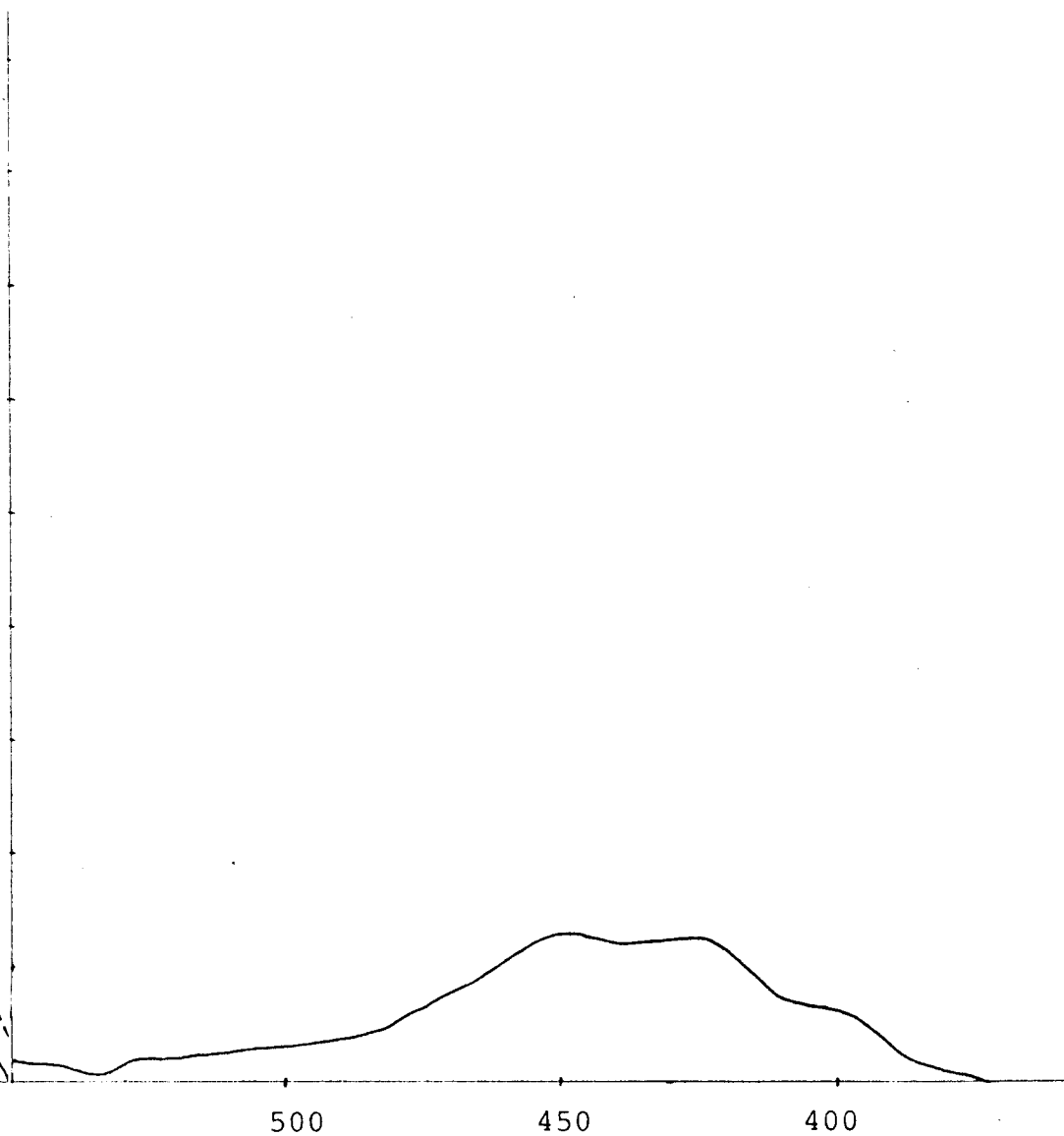


FIGURA 20. Espectro de absorção da 5,8-monoepoxio- α -criptoxantina em éter de petróleo.

de iodo mostrou efeito batocrômico de 5nm, refletindo a transformação da forma cis para trans.

Ainda em uma das amostras foi detectada um pigmento separado por recromatografia na coluna de alumina, eluída após a violaxantina, de cor laranja e sem deslocamento em camada delgada, revelando seu caráter tri ou poliidroxiado. A mancha respondeu negativamente à metilação, mudou para verde quando exposta a vapores de HCl e com adição de gotas de HCl 0,1N em solução etanólica deslocou hipsocromicamente 18nm revelando possuir um grupo 5,6-epoxi (Figura 22b). Este pigmento (Figura 22a) foi identificado tentativamente como neoxantina (5,6-monoepoxi-3,3',5'-triidroxi-6',7'-dideidro-5,6,5',6'-tetraidro- β -caroteno) por serem as suas características compatíveis com as descritas no trabalho, de confirmação de estrutura, de Cholnoky *et al.* (1969).

4.1.2. Composição quantitativa

A Tabela 21 mostra a composição quantitativa dos carotenóides de moranga, obtida de 5 amostras colhidas em épocas diferentes. O carotenóide mais abundante foi o β -caroteno em quantidade média de 16,6 μ g/g, correspondendo a 36,2% do total de carotenóides; seguido de luteína e violaxantina em quantidades de 13,4 e 8,2 μ g/g, equivalentes a 29,3 e 17,9%, respectivamente. Os teores de β -caroteno, luteína, violaxantina e zeaxantina, os carotenóides mais abundantes, variaram em 5 amostras coletadas em diferentes épocas entre 3,1 a 28,0; 7,2 a 25,3; 0 a 25,8 e 0 a 9,7 μ g/g, com coeficientes de variação de 62; 53; 130 e 204%, respectivamente.

Zeaxantina, α -criptoxantina e taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) foram encontradas em quantidades menores, com 2,4, 1,1 e 1,0 μ g/g correspondendo a 5,2, 2,4 e 2,2%, respectivamente. Os demais carotenóides foram encontrados em quantidades inferiores a 1,0 μ g/g.

Absorbância

81

500

450

400

350

(nm)

500

450

400

FIGURA 21. Espectros de absorção da *cis*-luteína em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 22a. Espectro de absorção da neoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

TABELA 21. Composição quantitativa dos carotenóides da moranga *Cucurbita maxima*.

Carotenóide/Valor de vitamina A	Concentração ($\mu\text{g/g}$)		
	Faixa	Média	D.P.
α -caroteno	n.d.- 0,2	0,1	0,3
β -caroteno	3,1-28,0	16,6	10,3
<u>cis</u> - ζ -caroteno	n.d.- 0,6	0,3	0,3
Mutatocromo	n.d.- 0,4	0,1	0,4
Pigmento A não identificado ¹	tr- 0,8	0,4	0,3
Pigmento B não identificado ¹	n.d.- 3,8	0,8	1,7
α -criptoxantina	n.d.- 3,5	1,1	1,6
β -criptoxantina	n.d.- 0,8	0,3	0,4
5,8-monoepoxi- α -criptoxantina	n.d.- 0,1	tr	-
<u>cis</u> -luteína	n.d.- 9,7	3,2	4,5
Luteína	7,2-25,3	10,2	7,2
Zeaxantina	n.d.- 9,7	2,4	4,9
Taraxantina	n.d.- 3,6	1,0	1,6
Violaxantina	n.d.-25,8	8,2	10,6
<u>cis</u> -luteoxantina	n.d.- 0,9	0,2	0,4
Neoxantina	n.d.- 4,2	0,8	1,9
3,3',4'-triidroxi- α -caroteno	n.d.- 1,0	0,3	0,4
Total	13,7-76,4	46,0	26,9
Valor de vitamina A (UI/100g)	517-4775	2875	1801

Resultado de 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Calculado com base na absortividade do β -caroteno.

tr = traços.

n.d. = não detectado.

D.P. = desvio padrão da amostra.

As determinações ao longo do período de coleta das amostras mostraram que existe uma moderada variabilidade qualitativa dos carotenóides na moranga e uma grande variabilidade na quantidade em que estavam presentes, como mostram as faixas e desvios padrões na Tabela 21. Isto se deve provavelmente à ampla faixa de estágio de maturação em que o fruto pode ser colhido e ao longo tempo de armazenamento pós colheita em que pode ser mantido, durante os quais as atividades de biossíntese ainda estão em vigor.

Os valores observados de carotenos totais (carotenóides totais menos xantofilas), de 18,3µg/g, da moranga deste trabalho, são compatíveis aos encontrados na literatura (Holmes e Spelman, 1946 e Holmes *et al.*, 1948), para os frutos da *C. maxima* da variedade Blue Hubbard, entre 0,74 e 3,50mg/100g (7,4 a 35,0µg/g), porém menores que os das variedades Delicious com valor de 3,90mg/100g (39,0µg/g) e Buttercup com valores entre 3,0 a 4,6mg/100g (30 a 46µg/g).

Admite-se que a biodegradação dos carotenóides ocorre nos tecidos vegetais senescentes. Assim, a formação das estruturas cis é considerada etapa degradativa, embora existam alguns isômeros cis que ocorrem naturalmente, como o cis-fitoeno e os pigmentos poli cis do tomate (Goodwin, 1954). Na moranga "in natura" somente o cis- ζ -caroteno e a cis-luteoxantina (cis-5,6,5',8'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) foram encontrados e em quantidades abaixo de 0,9µg/g.

Um outro caminho para a degradação dos carotenóides é a oxidação. Assume-se que a etapa inicial na oxidação dos carotenóides é constituída de formação de epóxidos. Muitas frutas, incluindo laranja, abacaxi, pêssego e mamão e também tomate contêm quantidades significativas de carotenóides epóxidos, que podem ser produtos iniciais de biodegradação oxidativa (Ben-Aziz *et al.*, 1973 e Godoy, 1985). Na moranga estudada, os carotenóides mutatocromo,

5,8-monoepoxi- α -criptoxantina, taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) e 5,6-monoepoxi-3,3',5'-triidroxio- α -caroteno foram detectados, algumas vezes em quantidades de até 4,2 μ g/g.

4.1.3. Mudanças nos carotenóides com o preparo doméstico

Considerando que a moranga geralmente é consumida como refogado ou doce, normalmente com a polpa removida da casca, foi feita uma tentativa de analisar o efeito destas práticas culinárias na composição de carotenóides.

4.1.3.1. Na refogada

A Tabela 22 mostra os resultados de três preparações de amostras pareadas de moranga refogada, apresentadas individualmente devido à variabilidade inerente das amostras "in natura". Por causa da complexidade na composição dos carotenóides esperava-se que as mudanças não fossem fáceis de acompanhar.

A avaliação de perdas em termos dos carotenóides totais foi considerada inadequada, uma vez que tanto os constituintes, como os produtos de degradação são considerados na soma. Somente a avaliação de perdas pela identificação e quantificação dos carotenóides individualmente, pode levar a uma interpretação correta. Neste caso, deve-se considerar não somente as perdas por degradação para produtos incolores, mas também para os produtos intermediários, muitas vezes, ainda apresentando características de carotenóides.

O teor de β -caroteno sofreu uma redução, na refogada, de 6,1 e 19,4% em duas amostras, enquanto na terceira foi encontrado um valor discretamente maior, porém dentro da variação habitual do método. De qualquer modo, na última amostra, não deve ter ocorrido alteração significativa.

TABELA 22. Mudança na composição dos carotenóides da moranga *C.maxíma* com o preparo doméstico².

Carotenóide/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)					
	1		2		3	
	"In natura"	Refogada	Doce	"In natura"	Refogada	Doce
α-caroteno	-	-	-	-	0,1	-
β-caroteno	16,5	15,5	11,4	3,1	10,3	3,5
cis-ζ-caroteno	-	-	-	0,1	0,5	-
Mutacromo	-	0,2	-	-	-	-
Pigmento A não identificado ¹	0,3	0,3	-	0,5	0,5	-
Pigmento B não identificado ¹	tr	-	-	-	tr	0,4
α-criptoxantina	3,5	2,2	-	tr	0,5	-
β-criptoxantina	0,1	0,4	14,1	-	-	-
Luteína	15,1	12,4	7,2	3,5	tr	3,3
Taraxantina	-	0,4	-	0,1	-	-
Zeaxantina	tr	tr	-	tr	9,7	-
Violaxantina	tr	tr	-	0,2	5,2	-
Pigmento C não identificado ¹	-	0,7	-	-	-	-
Pigmento D não identificado ¹	-	-	-	-	-	-
Pigmento E não identificado ¹	-	-	-	-	-	-
cis-luteína	-	-	-	6,1	9,7	1,3
Flavoxantina	-	0,1	tr	-	-	tr
cis-taraxantina	-	0,4	-	-	tr	-
Pigmento F não identificado ¹	-	-	-	-	-	-
cis-luteoxantina	tr	-	-	-	1,9	-
Total	35,5	32,6	32,7	13,6	36,0	8,1
Valor de vitamina A (UI/100g)	3049	2771	1924	513	1720	575

Determinação em 3 amostras pareadas.

¹Calculado com base na absortividade do β-caroteno.

²Para fins comparativos, os valores nas amostras do refogado e do doce foram calculados em peso fresco.

- = não detectado.

tr = traços.

Em uma amostra, a luteína foi reduzida de 15,1 para 12,4 µg/g (17,9% de redução). Este tipo de comportamento não ocorreu nas outras duas amostras, nas quais a fração de luteína estava principalmente na forma cis. A cis-luteína foi reduzida de 6,1 e 9,7 µg/g para 3,8 e 8,3 µg/g, correspondendo às perdas de 37,7 e 14,4%, respectivamente. Portanto, de modo geral, a fração de luteína mostrou-se mais suscetível à degradação que a do β-caroteno.

A α-criptoxantina, presente em teor quantificável na amostra 1, reduziu-se a 28,6% com o tratamento. A mesma tendência foi observada com o cis-ζ-caroteno.

Nas amostras refogadas a zeaxantina e a violaxantina, quando presentes na "in natura" foram reduzidas a teores não quantificáveis, sugerindo a suscetibilidade destes pigmentos ao calor.

Ao contrário, em duas amostras foram encontrados valores mais altos da β-criptoxantina, em quantidade de traços na amostra "in natura", aumentada para 0,4 e 2,1 µg/g no refogado, levando a pensar na formação de monoidroxilado a partir dos carotenóides presentes originalmente.

De modo geral houve aparecimento ou aumento de carotenóides epóxidos: mutatocromo (5,8-monoepoxi-β-caroteno), taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína), cis-taraxantina e flavoxantina (5,8-monoepoxi-luteína), com o tratamento. A taraxantina encontrada até 0,1 µg/g em duas amostras "in natura", nas refogadas estava presente, em ambas, na quantidade de 0,4 µg/g. A flavoxantina (5,8-monoepoxi-luteína) ausente na amostra "in natura", exibiu uma faixa amarela na coluna, mancha de mesma cor e Rf 0,05 em camada delgada. Quando exposta a vapores de HCl mudou de cor para azul, revelando ser epóxido. O fato de seu espectro de absorção (Figura 23), em éter de petróleo estar deslocado de cerca de 20 nm em rela

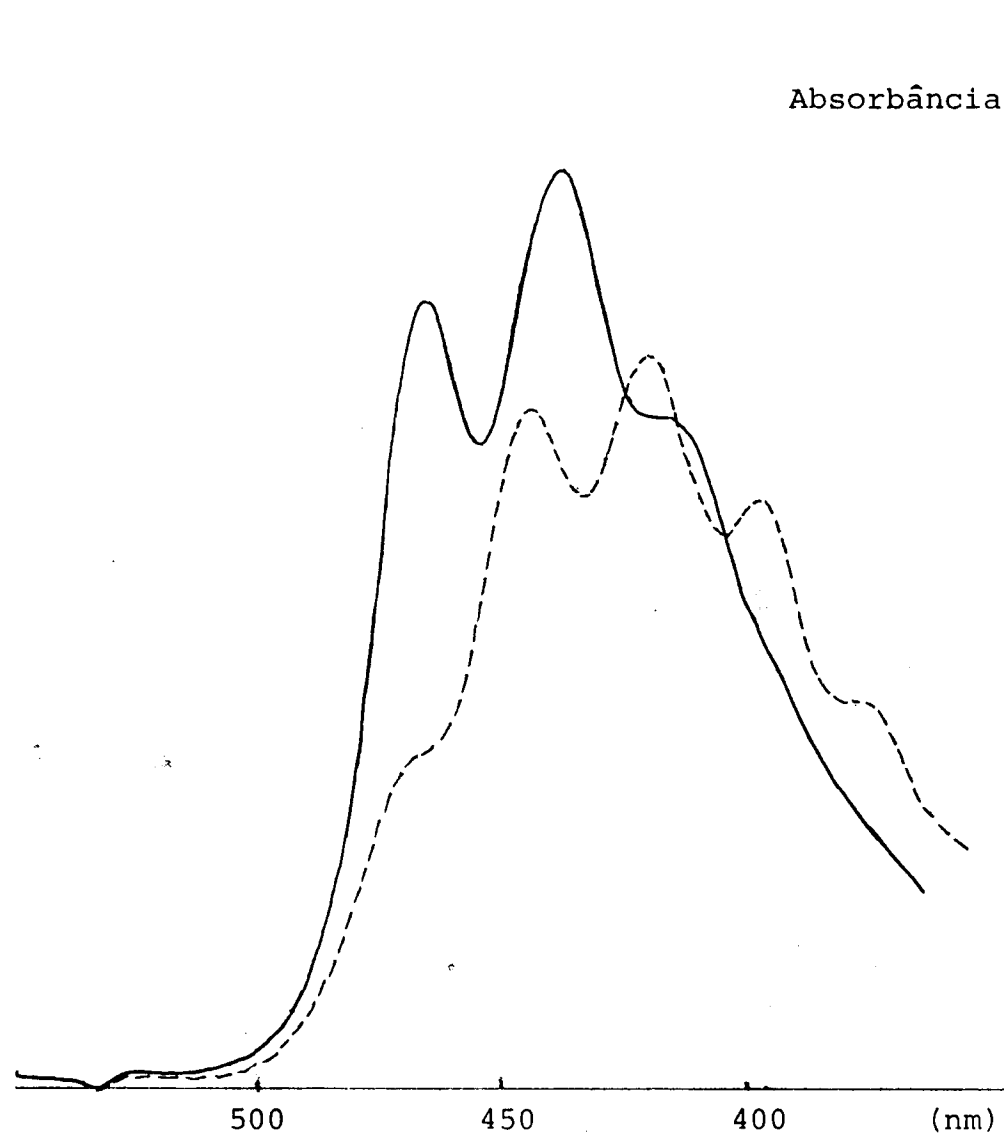


FIGURA 22b. Espectro de absorção da neoxantina em etanol 95% (—) e dos seus produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).

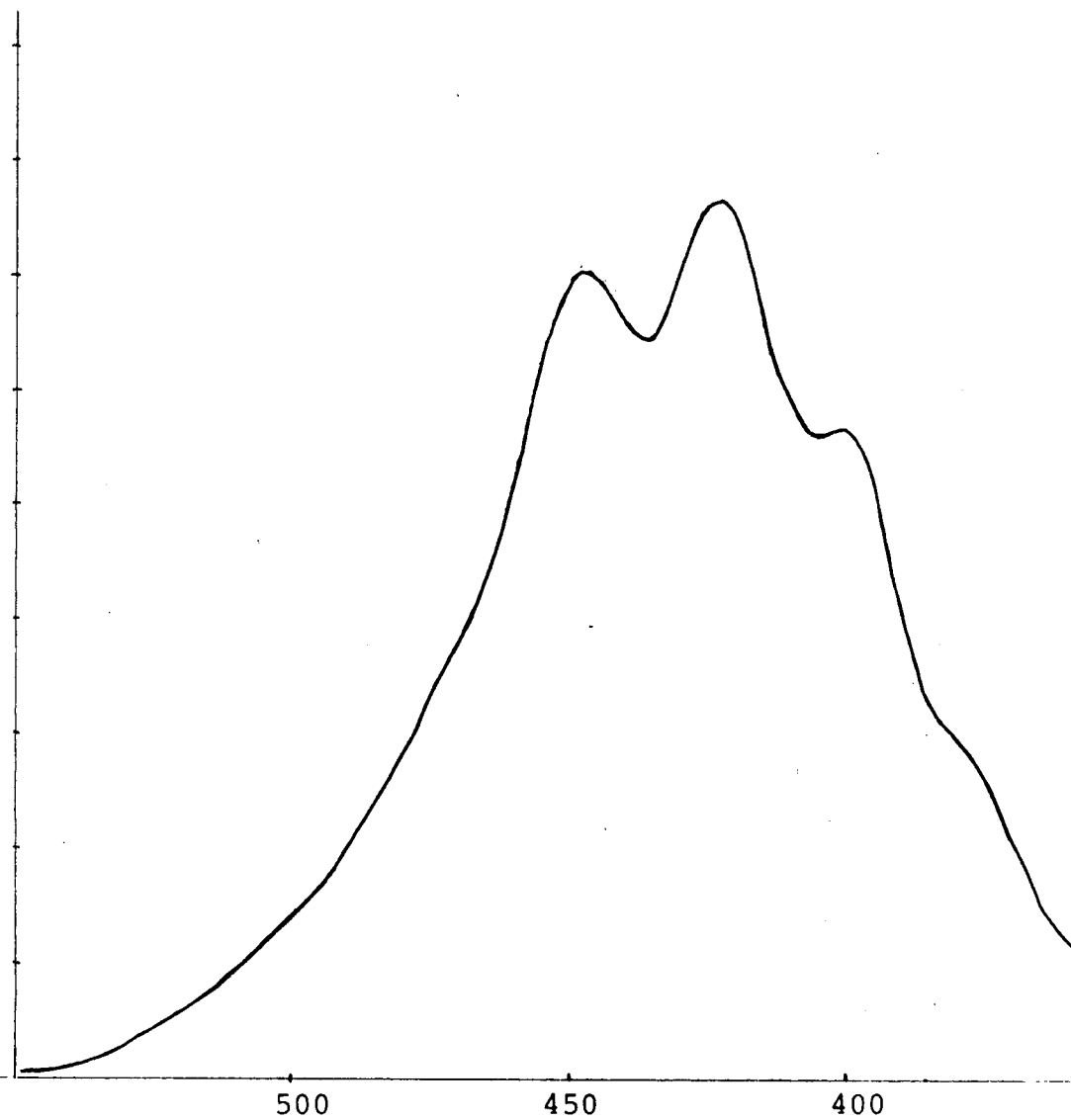


FIGURA 23. Espectro de absorção de flavoxantina (5,8-epoxi-luteína) em éter de petróleo.

ção ao de luteína e o não deslocamento nos máximos do espectro de absorção em etanol 95% após adição de HCl 0,1N, confirmou possuir 1 grupo 5,8-epóxido. El-Tinay e Chichester (1970) estudando oxidação do β -caroteno em tolueno a várias temperaturas, observaram que o oxigênio inicialmente se introduz nas duplas ligações terminais, 5,6 e 5',6' e também podia formar os 5,8-monoepóxidos e os 5,6,5',8' - e 5,8,5',8'-diepóxidos.

Quatro outros pigmentos não identificados, C, D, E e F, detectados em quantidades pequenas (Tabela 22) nas amostras re_fogadas, cujos espectros de absorção estão ilustrados nas Figuras 24, 25, 26 e 27 apresentaram Rfs 0,88; 0,36; 0,36 e 0,07, respectivamente, sugerindo ser o primeiro um hidrocarboneto, os dois seguintes monoidroxilados e o último diidroxilado. Com exceção da reação negativa a epóxido, quando expostos a vapores de HCl, as quantidades em que estavam presentes não foram suficientes para realizar as demais reações de identificação.

O efeito de hidroxilação já foi relatado por Lee *et al.* (1984) que estudando composição de carotenóides em pedaços de abóbora americana enlatada notaram um aumento significativo de carotenóides mono e poliidroxilados durante o processamento térmico, sem contudo identificá-los e achar explicação para a sua formação. Também Godoy (1985), que estudou um sistema modelo constituído de β -caroteno hidrossolúvel comercial, submetendo-o a cozimento, detectou isocriptoxantina (Rf 0,48), um diidroxilado (Rf 0,12) e traços de epóxidos de β -caroteno. A isocriptoxantina difere da criptoxantina apenas pela posição 4 do grupo hidroxilo no lugar de 3, no último. O aumento constatado na fração de β -criptoxantina pode ser parte devido à formação de isocriptoxantina e merece ser investigado com mais detalhes.

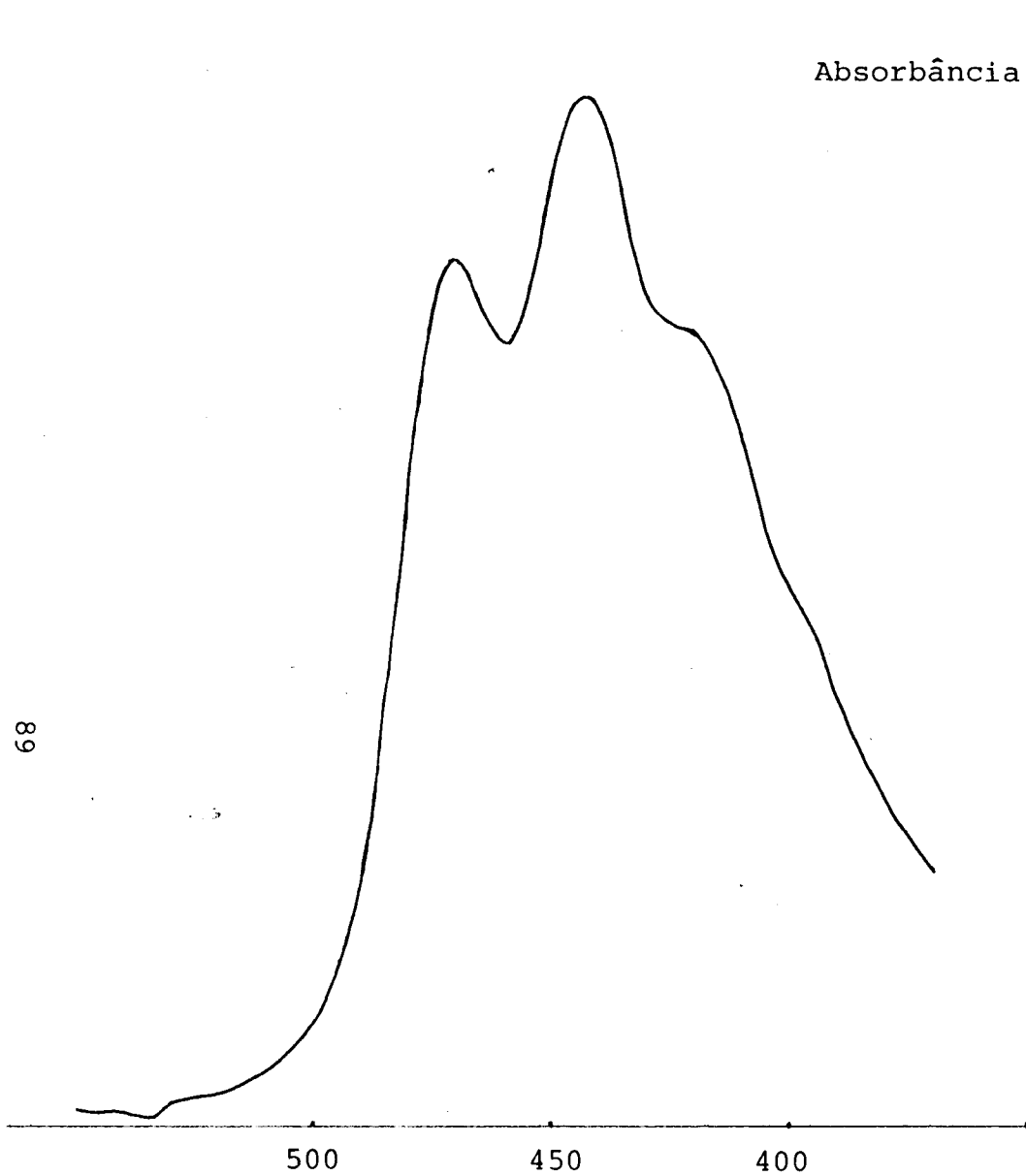


FIGURA 24. Espectro de absorção do pigmento C em éter de petróleo.

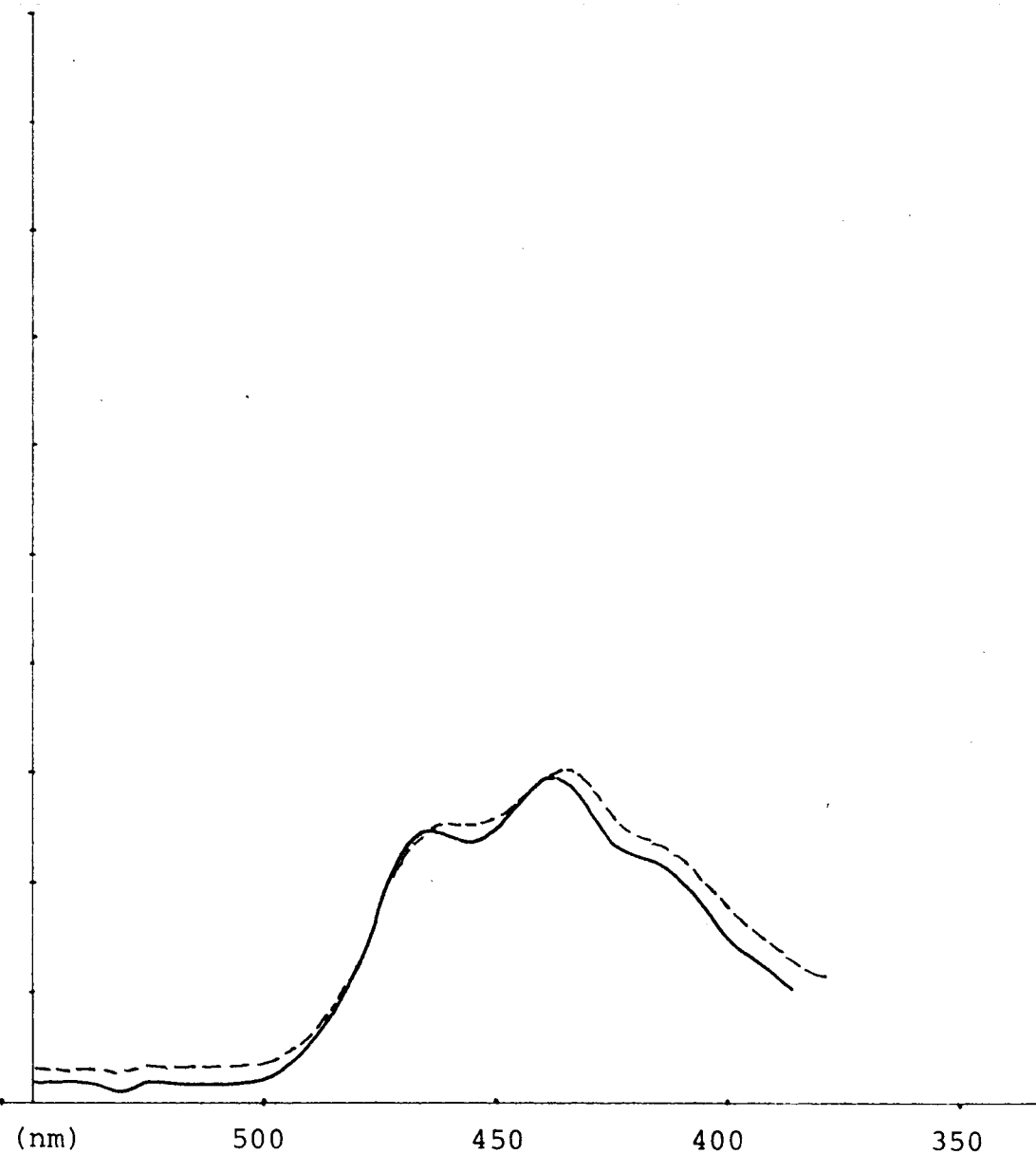


FIGURA 25. Espectro de absorção em éter de petróleo do pigmento D (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

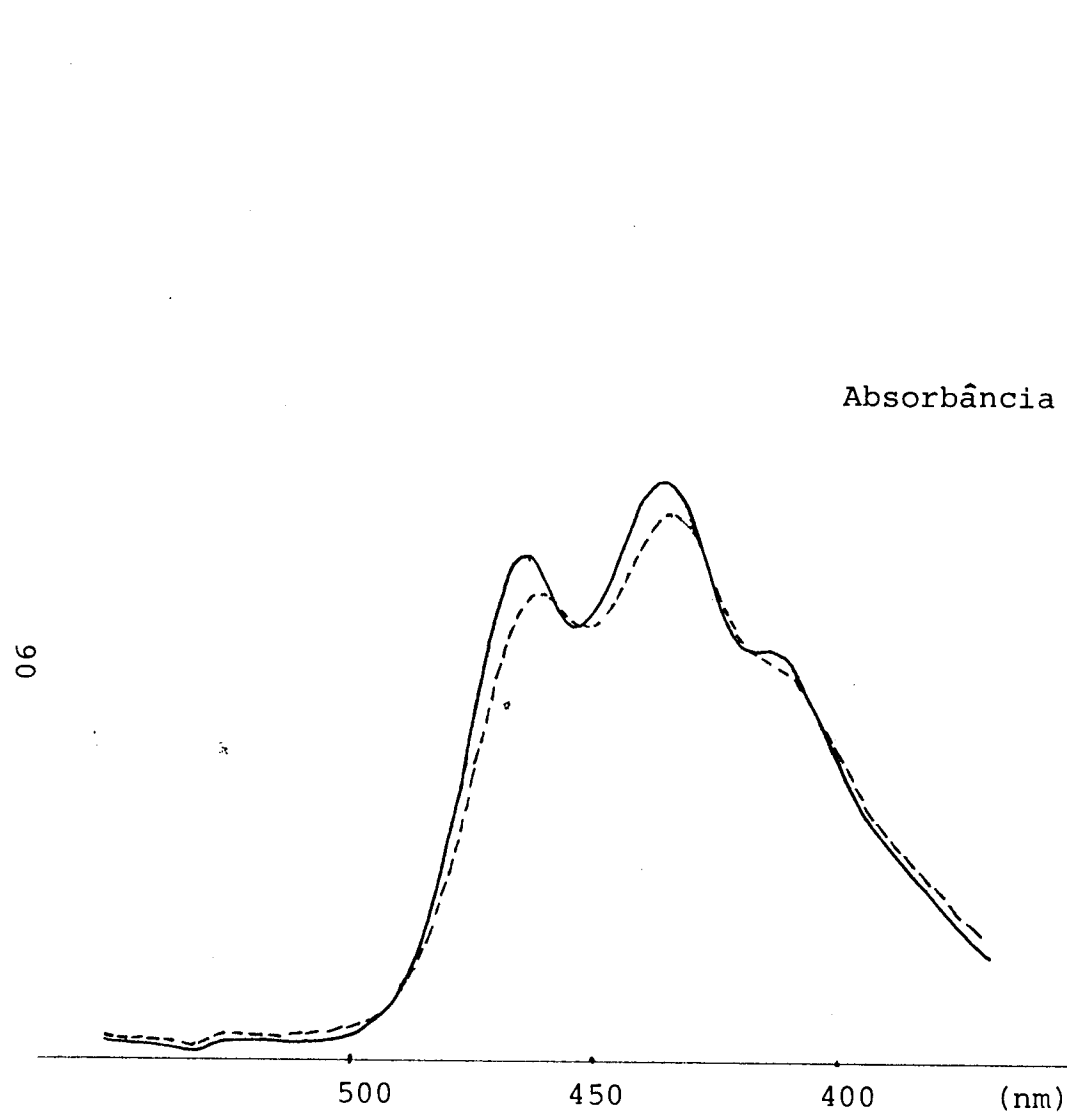


FIGURA 26. Espectros de absorção em éter de petróleo do pigmento E (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

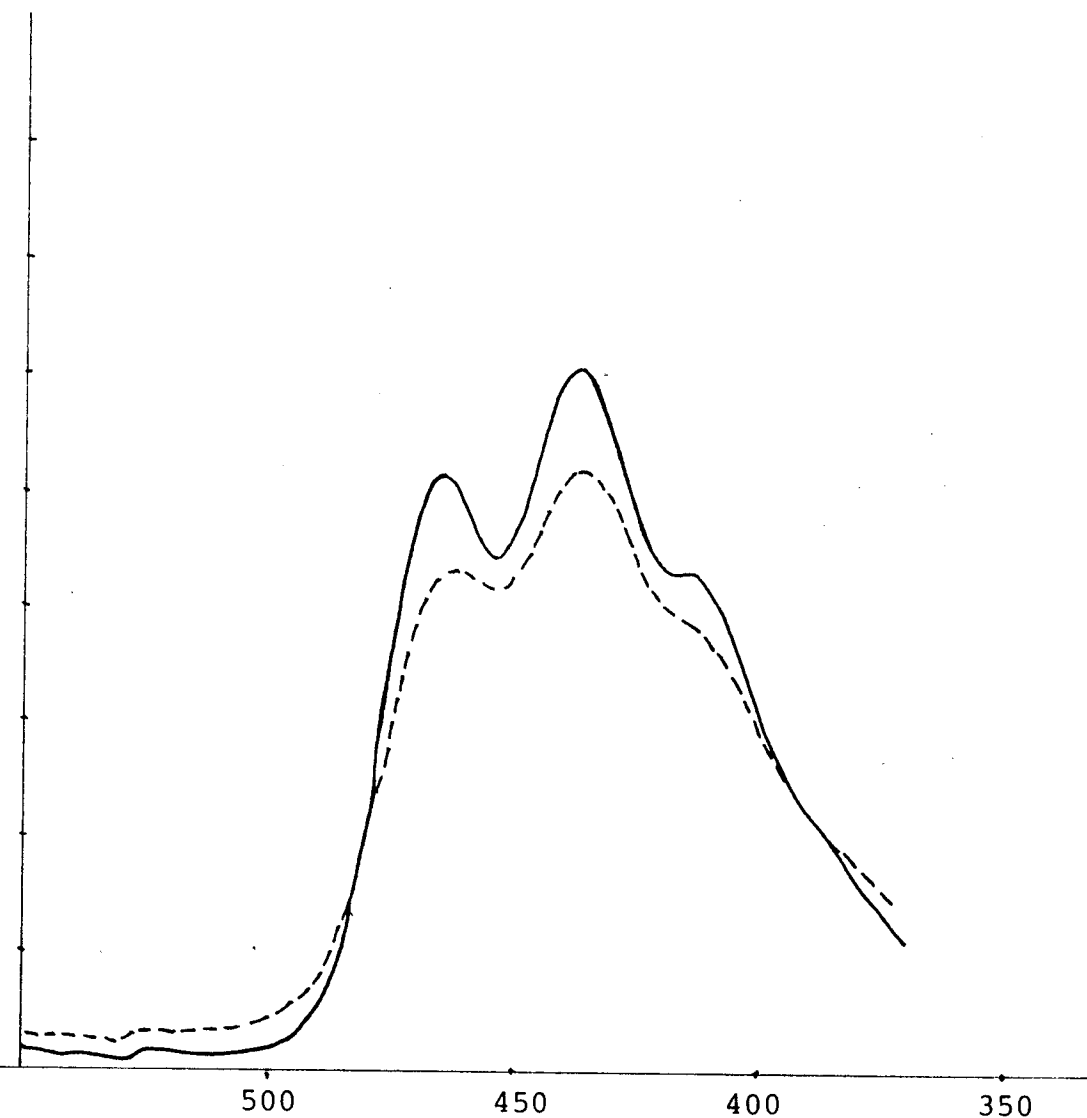


FIGURA 27. Espectros de absorção em éter de petróleo do pigmento F (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

4.1.3.2. Doce caseiro

A Tabela 22 mostra os resultados individuais de amostras pareadas, de três preparações de doce em massa caseiro.

O β -caroteno sofreu reduções grandes e variáveis de 30,9; 41,9 e 66,0%, conforme mostra a Tabela 22.

O cis- ζ -caroteno e pigmentos A e B detectados em pequenas quantidades em algumas amostras "in natura" não foram encontrados no doce.

A luteína foi reduzida em duas amostras, de 15,1 e 3,5 μ g/g para 7,2 μ g/g e quantidades não quantificável, respectivamente. Na terceira amostra, no entanto, passou de uma quantidade em traços, para 3,3 μ g/g. Nesta amostra, porém, cis-luteína estava presente em quantidade considerável (9,7 μ g/g). Pode-se portanto pensar em alguma relação entre os dois isômeros. A cis-luteína presente em duas amostras, apresentou uma redução drástica, de 86,9 e 86,6% com o tratamento.

Foi observado também, como aconteceu no refogado, o desaparecimento de zeaxantina e violaxantina.

Do mesmo modo como ocorreu no refogado, um carotenóide não identificado (pigmento C) foi encontrado, nas amostras de doce, em quantidades maiores que naquelas "in natura". A taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) também apresentou esta tendência. Cis-taraxantina (Figura 28), flavoxantina (Figura 23), ausentes nas amostras "in natura", foram detectadas em quantidades pequenas. Portanto, como ocorre no refogado, a hidroxilação, a epoxidação e a isomerização também ocorreram no doce caseiro.

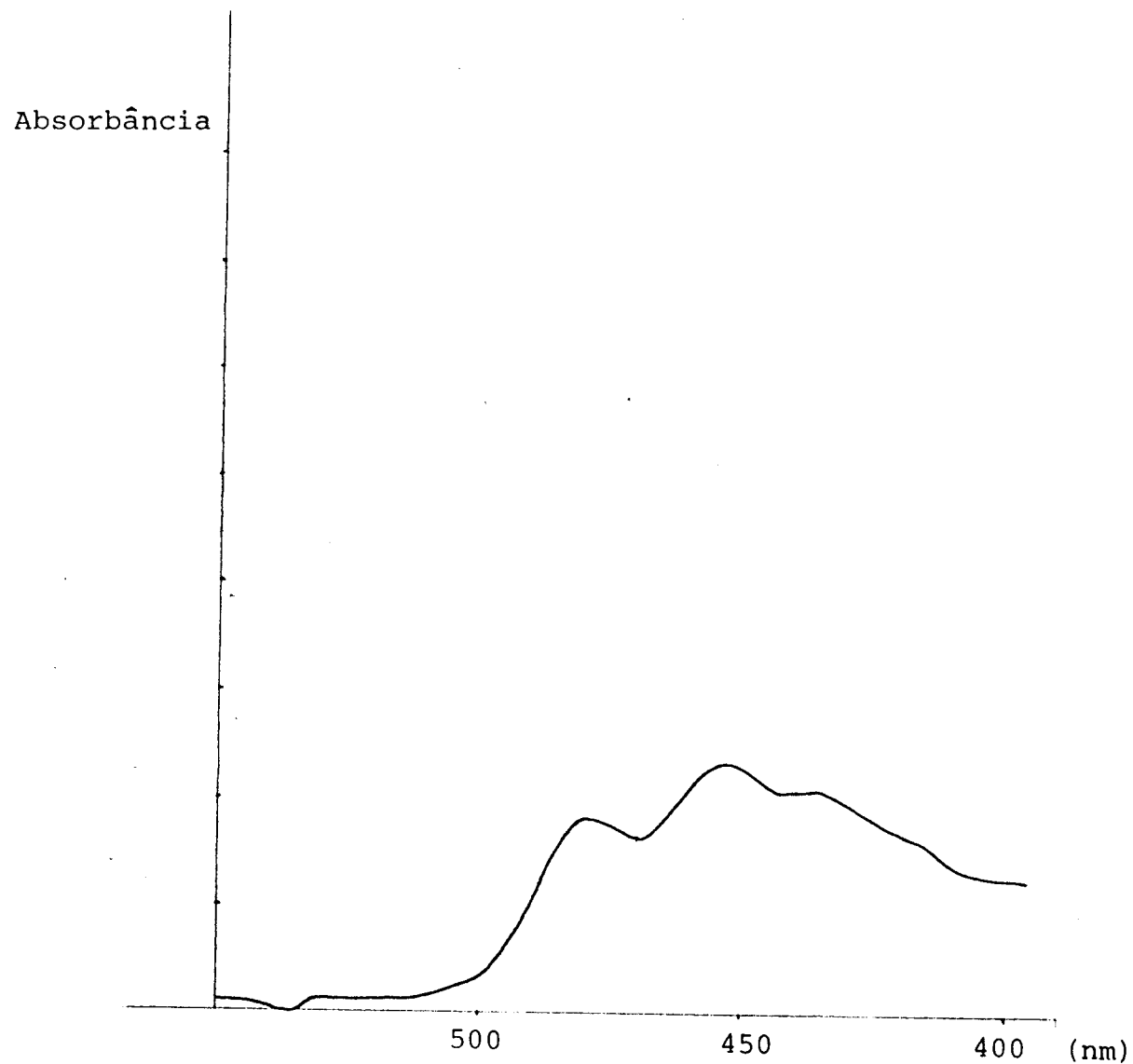


FIGURA 28. Espectro de absorção da cis-taraxantina (cis-5,6-monoepoxi-luteína) em éter de petróleo.

4.2. Carotenóides de Abóbora C.moschata Cultivar Menina Verde

Considerando que a abóbora Menina Verde é consumida em dois estádios distintos de maturação, a caracterização dos carotenóides foi conduzida em amostras imaturas e maduras.

4.2.1. Composição qualitativa

4.2.1.1. Estádio imaturo

Dezesseis carotenóides foram detectados no fruto inteiro da abobrinha Menina Verde, num total de 5 amostras coletadas em épocas diferentes. A Tabela 23 resume as características dos carotenóides, a Figura 29 esquematiza a separação de uma das determinações e a Figura 30 ilustra as estruturas dos pigmentos identificados.

Dos carotenóides separados, 10 foram idênticos aos da moranga, identificados do mesmo modo descrito no item 4.1.1.1 como α -caroteno, β -caroteno, mutatocromo, α -criptoxantina, luteína, cis-luteína, violaxantina, cis-luteoxantina, taraxantina e neoxantina.

Os pigmentos A₁ e A₂ não identificados, eluídos entre o mutatocromo e a α -criptoxantina, apresentaram características semelhantes entre si, porém diferindo ligeiramente no R_f, de 0,84 e 0,80, respectivamente. Ambos foram semelhantes ao pigmento A não identificado da moranga.

Cis- β -caroteno (Figura 31) foi eluído após o β -caroteno e apresentou reações idênticas, exceto no resultado da fotoisomerização catalisada por iodo e no espectro de absorção deslocado para comprimentos de onda 2nm menores em relação ao do β -caroteno.

TABELA 23. Propriedades dos carotenóides da abóbora *C.moschata* cultivar Menina Verde, imatura.

Fração ¹	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo			Rf em camada delgada de sí- lica gel	Reações químicas
1	α -caroteno "	469	441	420	0,97	trans+
2	β -caroteno	471	445	(424)	0,98	trans+
3	<u>cis</u> - β -caroteno	469	443	(425)		cis+
	mutatocromo ²	447	424		0,93	trans+
	Pigmento A ₁ não identificado ²		443		0,84	trans+, boridreto-
	Pigmento A ₂ não identificado ²		442		0,80	trans+, boridreto-
4a	α -criptoxantina	468	442	422	0,50	trans+, metilação+
	5,6-monoepoxi- α -criptoxantina ²	464	439	418	0,50	trans+, metilação+, epóxido+ com deslocamento de 18nm com adição de HCl 0,1N
	Taraxantina ²	465	436	415	0,15	trans+, metilação+, epóxido+ com deslocamento de 19nm com adição de HCl 0,1N
4b, 5	Luteína	469	441	418	0,15	trans+, metilação+
6	<u>cis</u> -luteína	462	436	417	0,10	cis+, metilação+
	<u>cis</u> -violaxantina ²	462	437	410	0,05	cis+, epóxido+ com deslocamento de 37nm com adição de HCl 0,1N
4c	Violaxantina	468	438	415	0,02	trans+, epóxido+ com deslocamento de 40nm com adição de HCl 0,1N
	<u>cis</u> -anteraxantina ²	462	434	412	0,02	cis+, epóxido+ com deslocamento de 15nm com adição de HCl 0,1N
	<u>cis</u> -luteoxantina ²	441	418	397	0,02	cis+, epóxido+ com deslocamento de 20nm com adição de HCl 0,1N
	Neoxantina ²	462	434	412	0,00	trans+, epóxido+ com deslocamento de 17nm com adição de HCl 0,1N

Resultado de 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Correspondem às frações de 1 das determinações, ilustrada na Figura 29.

²Separadas em outras determinações, não ilustradas na Figura 29.

Parênteses significam ombro no lugar de pico.

Quando não especificado, o carotenóide está na forma trans.

Fase estacionária : MgO - Hyflosupercel 1:2
 Fase móvel : gradiente de éter etílico ou acetona em éter de petróleo

Fase estacionária : Alumina
 Fase móvel : gradiente de acetona em éter de petróleo.

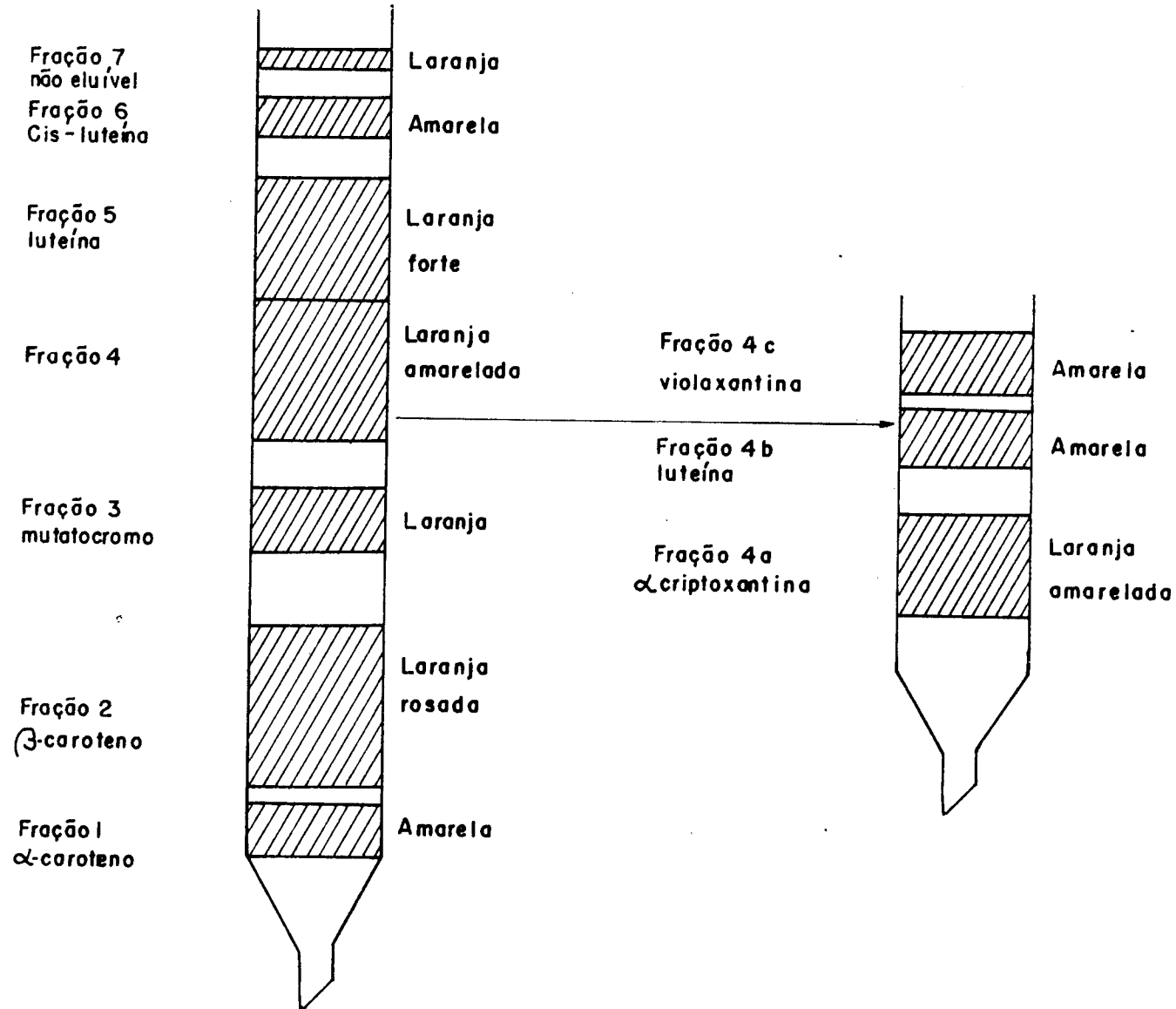


FIGURA 29. Separação dos carotenóides da *C.moschata* cultivar Menina Verde, imatura.

α -caroteno	estruturas (I)
β -caroteno	" (II)
mutato cromo	" (III)
α -criptoxantina	" (VI)
luteína	" (VIII)
taraxantina	" (IX)
violaxantina	" (XI)
luteoxantina	" (XII)
neoxantina	" (XIV) DA FIGURA 4.

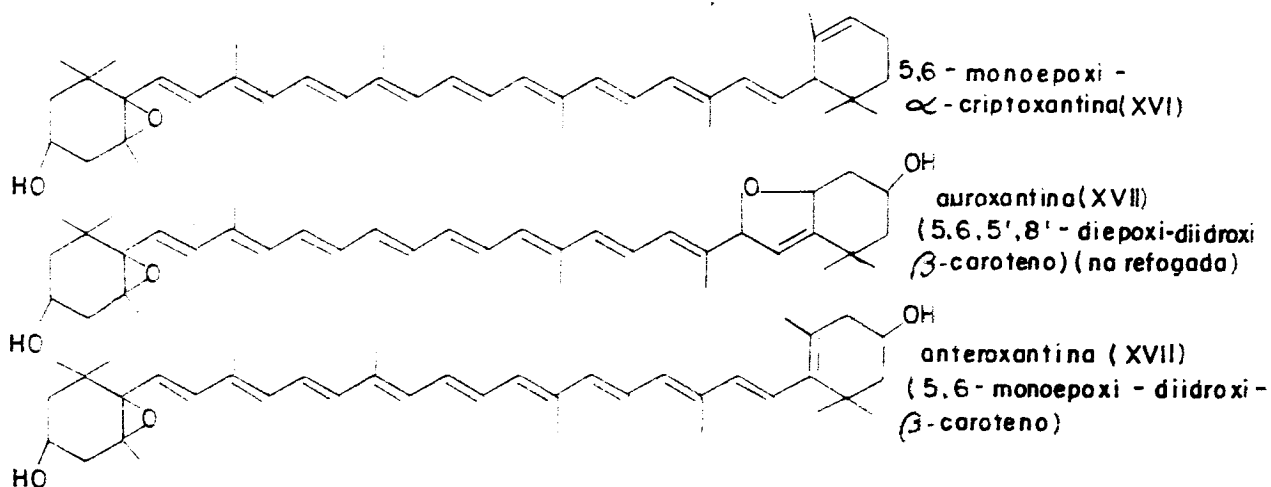


FIGURA 30. Estruturas trans dos carotenóides identificados na abóbora *C.moschata* cultivar Menina Verde, imatura.

A ordem de eluição e as características sugeriram ser neo- β -caroteno U, um isômero mono-cis (Polgár e Zechmeister, 1942).

A 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina apresentou faixa de cor amarela clara na coluna de MgO:Hyflosupercel, entre as frações de α -criptoxantina e a taraxantina, mancha laranja e Rf 0,50 na camada delgada. Mostrou reação positiva à metilação e mudança da cor da mancha para azul, quando exposta a vapores de HCl. Com adição de gotas de HCl 0,1N à solução etanólica apresentou deslocamento hipsocrômico de 20nm. A Figura 32a ilustra o seu espectro característico de absorção em éter de petróleo e a Figura 32b, antes e após reação com HCl 0,1N em etanol 95%.

Em uma das amostras, foi detectada cis-violaxantina, uma fração de cor amarela da coluna de alumina, entre a luteína e a taraxantina, de reações idênticas à da violaxantina, porém apresentando o espectro de absorção após adição de iodo, com efeito batocrômico (Figuras 33a e b).

A cis-anteraxantina (cis-5,6-monoepoxi-diidroxib-caroteno) apresentou espectro de absorção em éter de petróleo conforme a Figura 34a. Após reação de isomerização com iodo apresentou efeito batocrômico indicando possuir a conformação cis. Na coluna de MgO:Hyflosupercel apresentou faixa de cor amarela, mancha de mesma cor e Rf 0,02 em camada delgada. Quando exposto aos vapores de HCl, houve mudança da cor de mancha para azul, revelando possuir grupo epóxido. Com adição de gotas de HCl 0,1N à solução etanólica apresentou efeito hipsocrômico de 15nm (Figura 34b).

4.2.1.2. Estádio maduro

Dezesseis carotenóides foram separados em 5 amostras de abóbora Menina Verde, coletadas em épocas diferentes. A Tabela

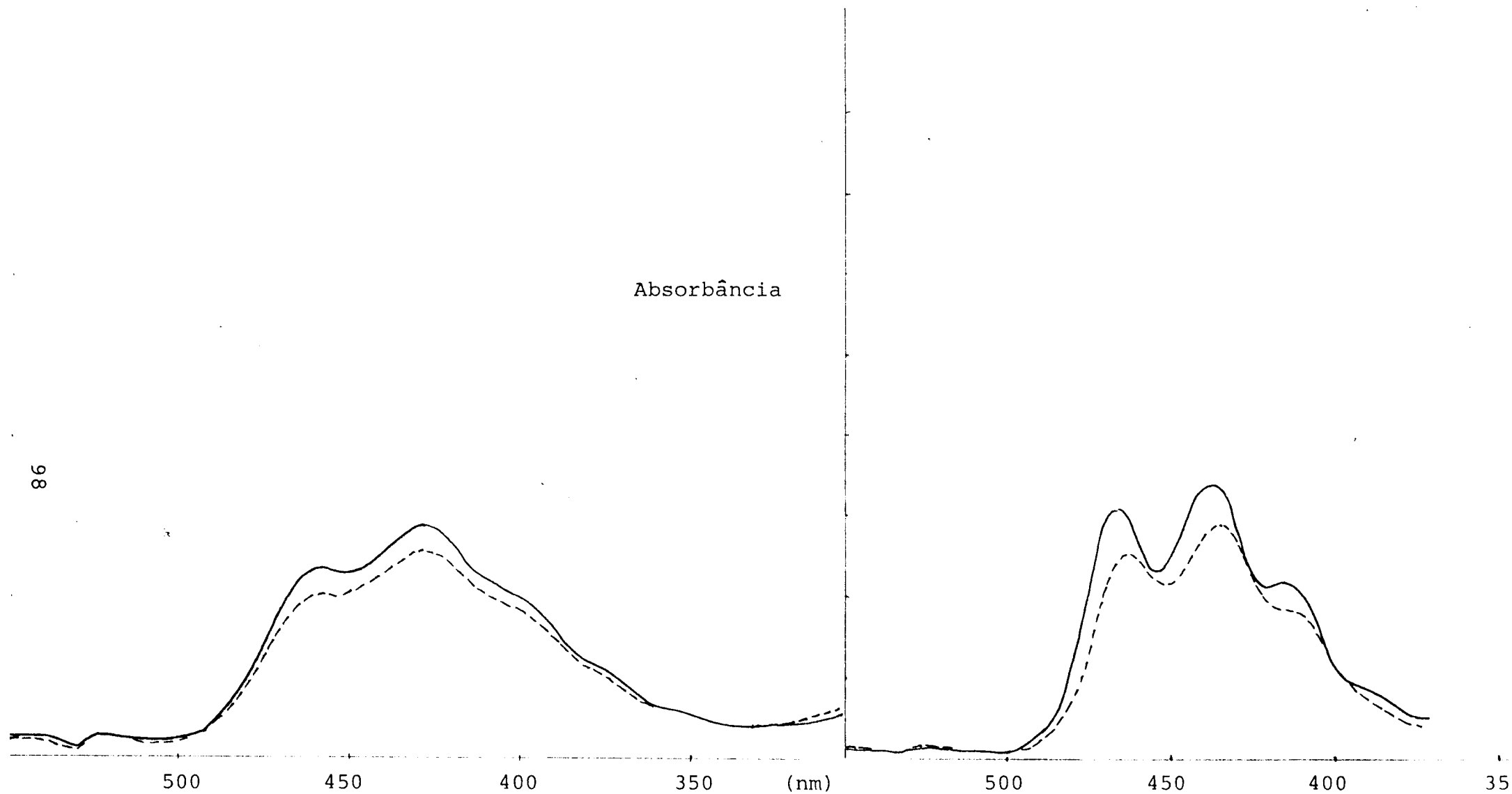


FIGURA 31. Espectros de absorção do cis- β -caroteno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 32a. Espectros de absorção do 5,6-metoxi- α -criptoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

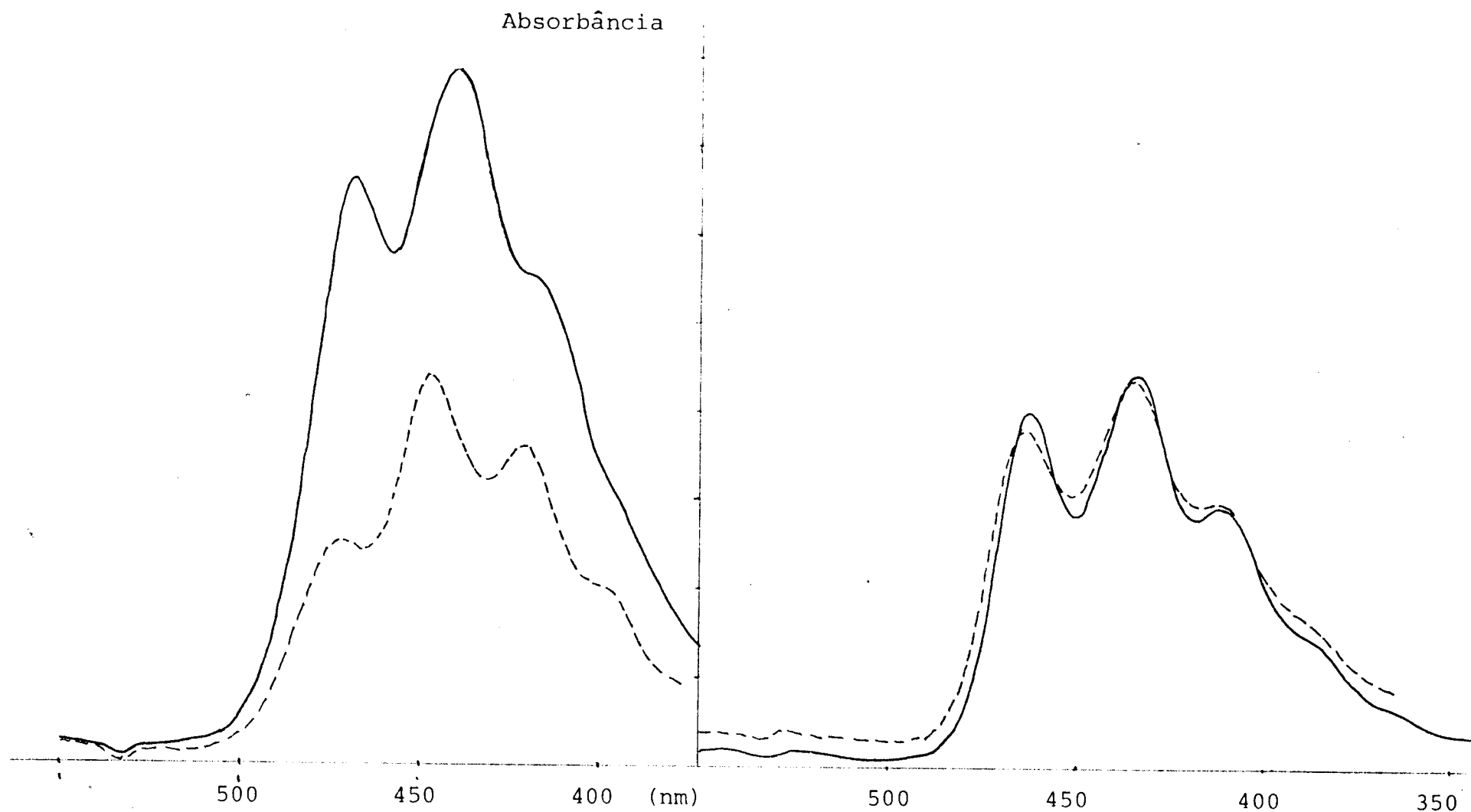


FIGURA 32b. Espectros de absorção do 5,6-monoeptoxi- α -criptoxantina em etanol 95% e de seus produtos (—) de reação após adição de gotas de HCl 0,1N (---).

FIGURA 33a. Espectros de absorção da cis-violaxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

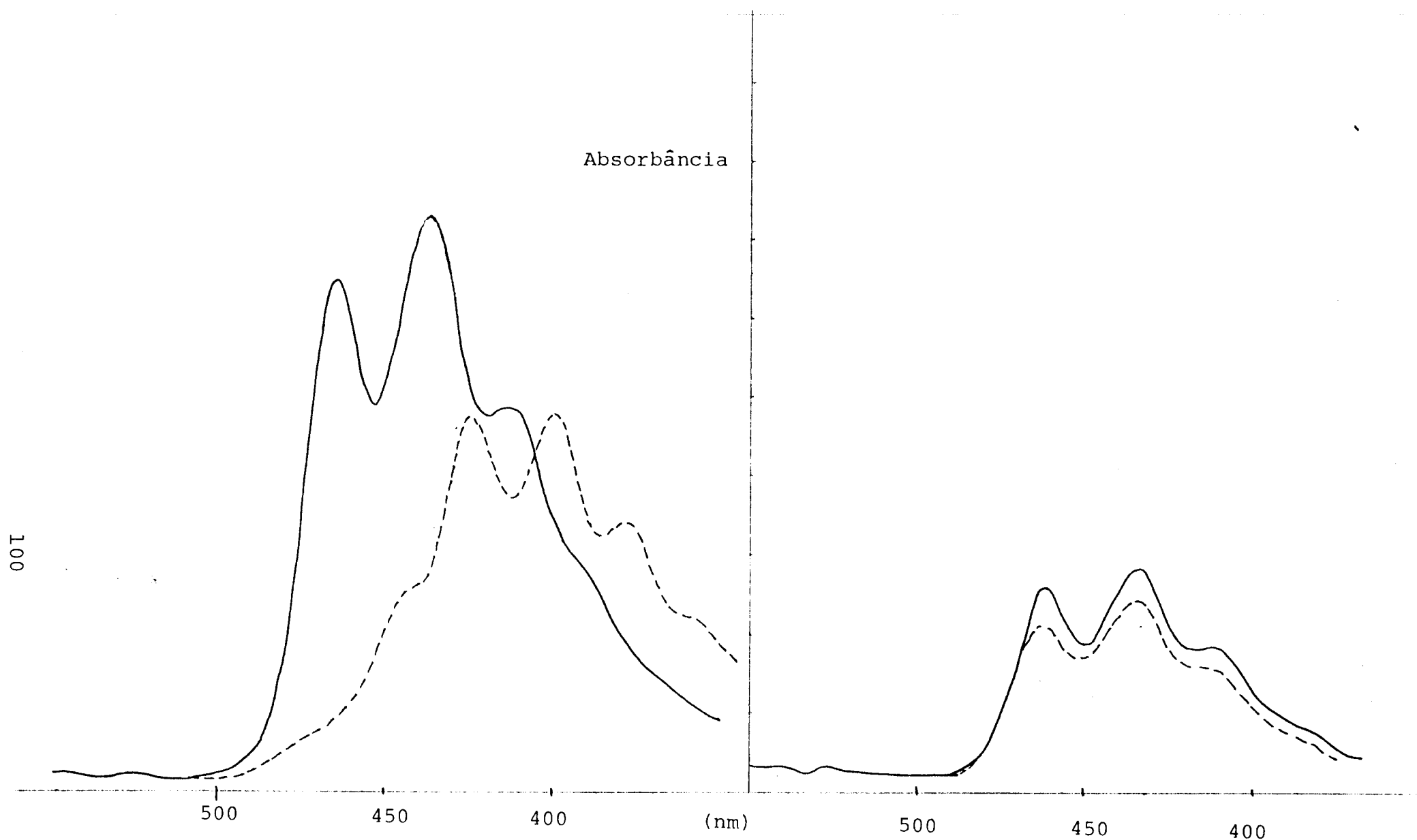


FIGURA 33b. Espectrô de absorção da cis-violaxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos de reação após adição de HCl 0,1N (---).

FIGURA 34a. Espectros de absorção da cis-anteraxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

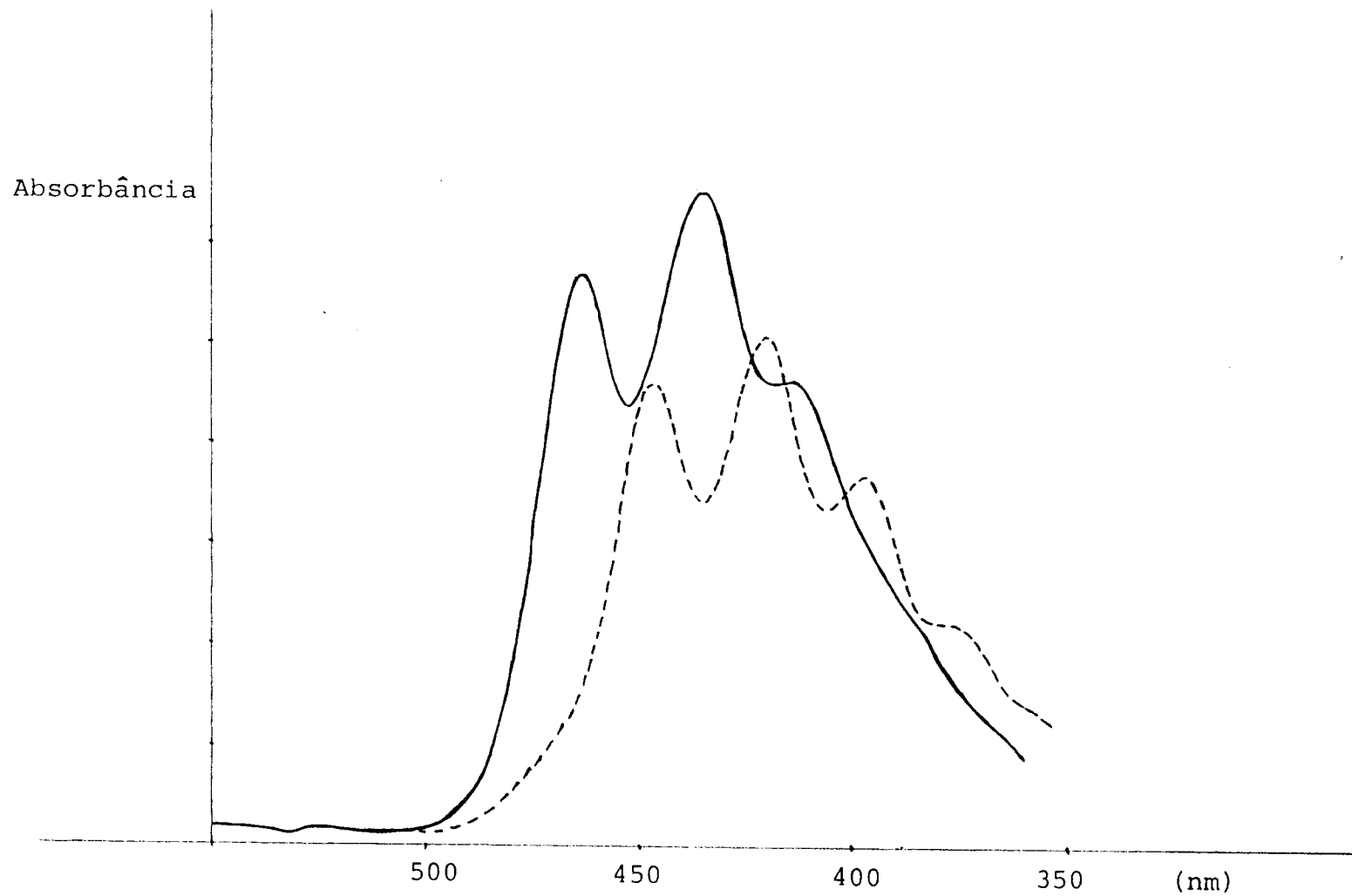


FIGURA 34b. Espectros de absorção do cis-anteraxantina em etanol 95% (—) e do produto de reação após adição de HCl 0,1N (---).

24 relaciona as propriedades desses carotenóides e a Figura 35 mostra as estruturas dos carotenóides identificados. Na Figura 36 está esquematizada a separação efetuada em uma das amostras.

Dos dezesseis carotenóides, 9 foram idênticos aos mencionados anteriormente, na moranga e na Menina Verde imatura: α -caroteno, β -caroteno, mutatocromo, cis- ζ -caroteno, α -criptoxantina, luteína, cis-luteína, violaxantina e cis-violaxantina.

Os pigmentos A₃ e A₄, eluídos da coluna de alumina, entre o δ -caroteno e α -criptoxantina, de espectro semelhante ao pigmento A da moranga (Figura 10) foram, praticamente, idênticos aos não identificados A₁ e A₂ da Menina Verde imatura, diferindo apenas quanto aos Rfs, de 0,81 e 0,76 das primeiras, respectivamente.

Um carotenóide de cor laranja na coluna de MgO:Hyflosupercel, eluída logo após o β -caroteno e antes do cis- ζ -caroteno, exibindo mancha de mesma cor e Rf 0,97 na camada delgada e espectro de absorção como mostra a Figura 37 foi identificado como α -zeacaroteno.

Aurocromo (5,8,5',8'-diepoxi-criptoxantina), de espectro de absorção conforme a Figura 38, eluído da faixa incolor na coluna de MgO:Hyflosupercel, após o cis- ζ -caroteno, de mancha amarela e Rf 0,97 em camada delgada, mudou de cor para azul quando exposto a vapores de HCl, revelando possuir um grupo epóxido. O fato de seus máximos de absorção estarem deslocados de aproximadamente 40nm do β -caroteno sugeriu possuir 2 grupos 5,8-epóxidos.

Foram detectados outros dois pigmentos, ambos carotenos, pelo deslocamento, na camada delgada, com a frente do solvente. O δ -caroteno, de cor rosa nas colunas e na camada delgada, eluído após o mutatocromo e antes do pigmento A na primeira coluna, apresentou o espectro típico conforme Figura 39. Em algumas

TABELA 24. Propriedade dos carotenóides da abóbora *C.moschata* cultivar Menina Verde, madura.

Fração ¹	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo			Rf em camada delgada de sí- lica gel	Reações químicas
1	α -caroteno	470	441	419	0,97	trans+
2	β -caroteno	473	446	(424)	0,98	trans+
	α -zeacaroteno ²	448	424	398	0,97	trans+
	5,8-monoepoxi- β -caroteno ²	447	422	401	0,95	trans+, epóxido+, sem deslocamento após adição de HCl 0,1N
3	<u>cis</u> - ζ -caroteno	422	398	378	0,97	cis+
4	Aurocromo	421,5	398	378	0,97	epóxido+, sem deslocamento após adição de HCl 0,1N
5a	δ -caroteno	485	456	431	0,98	trans+
	γ -caroteno ²	496	464	442	0,91	trans+
5b	Pigmento A ₃ não identificado		443		0,81	trans+, boridreto-
5c	Pigmento A ₄ não identificado		441		0,76	trans+, boridreto-
5d	α -criptoxantina	470	442	421	0,63	trans+, metilação+
7a	Luteína	470	441	419	0,14	trans+, metilação+
8a	<u>cis</u> -luteína	465	437	416	0,14	cis+, metilação+
6	Violaxantina	466	436	413	0,02	trans+, epóxido+, com deslocamento de 39nm após adição de HCl 0,1N
7b	<u>cis</u> -violaxantina	466	436	416	0,02	cis+, epóxido+, com deslocamento de 38nm após adição de HCl 0,1N
8b	<u>cis</u> -luteoxantina	441	418	397	0,02	cis+, epóxido+, com deslocamento de 19nm após adição de HCl 0,1N

Resultado de 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Correspondem às frações de uma das amostras, esquematizada na Figura 36.

²Separadas em outras determinações, não ilustradas na Figura 36.

Parênteses significam ombro no lugar de pico.

Quando não especificado, o carotenóide está na forma trans.

α -caroteno	estruturas	(I)
β -caroteno	"	(II)
mutatocromo	"	(III)
ξ -caroteno	"	(IV)
α -criptoxantina	"	(VI)
luteína	"	(VIII)
violaxantina	"	(XI)
luteoxantina	"	(XII)
flavoxantina	"	(XV) DA FIGURA 4

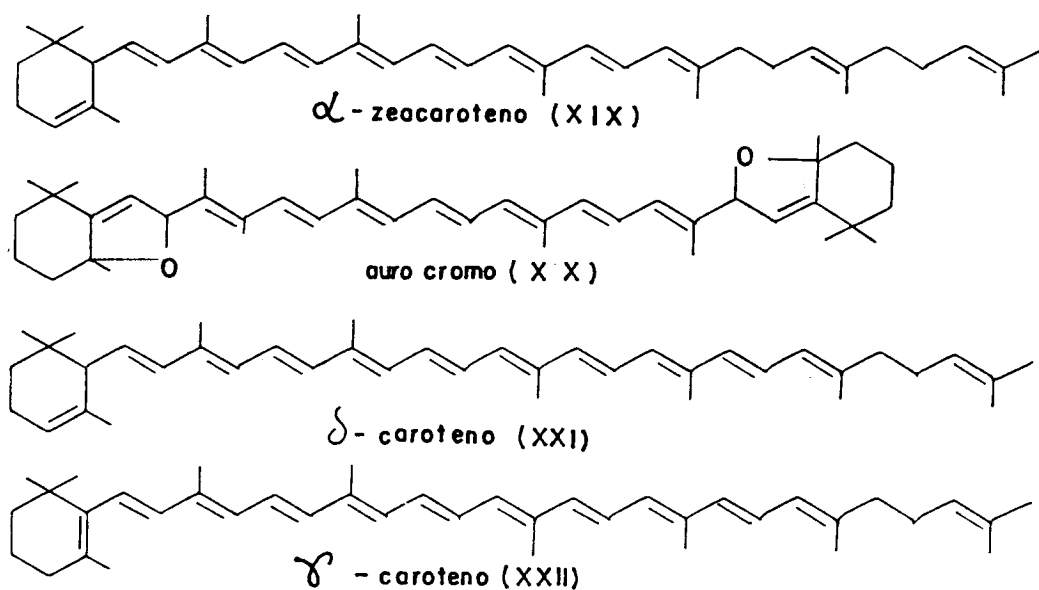


FIGURA 35. Estruturas trans dos carotenóides identificados na abóbora *C.moschata* Menina Verde madura.

Fase estacionária : MgO - Hyflosupercel 1:2

Fase móvel : gradiente de éter etílico ou acetona em éter de petróleo

Fase estacionária : Alumina

Fase móvel : gradiente de acetona em éter de petróleo

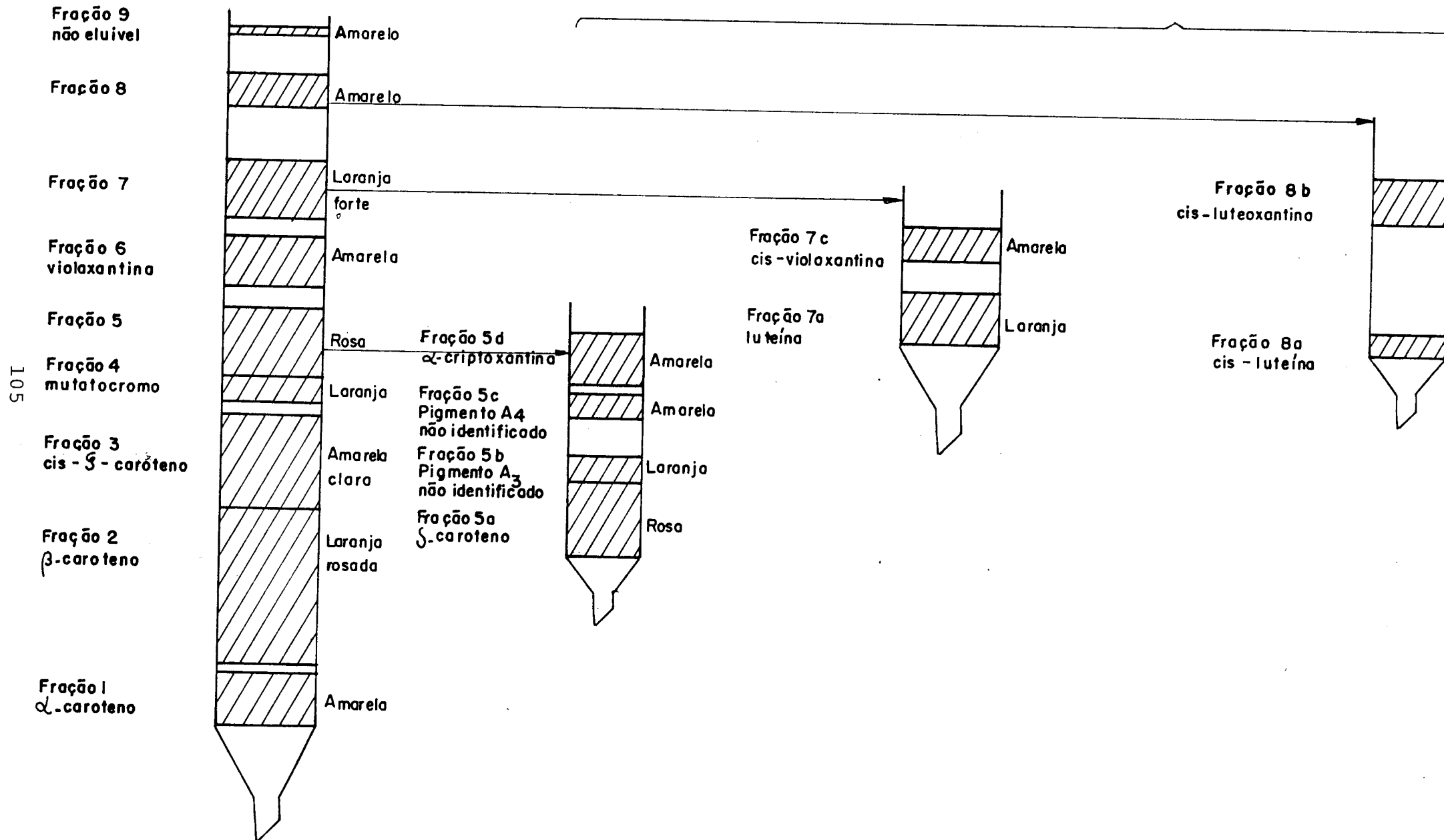


FIGURA 36. Separação dos carotenóides de uma das amostras de abóbora *C.moschata*, cultivar Menina Verde, madura.

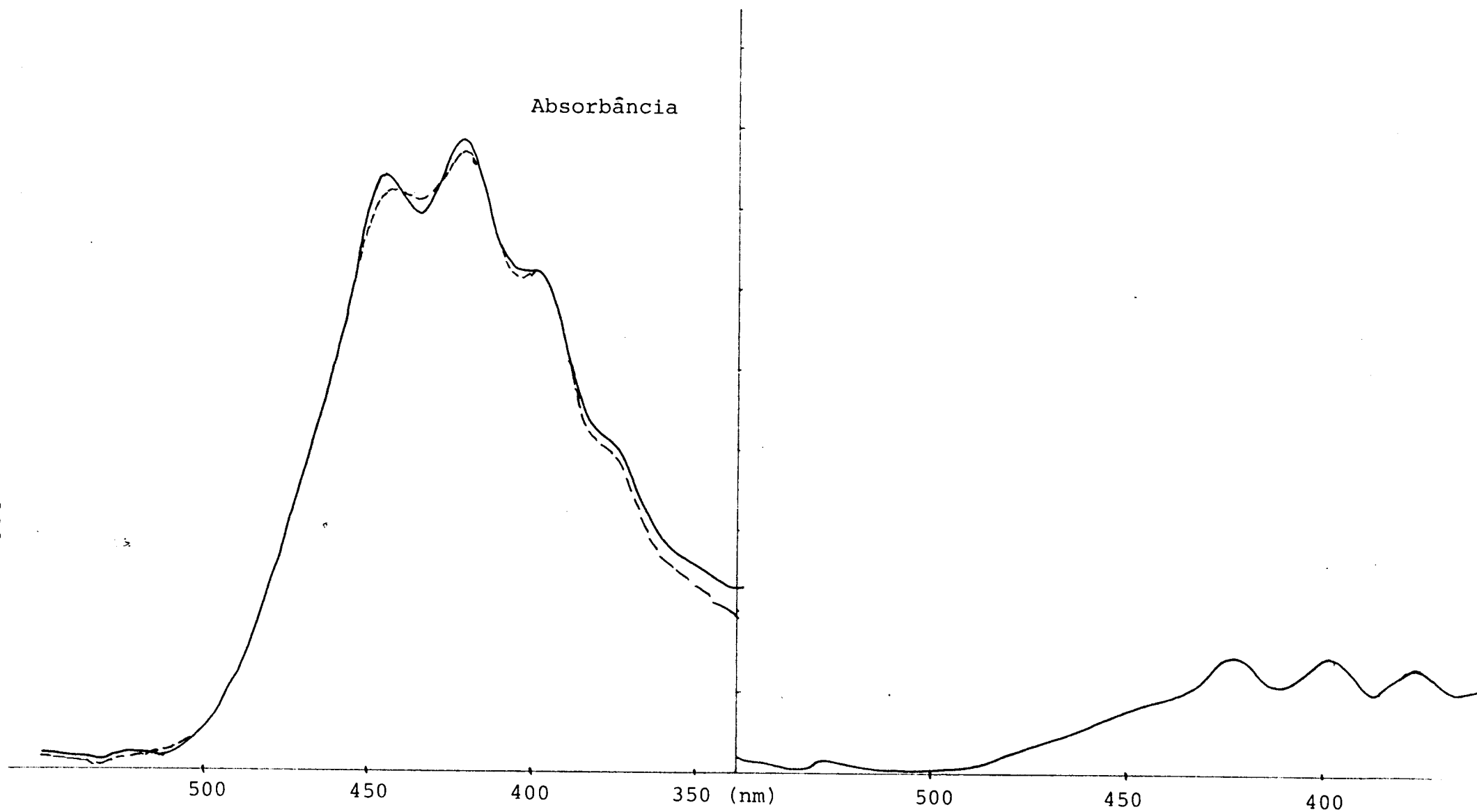


FIGURA 37. Espectro de absorção do α -zeacaroteno em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 38. Espectro de absorção do aurocromo (5,8,5',8'-diepoxi-criptoxantina) em éter de petróleo.

amostras foi determinado o γ -caroteno, de espectro como mostra a Figura 40 e faixa laranja após o δ -caroteno na coluna de MgO:Hyflosupercel.

4.2.2. Composição quantitativa

4.2.2.1. Estádio imaturo

A Tabela 25 resume os teores dos carotenóides encontrados em 5 amostras de abobrinha Menina Verde.

O carotenóide mais abundante foi a luteína, seguido do β -caroteno, com 3,0 μ g/g (55,6%) e 1,5 μ g/g (27,8%), respectivamente, num total de carotenóides de 5,4 μ g/g. Os demais foram encontrados em quantidades inferiores a 0,3 μ g/g.

4.2.2.2. Estádio maduro

A Tabela 25 resume os teores de carotenóides obtidos de 5 amostras da abóbora Menina Verde madura coletadas em épocas diferentes.

Os teores de carotenos totais e os do α - e β -carotenos (carotenóides mais abundantes) foram de 79,6; 23,0 μ g/g (28,9%) e 39,3 μ g/g (49,3%), respectivamente. Também nestas abóboras foram observadas variações nas composições qualitativa moderada e quantitativa bastante ampla, evidenciada pelas faixas e desvios padrões.

Foi observada ainda presença de α -zeacaroteno (3,3%), cis- ζ -caroteno (7,9%) e em quantidades inferiores a 0,2%, aurocromo, δ - e γ -carotenos, não detectados na imatura.

Esta espécie diferiu da moranga pela quantidade significativamente maior de α -caroteno e cis- ζ -caroteno e pelas presenças de outros carotenos como o α -zeacaroteno, δ - e γ -carotenos.

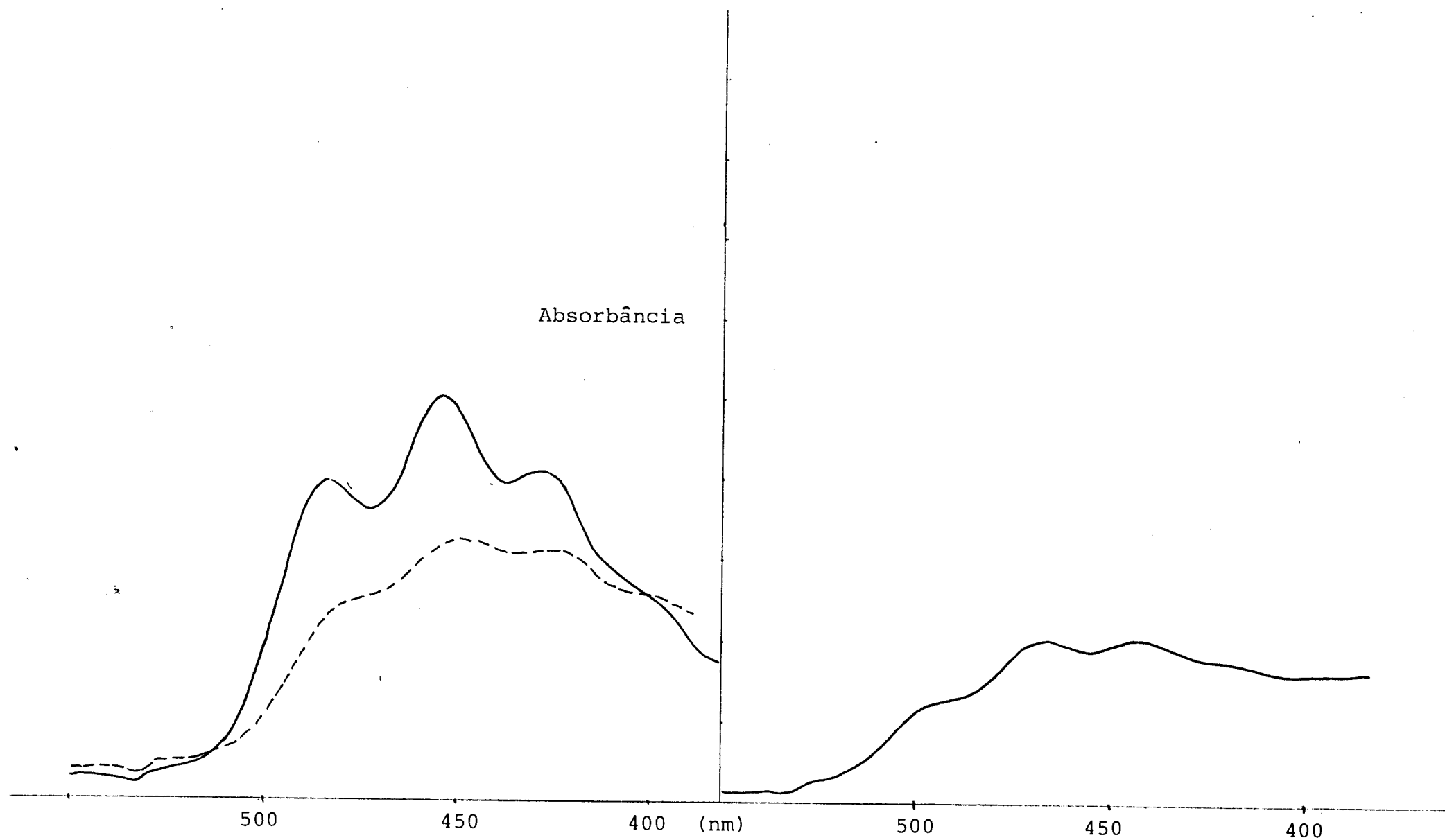


FIGURA 39. Espectro de absorção do δ -caroteno em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---)

FIGURA 40. Espectro de absorção do γ -caroteno em éter de petróleo.

TABELA 25. Composição quantitativa dos carotenóides da abóbora *C. moschata* cultivar Menina Verde nos estádios imaturo e maduro.

Carotenóides/Valor de Vitamina A	Concentração (µg/g)					
	Imaturo			Maduro		
	Faixa	Média	D.P.	Faixa	Média	D.P.
α-caroteno	tr -0,2	0,1	0,1	8,3-42,3	23,0	13,5
β-caroteno	0,8-2,5	1,5	0,7	14,1-79,3	39,3	26,5
cis-β-caroteno	n.d.- tr	tr		-	-	
α-zeacaroteno	-	-		n.d.-13,0	2,6	5,8
Mutatocromo	n.d.-0,1	tr		n.d.- 2,1	0,5	0,9
cis-ζ-caroteno	-	-		0,9-19,7	6,3	7,9
Aurocromo	-	-		n.d.- 0,3	0,1	0,1
δ-caroteno	-	-		n.d.- 0,6	0,2	0,3
γ-caroteno	-	-		n.d.- tr	tr	
Pigmento A ₁ não identificado ¹	n.d.- tr	tr		n.d.- tr	tr	
Pigmento A ₂ não identificado ¹	n.d.- tr	tr		n.d.- tr	tr	
α-criptoxantina	tr-0,5	0,2	0,2	tr- 2,3	1,5	0,9
5,6-monoepoxi-α-criptoxantina	n.d.-0,2	tr		-	-	
Luteína	0,7-7,4	3,0	3,1	tr- 6,4	3,3	2,4
cis-luteína	n.d.-0,4	0,1	0,2	0,2- 3,1	1,6	1,3
Taraxantina	n.d.-1,2	0,3	0,5	-	-	
Violaxantina	n.d.-0,3	tr		n.d.- 3,3	0,7	1,5
cis-violaxantina	n.d.-0,4	0,2	0,2	n.d.- 2,4	0,5	1,1
cis-anteraxantina	n.d.-0,2	tr		-	-	
cis-luteoxantina	n.d.- tr	tr		n.d.- tr	tr	
Neoxantina	n.d.- tr	tr		-	-	
Total	2,0-11,3	5,4	3,5	35,2-165,4	79,6	52,5
Valor de vitamina A (UI/100g)	143-499	275	53	3500-17067	8624	5594

Determinados em 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Calculado com base na absortividade do β-caroteno.

n.d. = não detectado.

tr = traços.

D.P. = desvio padrão da amostra.

4.2.3. Mudança dos carotenóides com o amadurecimento

Ainda analisando a Tabela 25, foi observado aumento de cerca de 15 vezes de carotenóides totais com o amadurecimento, de 5,4 μ g/g, para 79,6 μ g/g.

Os aumentos mais drásticos foram observados com os α - e β -carotenos, de 0,1 e 1,5 μ g/g para 23,0 e 39,3 μ g/g, respectivamente.

Os carotenos somaram de 1,6 e 72,0 μ g/g, para os dois estádios, respectivamente. Os frutos de *C. moschata* Butternut e Golden Cushaw são consumidos, nos Estados Unidos, em dois estádios, como abóboras de verão, com médias de carotenos de 3,31 e 6,21mg/100g (33,1 e 62,1 μ g/g) e como de inverno, com 7,94 e 7,12mg/100g (79,4 e 71,2 μ g/g) (Holmes *et al.*, 1945 e Holmes e Spelman, 1946). Os teores de carotenos da cultivar brasileira e das variedades americanas são bastante próximos nos frutos maduros, no entanto os valores dos imaturos diferem consideravelmente, mostrando que o consumo, nas condições brasileiras, ocorre num estágio muito mais precoce.

As xantofilas como a α -criptoxantina, luteína, cis-luteína, violaxantina e cis-violaxantina, presentes em ambos os estádios, estavam presentes em maior quantidade no maduro, porém, o aumento não foi tão marcante como nos α - e β -carotenos.

Aliado ao acréscimo quantitativo, o amadurecimento foi acompanhado também por um aumento no número de carotenos pelo aparecimento de α -zeacaroteno, cis- ζ -caroteno, δ -caroteno e γ -caroteno. Por outro lado, o número de xantofilas foi menor, pela não detecção de 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina, taraxantina, cis-antera-xantina, cis-luteoxantina e neoxantina.

4.2.4. Mudança dos carotenóides no preparo doméstico

4.2.4.1. Na descascada

Pelo fato de algumas vezes as abobrinhas serem descascadas antes da cocção, foi efetuada uma determinação para verificar o efeito da remoção da casca.

Praticamente foram os mesmos tipos de carotenóides encontrados na polpa sem casca e na polpa integral, porém diferiram nas quantidades (Tabela 26). O descascamento reduziu em 85% a quantidade dos carotenóides totais, de 2,0 μ g/g na polpa integral para 0,3 μ g/g na descascada. O mesmo comportamento foi observado em relação aos carotenóides individuais. Fujita e Ajisaka (1941) já tinham observado na *C.moschata* variedades "Kintônasu" e *Melanaeformis* ("Kabotya") quantidades de α - e β -carotenos 2,5 a 12,6 vezes maiores na casca quando comparadas à polpa.

4.2.4.2. Na cozida

A Tabela 27 resume os resultados de determinações em 2 amostras pareadas de Menina Verde imatura integral e uma amostra pareada, de polpa descascada, submetidas ao cozimento em água.

O cozimento promoveu uma redução de 24,4, 37,0 e 33,3% na quantidade dos carotenóides totais. A quantidade de β -caroteno permaneceu inalterada enquanto foram observadas reduções no teor de luteína e de taraxantina, de 1,4; 1,8 e 0,1 μ g/g para 0,7; 1,5 μ g/g e traços, respectivamente. A flavoxantina apareceu após cozimento, indicando ser produto inicial de degradação.

De modo geral houve decréscimo na quantidade dos demais pigmentos, alguns desaparecendo com os tratamentos, com exceção do monoidroxilado, α -criptoxantina, que apresentou valor mais alto no cozido do que nas amostras frescas.

TABELA 26. Comparação da composição dos carotenóides na abóbora *C.moschata* cultivar Menina Verde imatura, na polpa com casca e na polpa.

Carotenóides/Valor de vitamina A	Concentração ($\mu\text{g/g}$)	
	Polpa com casca	Polpa
α -caroteno	tr	tr
β -caroteno	1,0	0,2
α -criptoxantina	0,1	tr
5,6-monoepoxi- α -criptoxantina	0,2	n.d.
Luteína	0,7	0,1
Total	2,0	0,3
Valor de vitamina A (UI/100g)	167	33

Determinação em 1 amostra "in natura".

n.d. = não detectado.

tr = traços.

TABELA 27. Mudança na composição dos carotenóides da abóbora *C.moschata*, cultivar Menina Verde imatura, com o preparo doméstico³.

Carotenóides/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)								
	1			2			3 ¹		
	"In natura"	Cozida	Refogada	"In natura"	Cozida	Refogada	"In natura"	Cozida	Refogada
α-caroteno	0,1	0,1	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr
β-caroteno	1,8	2,1	1,5	1,3	1,2	0,8	0,2	0,2	0,1
Mutatocromo	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Pigmento A ₃ , não identificado ²	tr	-	-	-	-	-	-	-	-
Pigmento A ₄ , não identificado ²	tr	-	-	tr	-	-	-	-	-
α-criptoxantina	0,1	0,2	0,2	tr	0,1	0,1	tr	-	-
5,6-monoepoxi-criptoxantina	-	-	-	tr	-	-	-	-	-
Luteína	1,4	0,7	0,5	1,8	1,5	0,7	0,1	tr	tr
Taraxantina	0,3	0,2	-	1,2	-	-	-	tr	-
cis-violaxantina	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Flavoxantina	-	-	0,8	-	0,1	0,4	-	-	0,1
cis-auroxantina	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
cis-anteraxantina	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-
Neoxantina	0,2	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Total	4,5	3,4	3,1	4,6	2,9	2,0	0,3	0,2	0,2
Valor de vitamina A (UI/100g)	337	375	262	221	203	139	33	33	17

Determinação em 3 amostras pareadas.

¹Em amostra descascada.

²Calculado com base na absortividade do β-caroteno.

³Para fins comparativos os valores nas amostras cozidas e refogadas foram calculados em peso fresco.

- = não detectado.

tr = traços.

4.2.4.3. Na refogada

A Tabela 27 resume também os resultados de determinações em 2 amostras pareadas de abobrinha Menina Verde integral e 1 amostra de descascada, refogadas.

Na amostra refogada foi observada uma perda de 31,1; 56,5 e 33,3% no teor de carotenóides totais, maior que a observada no cozido, nas duas primeiras amostras e perda igual na amostra descascada.

O β -caroteno sofreu uma redução de 16,7; 38,5 e 50% e a luteína 64,3; 100 e 100%, dos valores iniciais de 1,4; 1,8 e 0,1 $\mu\text{g/g}$.

A flavoxantina, ausente na amostra "in natura", foi detectada nos refogados, provavelmente proveniente da luteína, a julgar pelas estruturas e quantidades antes e depois do tratamento.

A cis-auroxantina (cis-5,8,5',8'-diepoxi-diidroxi- β -caroteno) foi eluída após a flavoxantina na coluna de MgO:Hyflosuperpel apresentando uma faixa amarela. Em camada delgada exibiu mancha amarela e R_f 0,04, mostrou deslocamento batocrômico após reação de isomerização com iodo (Figura 41) e reação positiva quando exposto a vapores de HCl, revelando ser epóxido. A ausência de deslocamento após adição de HCl 0,1N à solução etanólica, e o fato dos máximos estarem deslocados de 49nm em relação ao β -caroteno, confirmou possuir 2 grupos 5,8-epóxidos (cerca de 20nm de deslocamento por cada grupo 5,8 e cerca de 5nm por ser cis). Este pigmento não se separou completamente da flavoxantina e a sua quantidade muito pequena não permitiu uma recromatografia.

Os demais carotenóides, de modo geral, sofreram parcial ou total diminuição após o tratamento.

4.2.5. Mudança nos carotenóides com o processamento

Por se tratar de abóbora cultivada em maior quantidade

no País e também figurar como matéria-prima de alguns produtos de abóbora processados e comercializados, a Menina Verde madura foi escolhida para o estudo do efeito do processamento na escala planta piloto.

A Tabela 28 resume os resultados do efeito do processamento no teor de carotenóides. Os carotenóides totais foram reduzidos de 38,4 para 27,8 μ g/g, correspondentes a uma diminuição de 27,6%.

O α -caroteno de um valor inicial de 10,2 μ g/g foi reduzido para 8,1 μ g/g, correspondente a 20,6%.

O β -caroteno foi reduzido de 16,2 μ g/g para 10,6 μ g/g (redução de 34,7%). Lee *et al.* (1984) observaram redução de 11,5 a 35,3% de β -caroteno no enlatamento de moranga e abóboras híbridas *C.moschata* x *C.maxima*, portanto, na mesma faixa de redução, embora o tratamento, no caso de doce, envolva cozimento mais prolongado, em tacho aberto.

A violaxantina presente em quantidade significativa, 4,6 μ g/g, desapareceu com o processamento. Foi obtido um valor de luteína maior no processado, embora dentro do intervalo de variação do método, indicando pouca alteração no teor.

Os epóxidos quando presentes na abóbora "in natura" (mutato-cromo, violaxantina e cis-luteoxantina), provavelmente produtos de biodegradação, desapareceram, enquanto outros inicialmente ausentes apareceram com o processamento (flavoxantina, cis-flavoxantina e cis-anteraxantina), mostrando ser produtos da degradação térmica.

O efeito do enlatamento de moranga na isomerização do α - e β -carotenos já foi estudado minuciosamente por Sweeney e Marsh (1970), que detectaram aumento do número de isômeros formados e encontraram neo- α -caroteno B, neo- β -caroteno U, neo- β -caroteno E e neo- β -caroteno V em quantidades discretas em morangas en

TABELA 28. Mudança na composição dos carotenóides da abóbora *C.moschata* cultivar Menina Verde madura, com o processamento².

Carotenóides/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)		D.M.S. (5%)
	"In natura" Média + D.P.	Processada Média + D.P.	
α-caroteno	10,2 + 0,3a	8,1 + 0,2a	2,4
β-caroteno	16,2 + 0,5a	10,6 + 0,2b	2,5
cis-ζ-caroteno	2,0 + 0,2a	3,0 + 0,1a	1,2
Mutatocromo	0,1 + 0,1a	0,0 + 0,0a	0,2
α-zeacaroteno	0,2 + 0,1a	0,0 + 0,0a	0,6
Pigmento A ₅ ¹	0,0 + 0,0a	1,1 + 0,0b	0,0
Pigmento A ₃ não identificado ¹	0,1 + 0,1a	0,0 + 0,0a	0,2
Pigmento A ₄ não identificado ¹	0,0 + 0,0 ³ a	0,0 + 0,0 ³ a	0,0
α-criptoxantina	0,7 + 0,1a	0,0 + 0,0 ³ b	0,4
Violaxantina	4,6 + 0,3a	0,0 + 0,0 ³ b	1,1
Luteína	4,0 + 0,7a	4,7 + 0,1a	3,5
cis-luteoxantina	0,3 + 0,2a	0,0 + 0,0a	0,8
Flavoxantina	0,0 + 0,0a	0,0 + 0,0 ³ a	0,2
cis-flavoxantina	0,0 + 0,0a	0,2 + 0,0a	0,2
cis-auroxantina	0,0 + 0,0a	0,1 + 0,0b	0,0
Total	38,4 + 1,5a	27,8 + 0,1b	6,1
Valor de vitamina A (UI/100g)	3.616 + 95a	2.442 + 17b	394,0

Resultado de determinação, em duplicata, do homogeneizado de duas latas.

¹Calculado com base na absortividade do β-caroteno.

²Para fins comparativos os valores na amostra processada foram calculados em peso fresco.

³Encontrados em traços, porém aproximados para 0,0µg/g.

D.P. = desvio padrão da média.

D.M.S. (5%) = diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas de mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente entre si.

latadas. No nosso estudo o teor do carotenóide cis- ζ -caroteno aumentou e a cis-auroxantina e a cis-flavoxantina (Figura 42) apareceram com o processamento da moranga enlatada.

Um outro efeito nos carotenóides com o processamento encontrado na literatura (Lee *et al.*, 1984 e Godoy, 1985) é o da hidroxilação. Embora no tratamento térmico em condições de preparo doméstico isto tenha sido verificado, não foi observado na abóbora processada.

Também o pigmento A₅, ausente na amostra "in natura" foi detectado no processado. Este pigmento apresentou semelhantes características aos pigmentos A (da moranga), A₁ e A₂ (da abobrinha Menina Verde), A₃ e A₄ (da abóbora Menina Verde), com espectro de absorção com um só pico em 448nm, porém com Rf diferente, de 0,99 em camada delgada. Lee *et al.* (1984) embora não tenham feito nenhuma referência sobre este tipo de pigmento, notaram aumento na quantidade de neurosporeno, não detectado na variedade de abóbora processada do nosso estudo.

Apenas as médias dos carotenóides β -caroteno, pigmento A₅, α -criptoxantina, violaxantina, cis-auroxantina, dos carotenóides totais e dos valores de vitamina A da abóbora "in natura" mudaram significativamente, ao nível de 5% de probabilidade, quando comparadas pelo teste estatístico de Tukey.

4.3. Carotenóides da Abóbora C. pepo Cultivar Caserta

4.3.1. Composição qualitativa

Foram separados 15 carotenóides em 5 amostras de abobrinha italiana, colhidas em épocas diferentes. A Tabela 29 resume as propriedades, a Figura 43 as estruturas e a Figura 44 esquematiza a separação dos carotenóides de uma das amostras.

Absorbância

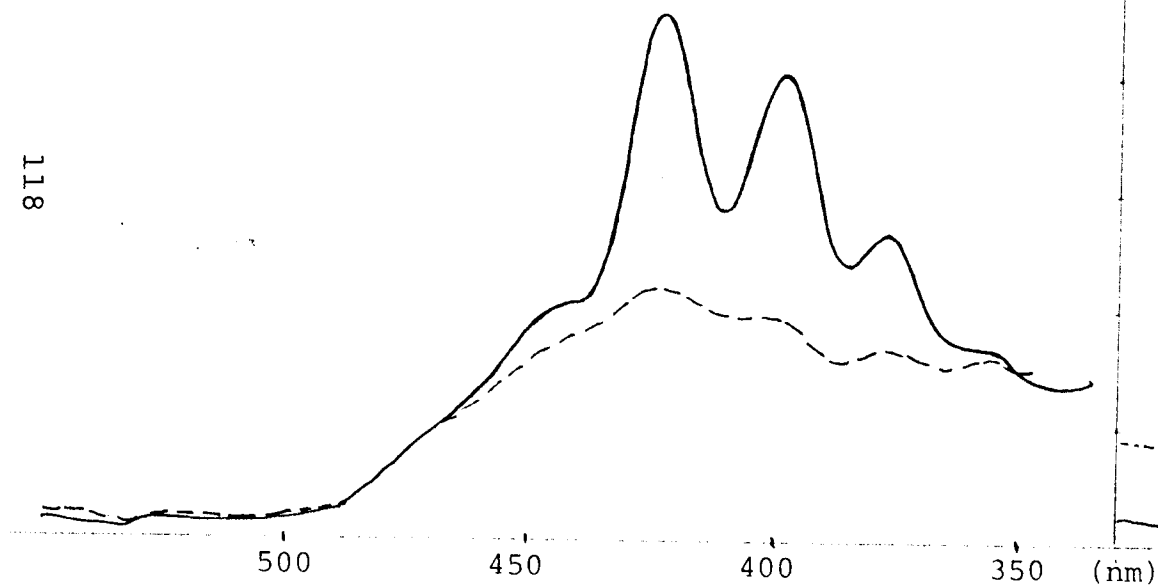


FIGURA 41. Espectro de absorção da cis-auroxantina misturada com flavoxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

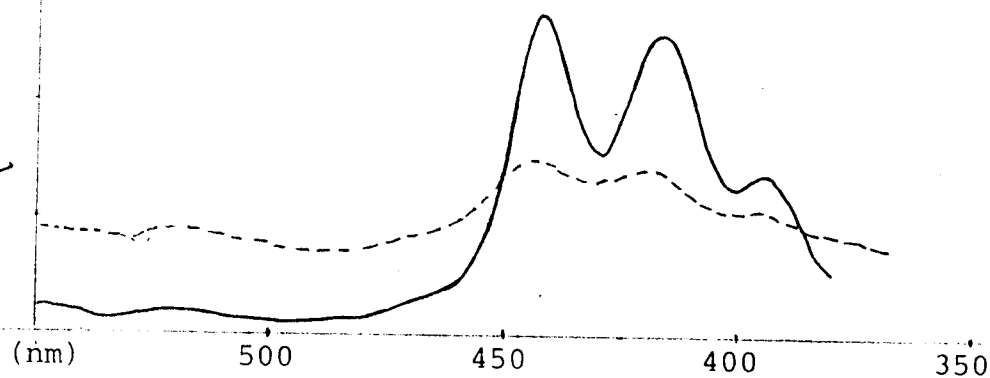


FIGURA 42. Espectro de absorção da cis-flavoxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

TABELA 29. Propriedades dos carotenóides da abobrinha *C. pepo* cultivar Caserta.

Fração	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo			Valores de Rf em camada delgada de sílicagel	Reações químicas
1	β -caroteno	473	446	(425)	0,98	trans+
	Pigmento A ₆₂		443		0,84	trans+, boridreto+
	Pigmento B ₁	462	436	417	0,76	trans+, metilação+
	α -criptoxantina ²	468	440	419,5	0,58	trans+, metilação+
2	Zeinoxantina	467	439	416	0,42	trans+, metilação-
	5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina	465	436	415	0,38	trans+, epóxido+, com deslocamen- to de 38nm com adição de HCl 0,1N
	5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina	465	437	416	0,28	cis+, metilação-, epóxido+ com des- locamento de 18nm com adição de HCl 0,1N
3a	Luteína	468	439,5	418	0,10	trans+, metilação+
3b	cis-luteína	461	435	416	0,12	cis+, metilação+
4	cis-taraxantina	462	435	416	0,04	cis+, metilação+, epóxido+ com deslocamento de 17nm com adição de HCl 0,1N
	Flavoxantina ²	443	418	396	0,03	trans, metilação+, epóxido+, sem deslocamento com adição de HCl 0,1N
3c	cis-violaxantina	460,5	432	409	0,01	cis+, epóxido+, com deslocamento de 38nm com adição de HCl 0,1N
5	cis-luteoxantina	443	418	399	0,01	cis+, epóxido+, com deslocamento de 17nm com adição de HCl 0,1N
	cis-3,3',4'-triidroxí- α -caroteno ²	467	438	414	0,00	cis+, metilação+
	Neoxantina ²	462	435	416	0,00	trans+, epóxido+, com deslocamento de 22nm com adição de HCl 0,1N

Resultado de 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

Quando não especificado o carotenóide está na forma trans.

¹Corresponde às frações de uma das determinações, ilustrada na Figura 44.

²Separadas em outras determinações, não ilustradas na Figura 44.

Parênteses significam ombro no lugar de pico.

β - caroteno	estruturas (II)
α -criptoxantina	" (VI)
5,6 - monoepoxi - α criptoxantina (na cozida	" (XVI)
luteína	" (VIII)
taraxantina	" (IX)
flavoxantina	" (XV)
violaxantina	" (XI)
luteoxantina	" (XII)
neoxantina	" (XIV)
3,3',4' - triidroxí - α -caroteno	" (XIII) DAS FIGURAS 4 E 30.

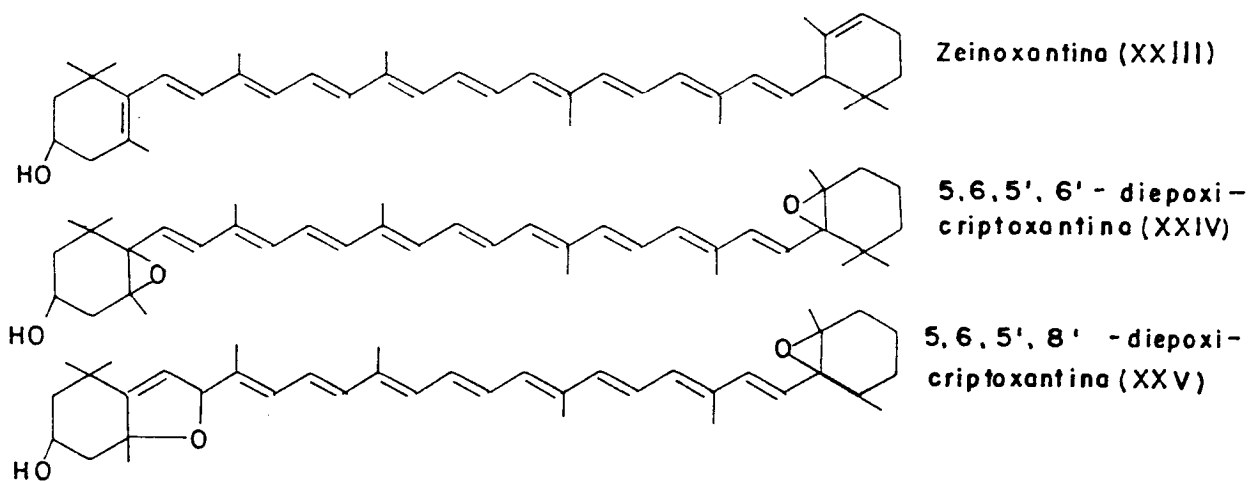


FIGURA 43. Estruturas trans dos carotenóides identificados na abóbrinha *C.pepo* cultivar Caserta.

Fase estacionária : Mg O - Hyflosupercel 1:2
 Fase móvel : gradiente de éter etílico ou acetona em éter de petróleo

Fase estacionária : Alumina
 Fase móvel : gradiente de acetona em éter de petróleo

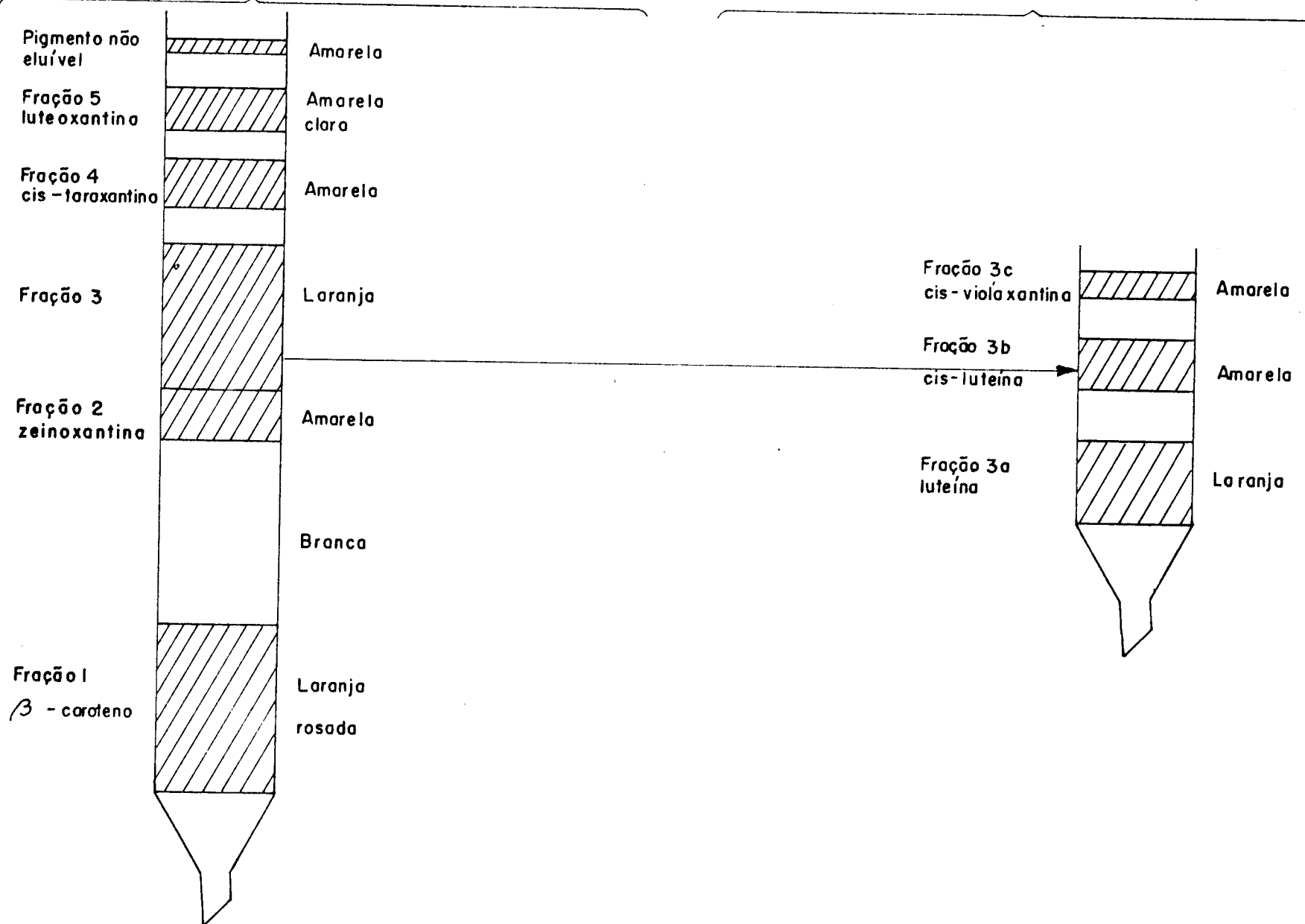


FIGURA 44. Separação dos carotenóides da abobrinha *C. pepo* cultivar Caserta.

Os carotenóides β -caroteno, α -criptoxantina, luteína, cis-luteína, cis-taraxantina, flavoxantina, cis-violaxantina, cis-luteoxantina, neoxantina e 3,3',4'-triidroxí- α -caroteno foram identificados como na moranga e/ou na abóbora Menina Verde.

Foi detectado o pigmento A₆ semelhante aos A (da moranga), A₁ e A₂ (da Menina Verde imatura), A₃ e A₄ (da Menina Verde madura) e A₅ (da Menina Verde madura processada), também de cor rosa e Rf 0,84 em camada delgada. Um outro pigmento, B₁, com reações idênticas ao pigmento B da moranga, porém de máximos de absorção 462, 436 e 417 (Figura 45) e Rf 0,76, deslocados de cerca de 5nm (Figura 11), foi separado em algumas amostras na coluna de MgO:Hyflosupercel. Este pigmento quando recromatografado em coluna de alumina, transformou-se a um pigmento idêntico ao A₆, indicando a suscetibilidade de alguns carotenóides de sofrerem certas modificações durante a análise.

Zeinoxantina foi separada numa faixa de cor amarela, após a α -criptoxantina, na coluna de alumina. Quando a α -criptoxantina não estava presente na amostra, a zeinoxantina foi eluída na coluna de MgO:Hyflosupercel entre o β -caroteno e a luteína. Apresentou Rf 0,42, respondeu negativamente à reação de metilação evidenciando ausência de hidroxilo alílico e exibiu o espectro de absorção característico, semelhante ao α -caroteno, conforme a Figura 46.

Um outro pigmento de cor amarela na coluna de alumina, mancha de mesma cor e Rf 0,38 em camada delgada, indicando ser um monoidroxilado, eluído após o pigmento B₁, apresentou reação de epóxido positivo, quando exposto a vapores de HCl, mudando a cor para azul. O espectro de absorção em etanol, após adição de gotas de HCl 0,1N, deslocou de 38nm em relação ao original, revelando possuir 2 grupos 5,6-epóxidos. Foi, portanto, identificado como 5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina (Figuras 47a e b).

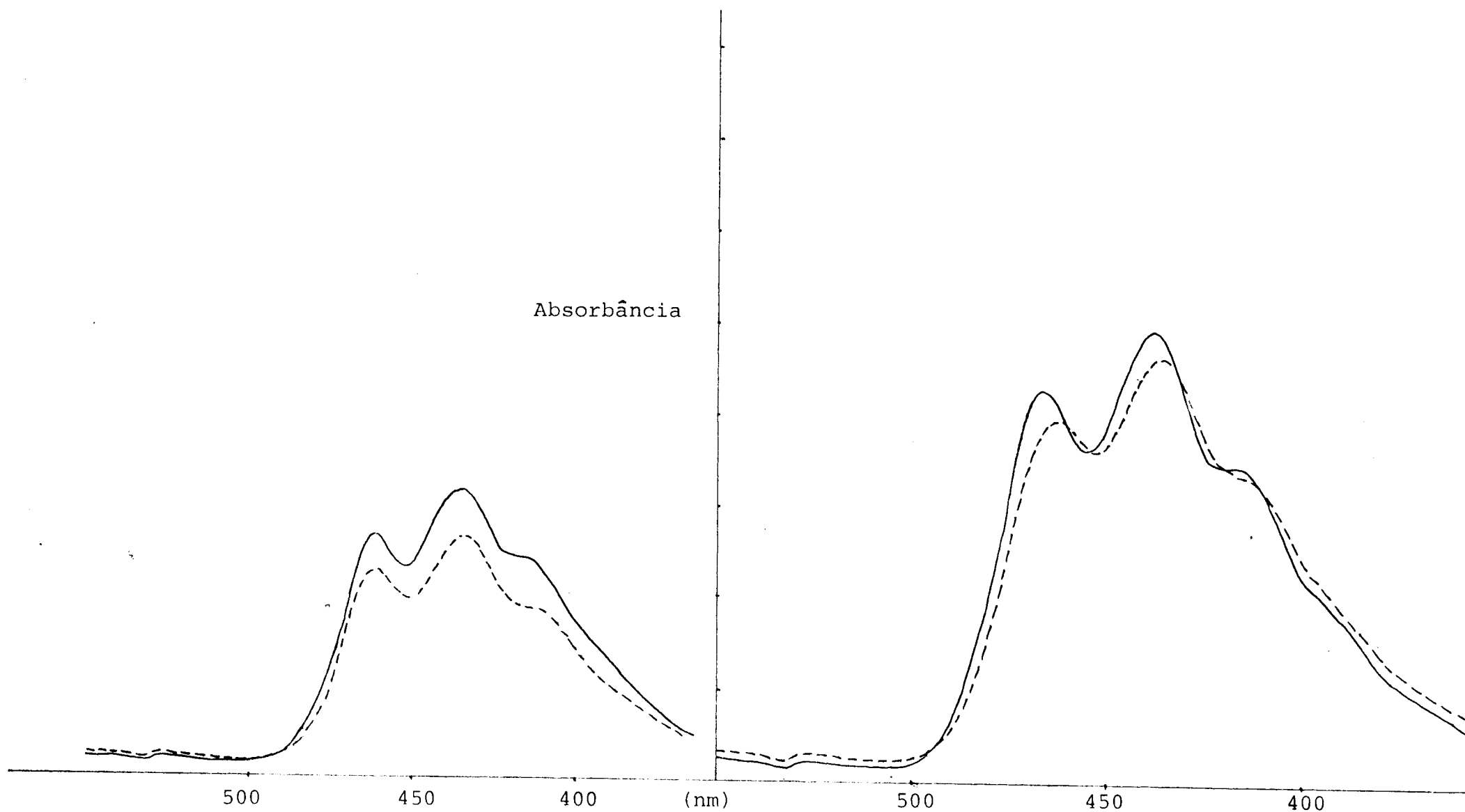


FIGURA 45. Espectro de absorção do pigmento B em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 46. Espectros de absorção de zeinoxantina em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

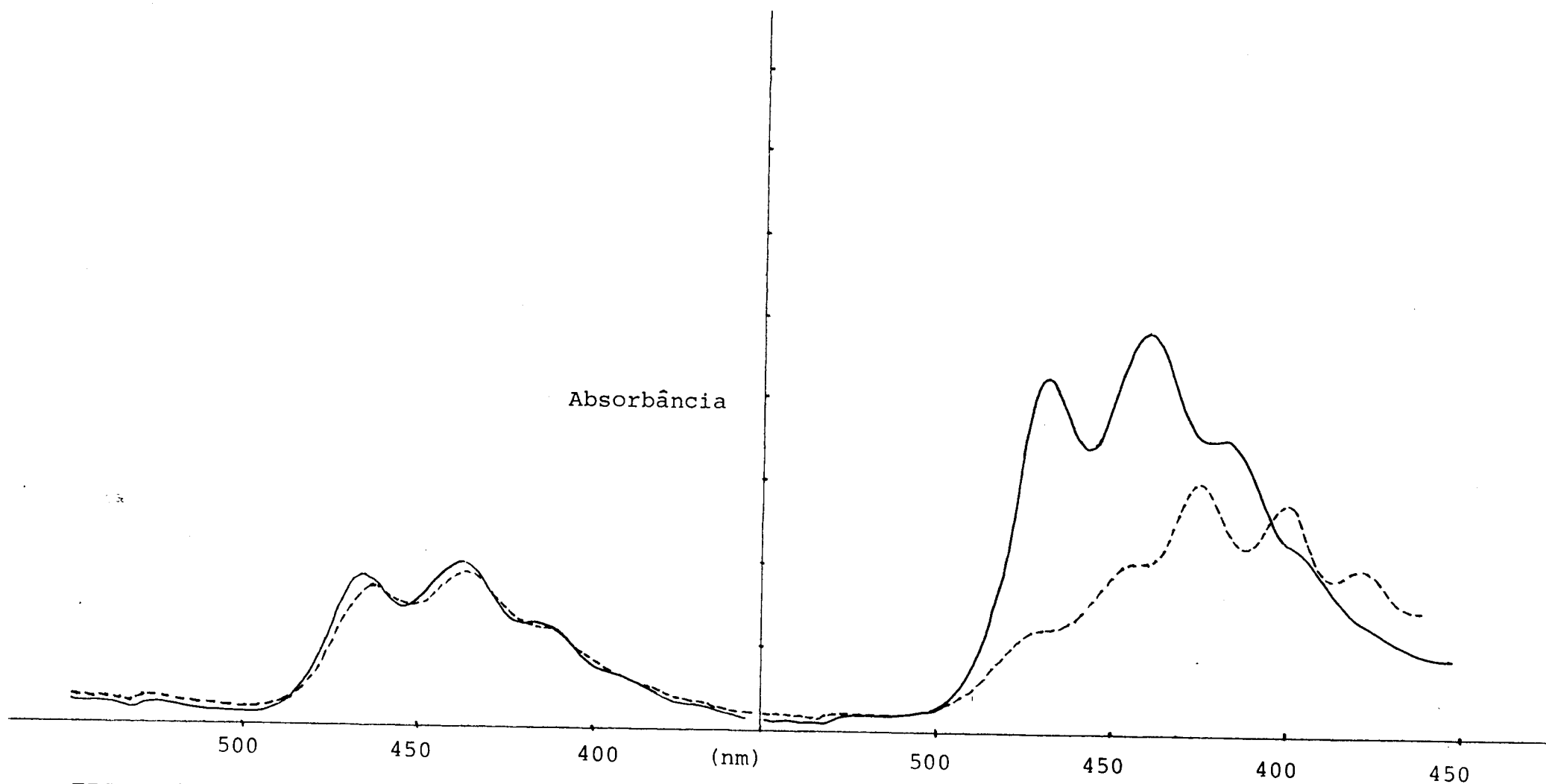


FIGURA 47a. Espectro de absorção do 5,6,5',6'-criptoxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 47b. Espectro de absorção do 5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina em etanol (—) e dos seus produtos de reação após adição de gotas de HCl 0,1N (---).

Um outro pigmento, de faixa amarela na coluna de MgO: Hyflosupercel, eluído após o 5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina, também de cor amarela na coluna de alumina e mancha de mesma cor e Rf 0,28, apresentou mudança de cor azul quando exposto a vapores de HCl. Apresentou também, deslocamento de 18nm no espectro de absorção, após adição de gotas de HCl, indicando possuir 1 grupo 5,6-epóxido. O seu espectro de absorção cerca de 20nm mais baixo que o do β -caroteno, indicou possuir 1 grupo 5,8-epóxido, sugerindo ser portanto, 5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina (Figuras 48a e b).

Em uma das amostras foi identificada a cis-3,3',4'-trihidroxi- α -caroteno (Figura 49), de reações idênticas à forma trans detectada na moranga (Figura 19). O espectro de absorção em éter de petróleo deslocou batocromicamente de 1nm após fotoisomerização catalisada por iodo.

4.3.2. Composição quantitativa

A Tabela 30 mostra a composição quantitativa da abobrinha italiana integral obtida de 5 amostras colhidas em épocas diferentes. Os dados revelaram menor variação no teor de β -caroteno e de luteína em relação às outras cucurbitáceas estudadas. Nesta variedade não foi detectado α -caroteno em nenhuma das amostras.

4.3.3. Mudança nos carotenóides com o preparo doméstico

4.3.3.1. Na descascada

No preparo doméstico, algumas vezes a casca é removida. O efeito desta remoção foi determinado em uma das amostras (Tabela 31).

Houve pouca variação qualitativa nos carotenóides presentes, porém, como no caso da abóbora Menina Verde imatura, a retirada da casca resultou na diminuição de β -caroteno e luteína.

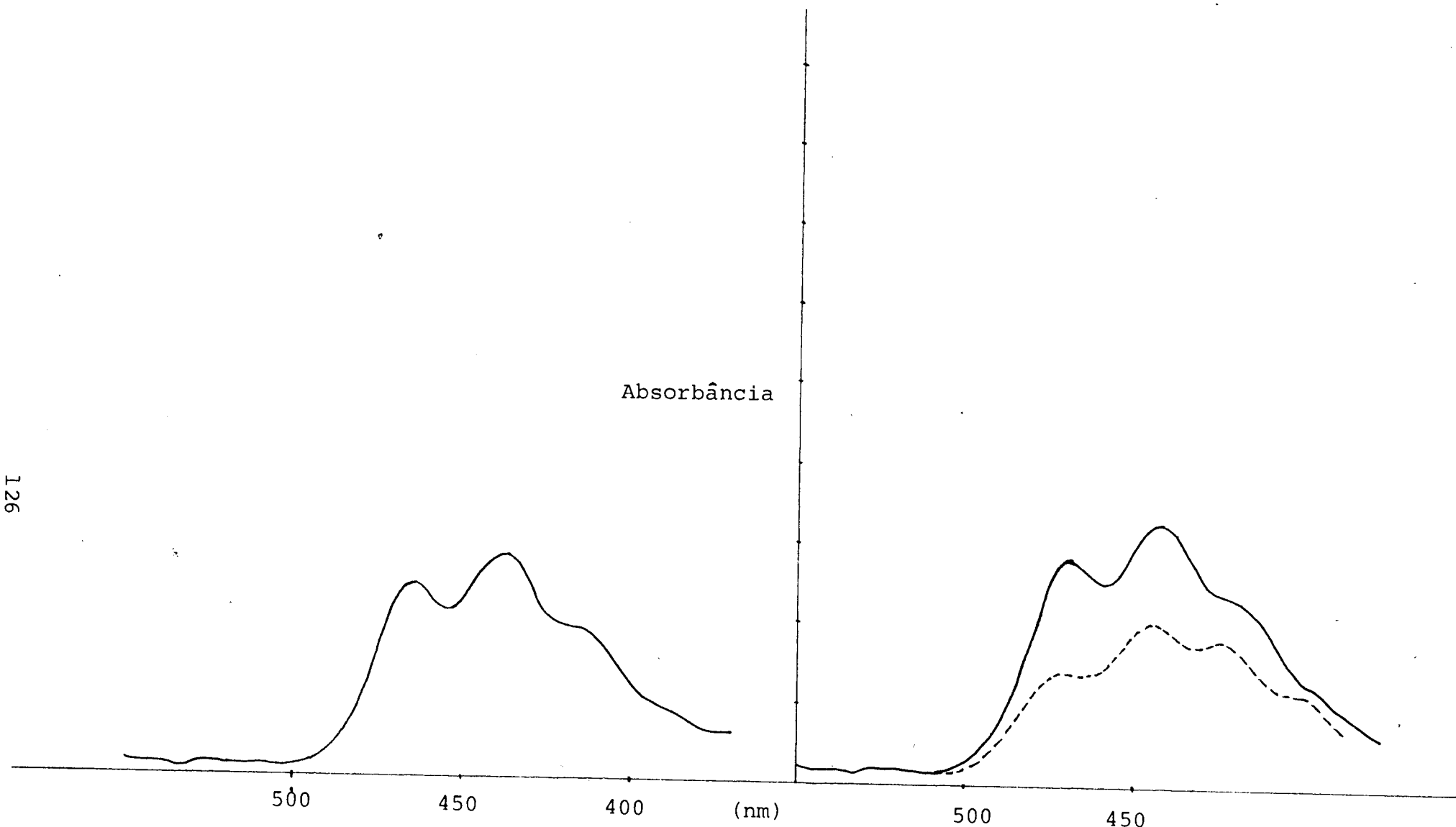


FIGURA 48a. Espectro de absorção do 5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina em éter de petróleo (—).

FIGURA 48b. Espectro de absorção do 5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina em etanol (—) e de seus produtos de reação após adição de gotas de HCl 0,1N (---).

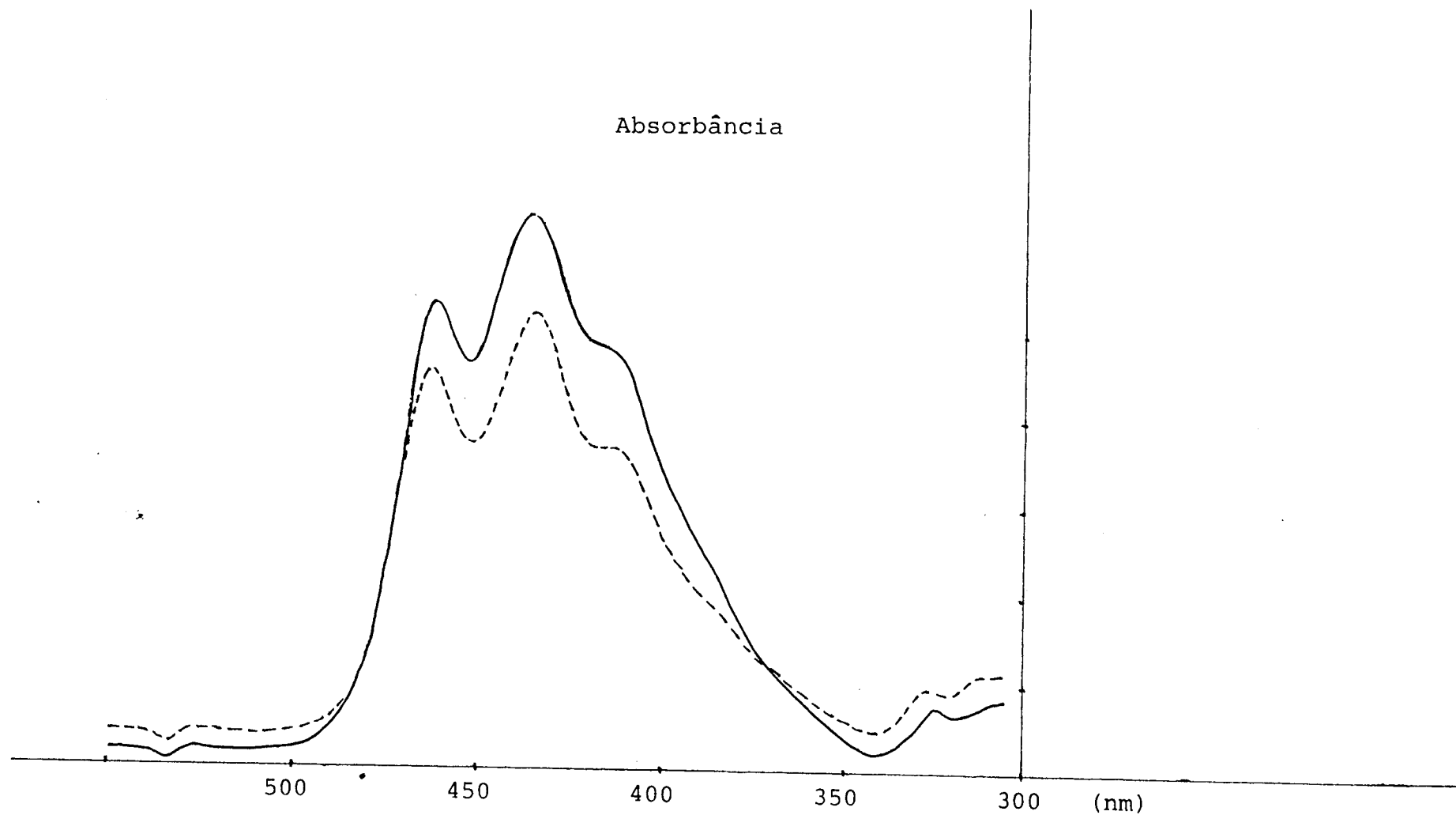


FIGURA 49. Espectro de absorção do *cis*-3,3',4'-triidroxi- α -caroteno em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

TABELA 30. Composição quantitativa dos carotenóides da abobrinha
C. pepo cultivar Caserta.

Carotenóide/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)		
	Faixa	Média	D.P.
β-caroteno	1,3-1,6	1,4	0,1
Pigmento A ₆ ¹	n.d.- tr	tr	
Pigmento B ₁ ¹	n.d.-0,9	0,2	0,4
α-criptoxantina	n.d.-1,6	0,3	0,7
Zeinoxantina	n.d.-0,5	0,1	0,2
5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina	n.d.-0,2	tr	n.d.
5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina	n.d.- tr	tr	n.d.
Luteína	1,0-6,2	4,6	2,1
<u>cis</u> -luteína	n.d.- tr	tr	n.d.
<u>cis</u> -taraxantina	n.d.-0,9	0,4	0,3
Flavoxantina	n.d.- tr	tr	n.d.
<u>cis</u> -violaxantina	n.d.-0,5	0,1	0,2
<u>cis</u> -luteoxantina	n.d.-0,3	tr	n.d.
<u>cis</u> -3,3',4'-triidroxi-α-caroteno	n.d.-0,8	0,2	0,4
Neoxantina	n.d.-0,3	tr	n.d.
Total	2,6-10,1	7,3	2,1
Valor de vitamina A (UI/100g)	217-366	258	83

Resultado de 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Calculado com base na absortividade do β-caroteno.

D.P. = desvio padrão da amostra.

n.d. = não detectado.

tr = traços.

TABELA 31. Comparação da composição dos carotenóides da abobrinha
C. pepo cultivar Caserta, na polpa com e sem casca.

Carotenóides/Valor de vitamina A	Concentração ($\mu\text{g/g}$)	
	Polpa com casca	Polpa
β -caroteno	1,5	0,3
Pigmento A ₆ não identificado ¹	tr	tr
Pigmento B ₁ não identificado ¹	tr	tr
α -criptoxantina	0,1	tr
Zeinoxantina	tr	0,1
Violaxantina	tr	tr
Luteína	1,0	0,3
Flavoxantina	tr	-
Total	2,6	0,7
Valor de vitamina A (UI/100g)	258	50

Resultado de uma determinação.

¹Calculado com base na absortividade do β -caroteno.

4.3.3.2. Na cozida

Com exceção dos carotenos totais, do β -caroteno e da luteína que sofreram pouca ou nenhuma redução, as modificações ocorridas com os outros carotenóides presentes foram difíceis de serem observados devido à sua baixa concentração nesta espécie. De modo geral, ocorreu total ou parcial diminuição no teor dos demais carotenóides e formação de taraxantina (5,6-monoepoxi-luteína) com o cozimento em água (Tabela 32).

4.3.3.3. Na refogada

Também o efeito deste tratamento foi difícil de ser observado pela reduzida quantidade de carotenóides na amostra, no entanto, a tendência de diminuição foi observada em duas das amostras, nos teores de carotenos totais e β -caroteno. Alguns carotenóides, pigmentos A₇, C₁ e D₁ semelhantes aos das cucurbitáceas anteriores, ausentes na amostra "in natura", foram observados em níveis muito baixos, porém detectáveis.

4.4. Carotenóides da Abóbora Híbrida Tetsukabuto

4.4.1. Composição qualitativa

Dezenove carotenóides foram separados de 5 amostras de abóbora Tetsukabuto "in natura" descascada. A Tabela 33 resume as propriedades dos carotenóides, a Figura 50 mostra a estrutura na forma trans e a Figura 51 esquematiza a separação efetuada em uma das amostras.

Foram identificados α -caroteno, β -caroteno, cis- β -caroteno, mutatocromo, α -zeacaroteno, β -criptoxantina, zeinoxantina,

TABELA 32. Mudança na composição dos carotenóides da abobrinha *C. pepo* cultivar Caserta, com o preparo do místico².

Carotenóides/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)								
	1			2			3		
	"In natura"	Cozida	Refogada	"In natura"	Cozida	Refogada	"In natura"	Cozida	Refogada
β-caroteno	1,5	1,5	0,9	1,4	1,3	1,4	1,5	1,3	0,7
cis-β-caroteno	-	-	-	-	-	tr	-	0,1	tr
Pigmento A ₇ não identificado ¹	tr	-	-	-	-	-	-	tr	0,4
Pigmento A ₆ não identificado ¹	tr	-	-	tr	-	-	tr	-	-
Pigmento B ₁ não identificado ¹	tr	-	-	-	-	-	0,9	-	tr
5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-
5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina	-	-	-	-	-	-	tr	tr	-
α-criptoxantina	0,1	-	-	0,1	-	-	1,6	0,1	-
5,6-monoepoxi-α-criptoxantina	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-
Zeinoxantina	tr	-	-	-	-	-	0,5	-	-
Pigmento C ₁ não identificado ¹	-	-	-	-	-	0,4	tr	-	-
Pigmento D ₁ não identificado ¹	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
Luteína	1,0	0,8	0,8	5,1	3,9	4,3	5,4	4,9	3,1
cis-luteína	-	-	-	0,4	-	-	0,3	-	-
Taraxantina	-	0,1	-	-	0,7	-	-	0,2	-
Flavoxantina	tr	0,2	tr	-	-	-	tr	-	0,9
Violaxantina	tr	-	-	-	-	-	-	-	-
cis-luteoxantina	-	-	-	0,3	-	0,5	-	-	tr
cis-3,3',4'-triidroxí-α-caroteno	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-
Neoxantina	-	-	-	-	-	-	-	tr	-
Auroxantina	-	-	-	-	-	-	-	-	tr
Total	2,6	2,6	1,9	7,4	6,0	6,6	10,4	6,6	5,1
Valor de vitamina A	258	250	150	241	172	233	383	233	116

Determinação em 3 amostras pareadas.

¹Calculado com base na absorvidade do β-caroteno.

²Para fins comparativos, os valores nas amostras cozidas e refogadas foram calculados em peso fresco.

- = não detectado.

tr = traços.

TABELA 33. Propriedades dos carotenóides da abóbora híbrida Tetsukabuto.

Fração ¹	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo			Valor de Rf em camada delgada de sílica gel	Reações químicas
1	α -caroteno	469	441	418	0,95	trans+
	<u>cis</u> - β -caroteno	469	442,5	(421)	0,99	cis+
2	β -caroteno	473	447	(425,5)	0,99	trans+
3	Mutatocromo	444	424	400	0,93	trans+, epóxido+, sem deslocamento após adi- ção de HCl 0,1N
	α -zeacaroteno ²	446	424	402	0,93	trans+
	Neurosporeno ²	468	440	417	0,99	trans+
6,7a	β -criptoxantina	470	442	420	0,45	trans+, metilação-
4	Zeinoxantina	468	440	421	0,53	trans+, metilação-
5	Pigmento G	465	442	417	0,36	trans+, metilação-
8a	<u>cis</u> -luteína	468	441	420	0,25	cis+, metilação+
8b	Luteína	471	444	421	0,08	trans+, metilação+
	Zeaxantina ²	470	443	(424)	0,06	trans+, metilação-
	<u>cis</u> -taraxantina ²	464	434	412	0,14	cis+, epóxido+, com 17nm de deslocamento após adição de HCl 0,1N
7b	Taraxantina	467	438	416	0,07	trans+, epóxido+, com 20nm de deslocamento após adição de HCl 0,1N
10a	Flavoxantina	447	423	401,5	0,05	trans+, epóxido+ com 20nm de deslocamento após adição de HCl 0,1N
7c	<u>cis</u> -violaxantina	461,5	433	411	0,03	cis+, epóxido+, com 37nm de deslocamento após adição de HCl 0,1N
10b	Luteoxantina	444	419	398	0,03	trans+, epóxido+, com 20nm de deslocamento após adição de HCl 0,1N
10c,11	Neoxantina	467	439	416	0,00	trans+, epóxido+, com deslocamento de 18nm após adição de HCl 0,1N
9	3,3',4'-triidroxí- α -caroteno	467	440	418	0,00	trans+, metilação+

Resultado de 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Correspondente às frações de 1 das determinações, da Figura 51.

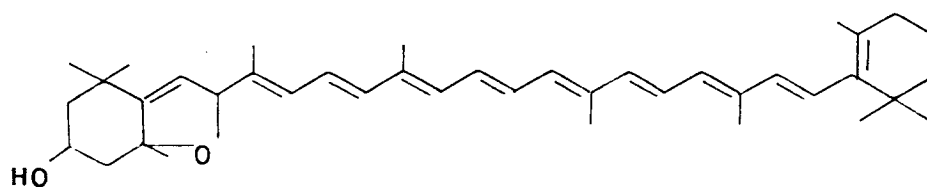
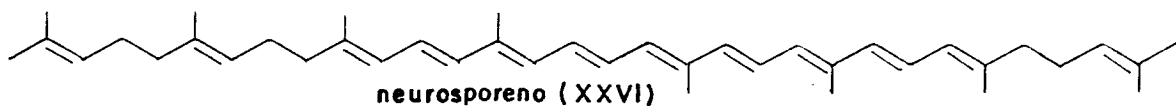
²Separadas em outras determinações, não ilustradas na Figura 51.

Parênteses significam ombro no lugar de pico.

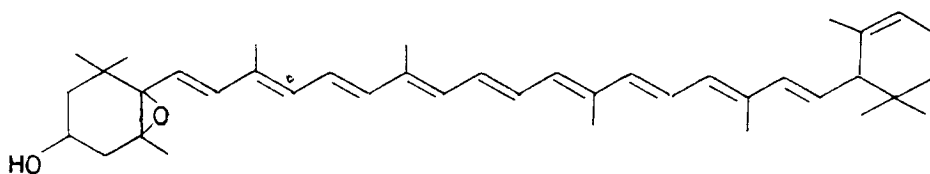
Quando não especificado o carotenóide está na forma trans.

α - caroteno	estruturas (I)
β - caroteno	" (II)
mutatocromo	" (III)
α - zeacaroteno	" (XIX)
β - criptoxantina	" (VII)
Zeinoxantina	" (XXIII)
Luteína	" (VIII)
Zeoxantina	" (X)
Taraxantina	" (IX)
Flavoxantina	" (XV)
Violaxantina	" (XI)
Luteoxantina	" (XII)
Neoxantina	" (XIV)
3, 3', 4' - triidroxí - α - caroteno	" (XIII)
5, 6 monoepoxi criptoxantina	" (XVI) (na cozida)
auroxantina	" (XVII) (na refogada)

" DAS FIGURAS 4, 30, 35 E 43.



β - criptoflavina (XXVII)
(5, 8 - monoepoxi -
-criptoxantina)
(na cozida)



(5, 6 - monoepoxi - zeinoxantina
(na casca) (XXVIII)

FIGURA 50. Estruturas trans dos carotenóides identificados na abóbora híbrida Tetsukabuto.

Fase móvel : gradiente de éter etílico ou acetona em éter de petróleo.

Fase móvel : gradiente de acetona em éter de petróleo

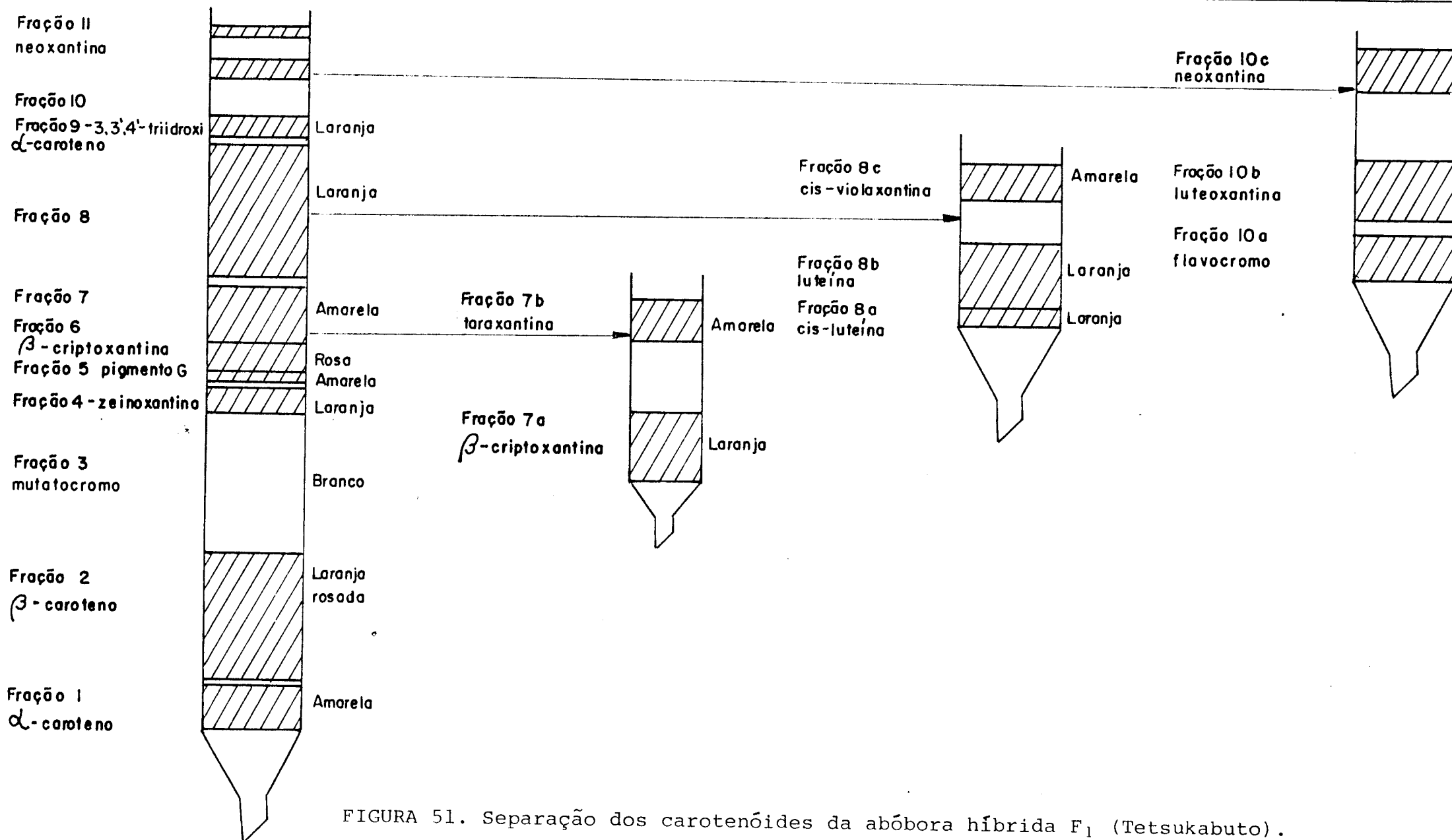


FIGURA 51. Separação dos carotenóides da abóbora híbrida F₁ (Tetsukabuto).

luteína, cis-luteína, zeaxantina, taraxantina, cis-taraxantina, flavoxantina, cis-violaxantina, luteoxantina, 3,3',4' -triidroxí- α -caroteno e neoxantina, como nas abóboras e moranga estudadas nos itens anteriores.

Neurosporeno (Figura 52) foi identificado em algumas amostras, entre o β -caroteno e a criptoxantina. Apresentou uma faixa laranja em coluna de MgO:Hyflosupercel e $R_f = 0,97$, junto com a frente do solvente, revelando ser um hidrocarboneto.

Um pigmento, G (Figura 53), de máximos de absorção 465, 442 e 417, de $R_f 0,36$ foi eluído na coluna de MgO:Hyflosupercel entre a zeinoxantina e a β -criptoxantina. Mostrou efeito hipsocrômico após fotoisomerização com iodo, revelando possuir configuração trans, respondeu negativamente à metilação, confirmando não possuir hidroxila alílico e não mudou de cor, quando exposto a vapores de HCl. Com os resultados obtidos não foi possível a sua identificação.

Luteoxantina foi separada na coluna de alumina após a flavoxantina e antes da neoxantina. Diferiu da cis-luteoxantina apenas no espectro de absorção, deslocada de 2nm. Após fotoisomerização catalisada por iodo, o espectro deslocou hipso-cromicamente (Figura 54).

4.4.2. Composição quantitativa

Do mesmo modo que ocorreu nas cucurbitáceas anteriores houve uma variação relativa moderada na composição qualitativa e uma alta variação quantitativa entre as 5 amostras coletadas em épocas diferentes. A Tabela 34 resume os valores das faixas, médias e o desvio padrão das amostras.

Nesta cultivar a luteína foi o carotenóide mais abundante, seguido de β -caroteno, β -criptoxantina e zeinoxantina, com

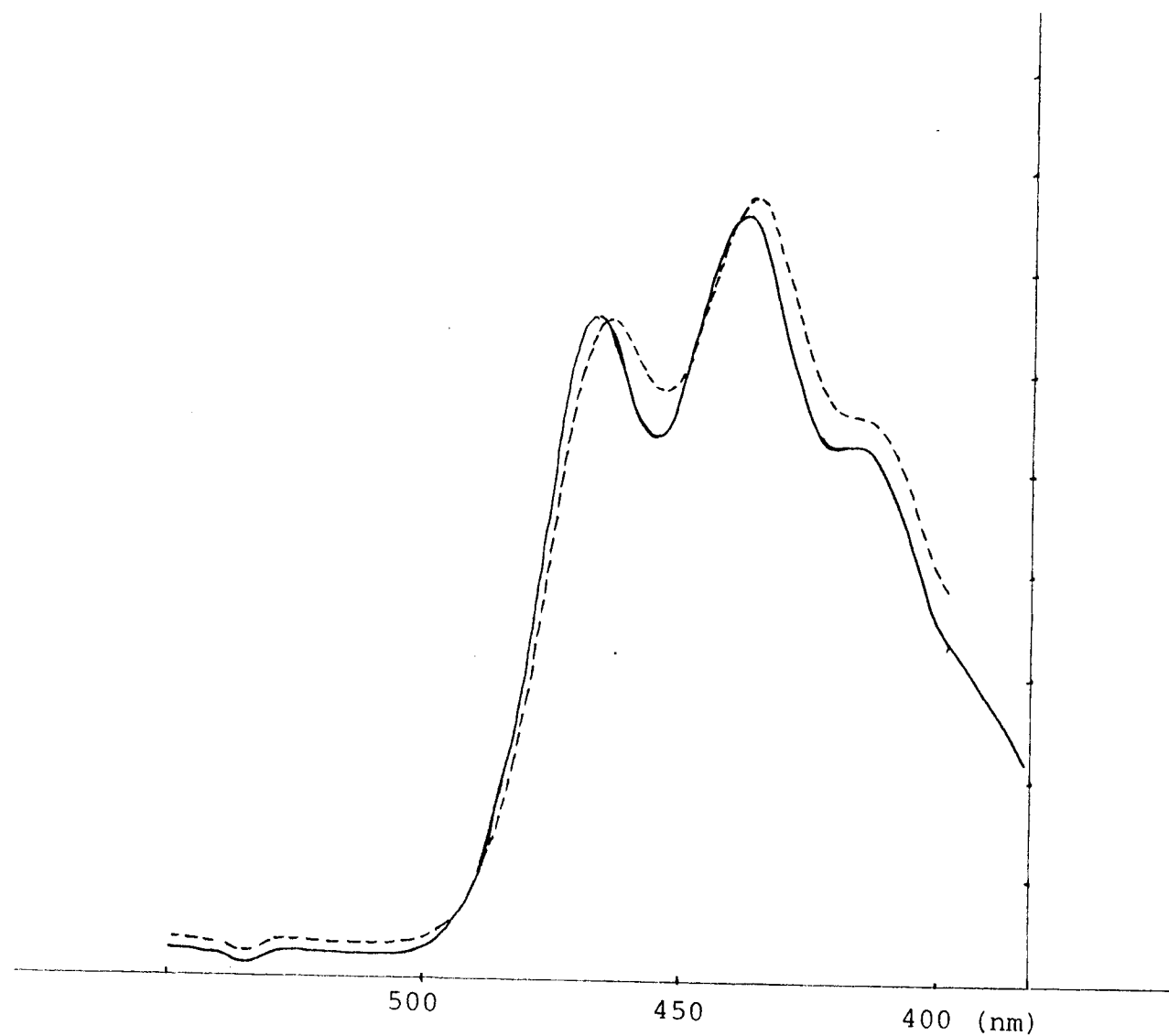


FIGURA 52. Espectro de absorção do neurosporeno em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

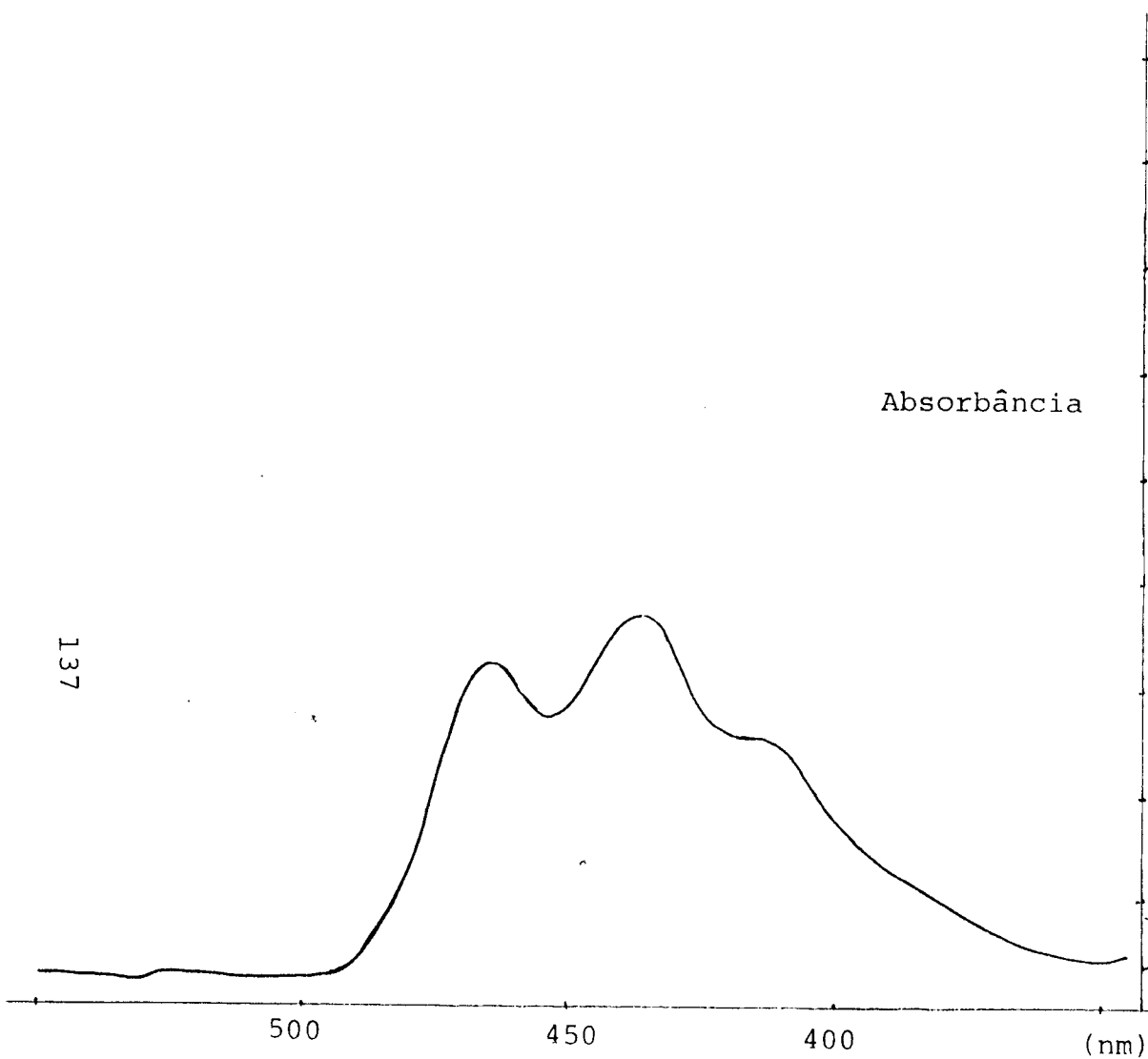


FIGURA 53. Espectro de absorção do pigmento G em éter de petróleo.

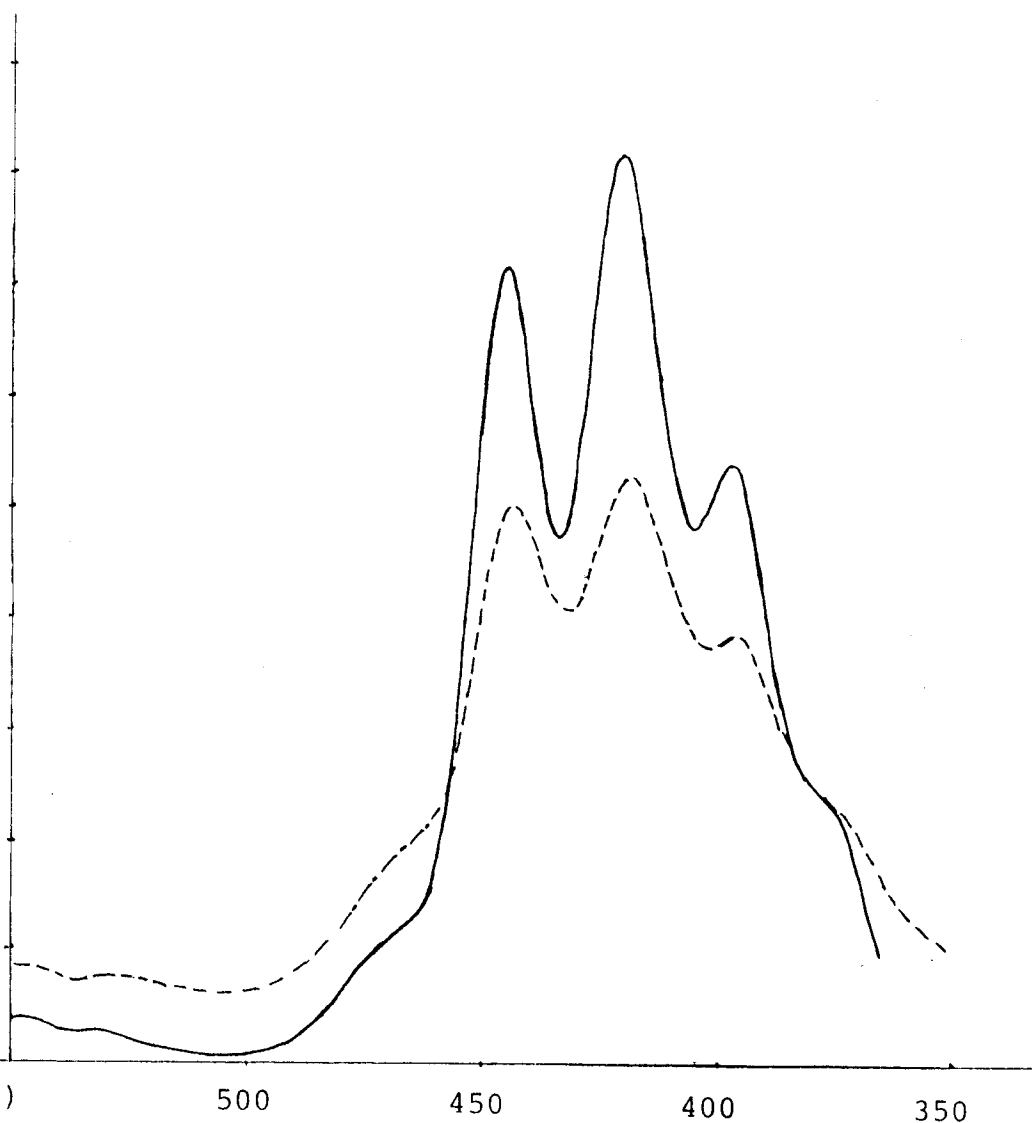


FIGURA 54. Espectro de absorção da luteoxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

TABELA 34. Composição quantitativa dos carotenóides da abóbora híbrida Tetsukabuto.

Carotenóides/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)		
	Faixa	Média	D.P.
α-caroteno	n.d.-0,5	0,2	0,2
β-caroteno	8,7-17,8	12,9	4,2.
<u>cis</u> -β-caroteno	n.d.-0,1	tr	
Mutatocromo	n.d.-0,3	0,1	0,1
α-zeacaroteno	n.d.-0,2	tr	
Neurosporeno	n.d.-5,4	1,2	2,3
Zeinoxantina	0,6-10,4	3,9	4,3
β-criptoxantina	0,8-18,0	9,3	7,7
Pigmento G não identificado ¹	n.d.-0,8	0,3	0,4
<u>cis</u> -luteína	n.d.-0,5	0,1	0,2
Luteína	3,5-33,9	19,3	11,2
Zeaxantina	tr -6,5	1,3	2,9
<u>cis</u> -taraxantina	n.d.-0,2	tr	
Taraxantina	n.d.-8,5	1,9	3,7
Flavoxantina	n.d.-0,3	0,1	0,1
<u>cis</u> -violaxantina	tr -2,7	1,3	1,2
Luteoxantina	n.d.-0,6	0,1	0,3
Neoxantina	n.d.-0,9	0,2	0,3
3,3',4'-triidroxí-α-caroteno ¹	n.d.-0,4	0,1	0,2
Total	30,3-65,4	52,4	13
Valor de vitamina A (UI/100g)	1597-4122	2.956	901

Resultado de 5 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Calculado com base na absortividade do β-caroteno.

n.d. = não detectado.

tr = traços.

D.P. = desvio padrão da amostra.

médias de 19,3µg/g (36,9%); 12,9µg/g (24,7%); 9,3µg/g (17,7%) e 3,9µg/g (7,5%), respectivamente, em 52,3µg de carotenos totais/g.

A cor mais amarela da polpa dos frutos de Tetsukabuto, em relação à moranga e à abóbora Menina Verde, se deve, portanto, ao alto teor de luteína. Nas outras cucurbitáceas estudadas anteriormente, o carotenóide mais abundante foi o β-caroteno, responsável pela cor alaranjada da polpa.

4.4.3. Mudanças com o preparo doméstico

4.4.3.1. Na descascada

A maior concentração dos carotenóides na abóbora foi observada na casca. Os teores de luteína, β-caroteno e zeaxantina na casca foram respectivamente, de cerca de 10, 6 e 20 vezes os encontrados na polpa. Apesar dessa diferença de concentração dos carotenóides na polpa e na casca, o descascamento não provocaria uma redução de mesma magnitude, pelo fato de proporção polpa e casca ser 19,6:1. A segunda coluna da Tabela 35 mostra os valores calculados de carotenóides para esta proporção.

A concentração e o número de epóxidos foram sensivelmente maiores na casca. Mutatocromo, taraxantina, cis-violaxantina foram encontrados em quantidades maiores, 5,6-monoepoxi-zeinoxantina e neoxantina foram encontrados somente na casca. A 5,6-monoepoxi-zeinoxantina (Figura 55a e b), encontrada somente na casca, foi eluída na coluna de MgO:Hyflosupercel entre a β-criptoxantina e a luteína, apresentando mancha de cor amarela e Rf 0,40. Respondeu negativamente à metilação, revelando ausência de hidroxila alílica. Exposta a vapores de HCl, mudou a cor para verde e após reação com HCl 0,1N, o espectro de absorção da solução etanólica deslocou de cerca de 20nm, hipsocromicamente, confirmando possuir o grupo 5,6-epóxido.

TABELA 35. Comparação da composição dos carotenóides da abóbora híbrida Tetsukabuto, na casca, na polpa com e sem casca.

Carotenóides/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)		
	Casca	Polpa com casca ²	Polpa
α-caroteno	18,0	1,6	0,5
β-caroteno	100,0	20,6	16,5
Mutatocromo	0,2	0,1	0,1
δ-caroteno	1,4	0,1	-
γ-caroteno	0,6	tr	-
Zeinoxantina	-	1,5	1,6
5,6-monoepoxi-zeinoxantina	3,7	0,2	-
β-criptoxantina	18,5	2,4	1,6
Luteína	296,0	32,3	18,8
Taraxantina	22,7	9,2	8,5
Pigmento G não identificado ¹	-	0,8	0,8
Zeaxantina	129,4	12,5	6,5
<u>cis</u> -violaxantina	41,1	2,9	0,9
Neoxantina	9,9	0,5	-
Total	642,1	84,7	55,8
Valor de vitamina A (UI/100g)	19876	3744	2923

Resultado de uma amostra.

¹Calculado com base na absorvidade do β-caroteno.

²Calculado com base na proporção polpa e casca 19,6:1.

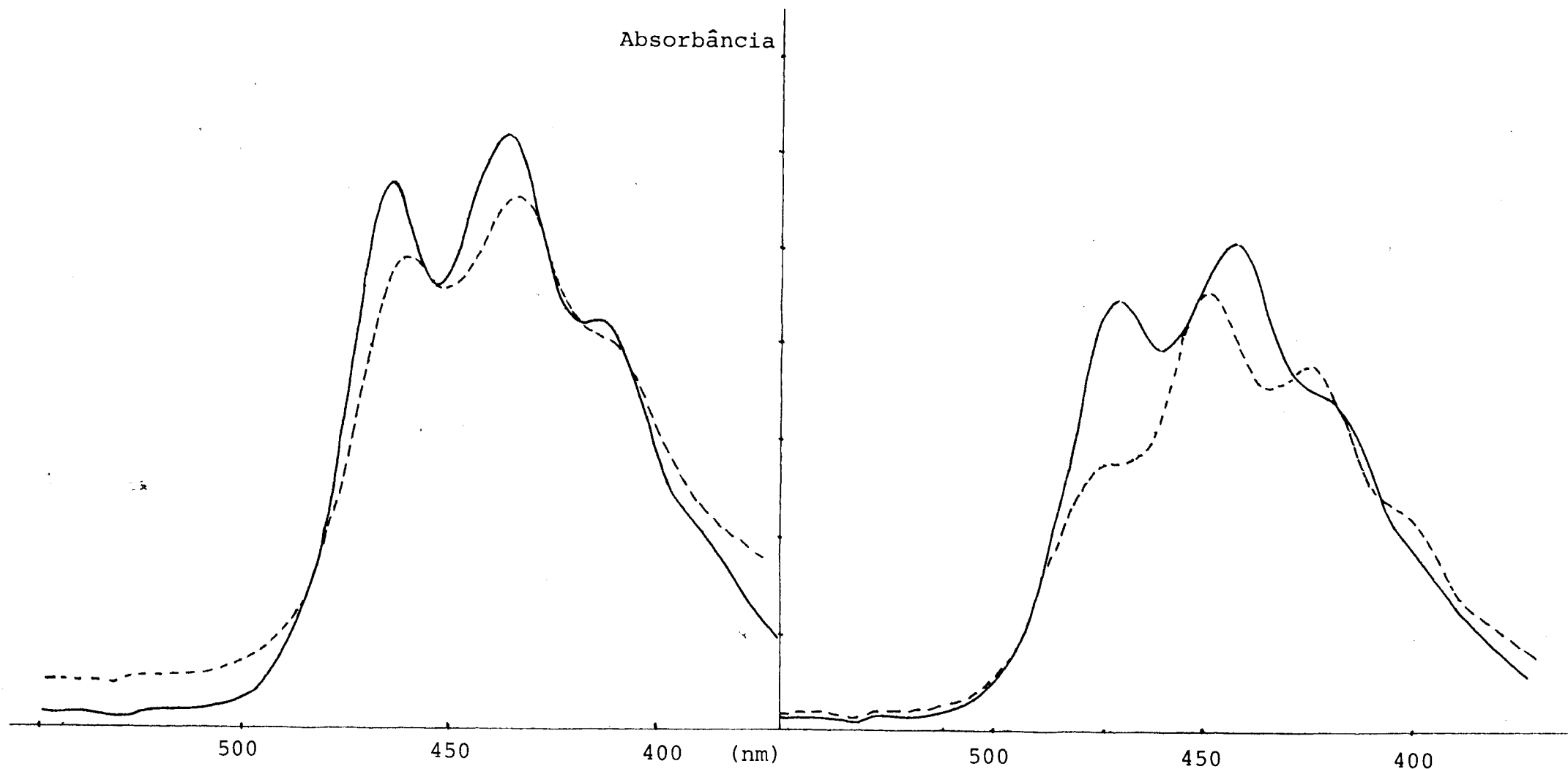


FIGURA 55a. Espectros de absorção do 5,6-monoepoxi-zeinoxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 55b. Espectros de absorção do 5,6-monoepoxi-zeinoxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos após adição de HCl 0,1N (---).

4.4.3.2. Na cozida

O cozimento, de modo geral reduziu a quantidade de carotenóides presentes, com exceção do cis- β -caroteno e da 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina, detectados em quantidades maiores, em algumas amostras cozidas (Tabela 36). O β -caroteno sofreu redução de 1,1 a 31,7%, a β -criptoxantina oscilou, luteína diminuiu de 37,1 a 48,9% e a zeaxantina, quando presente, de 33,8%.

A criptoxantina (5,8-monoepoxi-criptoxantina), ausente na amostra "in natura", foi detectada em todas as amostras cozidas, embora em quantidades pequenas. Apresentou reações idênticas ao 5,8-monoepoxi- α -criptoxantina, porém Rf de 0,32 e perfil conforme a Figura 56.

Em uma das amostras, foi encontrada na cozida, teor significativamente maior de β -criptoxantina. Nesta amostra, a 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina estava presente na "in natura" e foi reduzida a níveis não quantificáveis na cozida.

A cis-violaxantina presente na amostra "in natura" não foi detectada na cozida, confirmando a suscetibilidade deste carotenóide ao calor.

4.4.3.3. Na refogada

O tratamento reduziu em maior grau os carotenóides em geral, do que o cozimento (Tabela 36). O β -caroteno e a luteína, os carotenóides mais abundantes, foram reduzidos, respectivamente, de 17,8, 16,5 e 12,6 $\mu\text{g/g}$ em 4,5, 27,9 e 50,8% e de 24,5, 18,8 e 3,5 $\mu\text{g/g}$ em 39,2, 77,7 e 0%, mostrando uma oscilação marcante.

Epóxidos ausentes nas três amostras "in natura", como a 5,6-monoepoxi-criptoxantina, 5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina, luteoxantina e auroxantina foram detectados como produtos de degradação. A auroxantina (Figura 57) diferiu da cis-auroxantina (Fi-

TABELA 36. Mudança na composição dos carotenóides da abóbora híbrida Tetsukabuto, com o preparo doméstico¹.

Carotenóides/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)								
	1			2			3		
	"In natura"	Cozida	Refogada	"In natura"	Cozida	Refogada	"In natura"	Cozida	Refogada
α-caroteno	tr	tr	-	0,5	0,7	-	0,2	tr	-
cis-β-caroteno	0,1	-	-	-	0,9	-	-	-	-
β-caroteno	17,8	17,6	17,0	16,5	13,7	11,9	12,6	8,6	6,2
Mutacrocromo	tr	-	-	tr	-	-	tr	-	-
Neurosporeno	-	-	-	-	-	2,4	0,8	-	-
α-zeacaroteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zeinoxantina	6,3	-	0,2	1,6	-	4,8	-	0,4	-
β-criptoxantina	14,0	15,6	6,0	1,6	6,5	3,8	13,1	0,3	-
Criptoflávina	-	tr	-	-	tr	-	-	5,4	5,4
5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina	-	-	-	-	-	2,0	-	3,7	-
5,6-monoepoxi-α-criptoxantina	-	tr	tr	8,5	tr	2,1	tr	-	-
Luteína	24,5	9,4	14,9	18,8	9,6	4,2	3,5	2,9	1,1
Zeaxantina	-	-	-	6,5	4,3	-	-	1,3	4,6
Flavoxantina	0,3	0,3	1,3	-	-	-	-	-	-
cis-violaxantina	2,4	-	-	0,9	-	-	tr	0,1	-
Auroxantina	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-
Luteoxantina	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
Total	65,4	42,9	40,1	54,9	35,7	31,2	30,2	22,7	17,3
Valor de vitamina A (UI/100g)	4.140	4.233	2.837	2.925	3.040	2.300	3.359	1.883	1.040

Determinação em 3 amostras pareadas.

¹Para fins comparativos os valores nas amostras cozidas e refogadas foram calculados em peso fresco.
- = nao detectado.

| tr = | traços. |

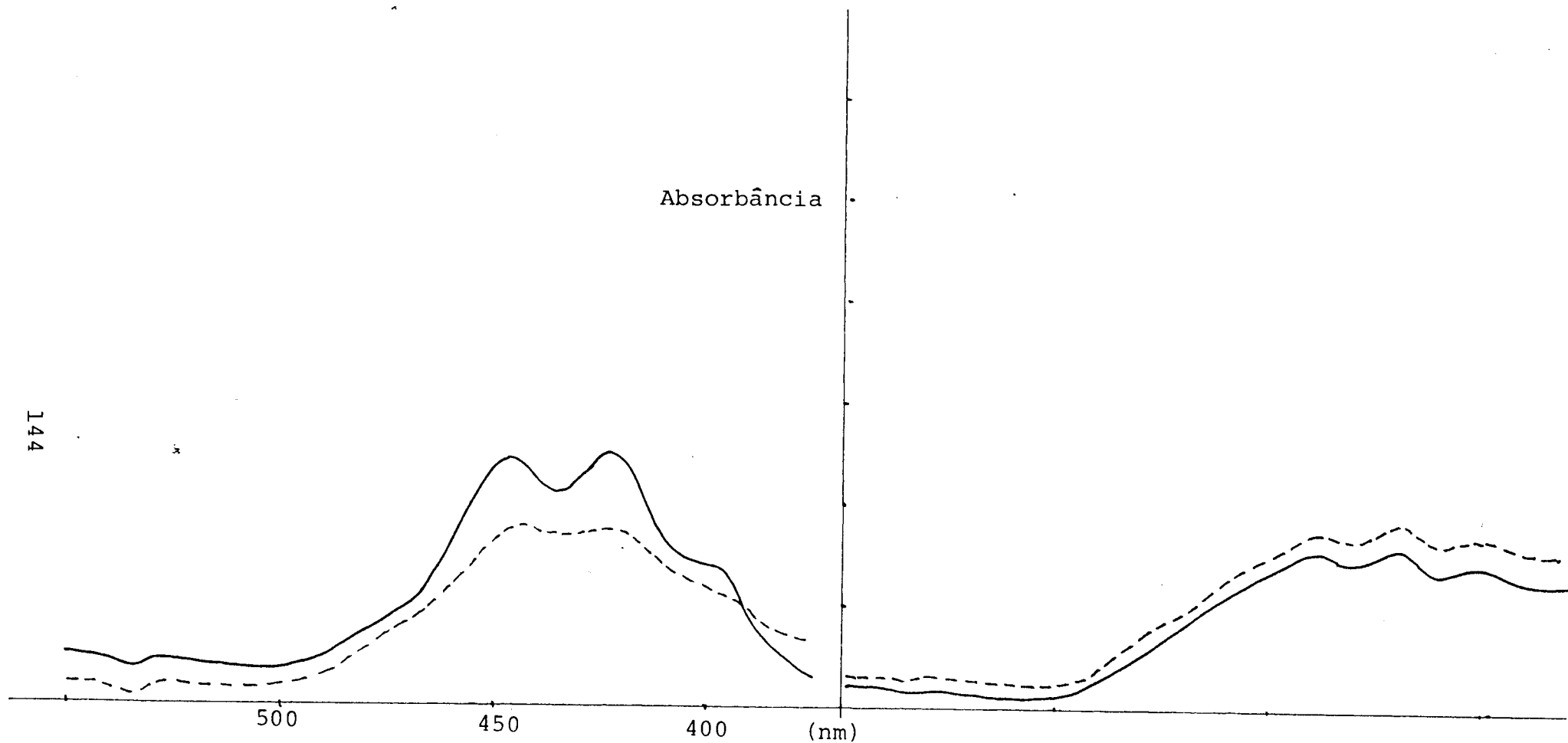


FIGURA 56. Espectros de absorção da criptoflavina (5,8-monoepoxi-criptoxantina) em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 57. Espectro de absorção da auroxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

gura 41) pelo espectro de absorção após reação de fotoisomerização, que exibiu efeito hipsocrômico de 1nm.

4.5. Carotenóides da Abóbora C.moschata Variedade Baianinha, do Nordeste

Esta abóbora de produção e consumo no Nordeste não constitui cultura para atendimento em escala comercial, portanto, recebe a denominação "variedade" e não "cultivar" ("cultivated variety").

4.5.1. Composição qualitativa

Foram separados 19 carotenóides na abóbora Baianinha em 3 amostras coletadas em épocas diferentes. As propriedades dos carotenóides estão resumidas na Tabela 37, a separação dos pigmentos de uma das amostras está esquematizada na Figura 59 e as estruturas trans estão ilustradas na Figura 58.

Foram identificados α -caroteno, β -caroteno, mutatochrome, cis- ζ -caroteno, δ -caroteno, α -zeacaroteno, neurosporeno, α -criptoxantina, zeinoxantina, cis-violaxantina, luteína, luteoxantina, cis-luteoxantina, cis-flavoxantina, taraxantina e auroxantina, também presentes nas cucurbitáceas estudadas anteriormente.

A fração 1 correspondente ao α -caroteno, ao se desenvolver na coluna de MgO:Hyflosupercel apresentou uma faixa amarela mais espalhada em relação às correspondentes obtidas em outras de terminações. Recromatografada na mesma coluna, porém, desta vez sem auxílio de vácuo, deu origem a duas faixas, ambas de cor amarela. A fração 1a foi identificada como α -caroteno e a 1b como 5,6-monoepoxi- α -caroteno. O último apresentou espectro de absorção conforme a Figura 60a, semelhante ao α -caroteno. Em camada delgada revelou comportamento também semelhante ao α -caroteno, porém, exposto a vapores de HCl mostrou mudança de cor para azul. Após a adição de gotas de HCl 0,1N à solução etanólica sofreu um efeito

TABELA 37. Propriedades dos carotenóides de abóbora *C.moschata* variedade Baianinha.

Fração ¹	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo			Valores de Rf em camada delgada	Reações químicas
1a	α -caroteno	471	441	420	0,98	trans+
1b	5,6-monoepoxi- α -caroteno	466	440	419	0,95	trans+, epóxido+ com deslocamento de 19nm após adição de HCl 0,1N
2 e 3a	β -caroteno	473	446	(424)	0,98	trans+
	Mutatocromo ²	447	423	399,5	0,95	trans+, epóxido+, sem deslocamento após adição de HCl 0,1N
3b e 4	cis- ζ -caroteno	421	397	376	0,98	cis+
5a	δ -caroteno	485	458	434	0,98	trans+
	Neurosporeno	465	439	417	0,97	trans+
	α -zeacaroteno ²	448	424	398	0,97	trans+
5b	Pigmento A ₈		443		0,71	trans+
5c e 6a	α -criptoxantina	470	441,5	420	0,46	trans+, metilação+
6b	Zeinoxantina	470	441	420	0,40	trans+, metilação-
7b	cis-violaxantina	465	440	417	0,12	cis+, epóxido+ com deslocamento de 37nm após adição de HCl 0,1N
7a	Luteína	468	440	417	0,15	trans+, metilação+
8a	cis-5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina	445	419	396	0,25	cis+, epóxido+ com deslocamento de 21nm após adição de HCl 0,1N
8b	Luteoxantina	444	420	397	0,04	trans+, epóxido+, com deslocamento de 22nm após adição de HCl 0,1N
8c	cis-luteoxantina	444	418	397	0,05	cis+, epóxido+, com deslocamento de 21nm após adição de HCl 0,1N
9	cis-flavoxantina	442	417	395	0,05	cis+, epóxido+, sem deslocamento após adição de HCl 0,1N
10	Taraxantina	466	440	419	0,05	trans+, metilação+, epóxido+, com deslocamento de 18nm após adição de HCl 0,1N
	Auroxantina	418	396	373	0,04	trans+, epóxido+, sem deslocamento após adição de HCl 0,1N

Resultado de 3 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Correspondem às frações de uma das determinações, ilustrada na Figura 59.

²Separadas em outras determinações, não ilustradas na Figura 59.

Quando não especificados, os carotenóides estão na forma trans.

Parênteses significam ombro no lugar de pico.

α -caroteno	estruturas (I)
β -caroteno	" (II)
mutatocromo	" (III)
ξ -caroteno	" (IV)
ζ -caroteno	" (XXI)
neuros poreno	" (XXVI)
α -zeacaroteno	" (XIX)
criptoxantina	" (VI)
zeinoxantina	" (XXIII)
violaxantina	" (XI)
luteína	" (VIII)
5,6, 5',8' -diepoxi - criptoxantina	" (XXIV)
luteoxantina	" (XII)
flavoxantina	" (XV)
taraxantina	" (IX)
auroxantina	" (XVII) DAS FIGURAS 4, 30, 35, 43 E 50

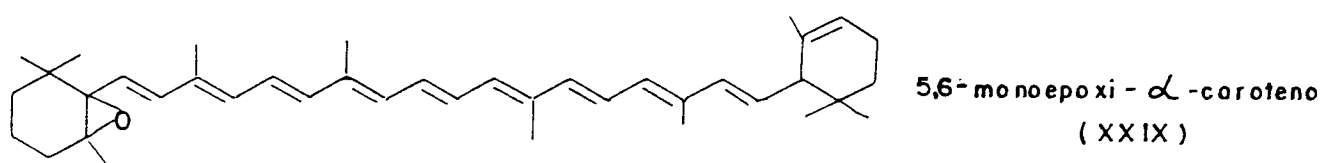


FIGURA 58. Estruturas trans dos carotenóides identificados na abóbora *C.moschata* variedade Baianinha.

Fase estacionária : Mg O - Hyflosupercel 2:1

Fase móvel : gradiente de éter etílico ou acetona em éter de petróleo

Fase estacionária : Alumina

Fase móvel : gradiente de acetona em éter de petróleo

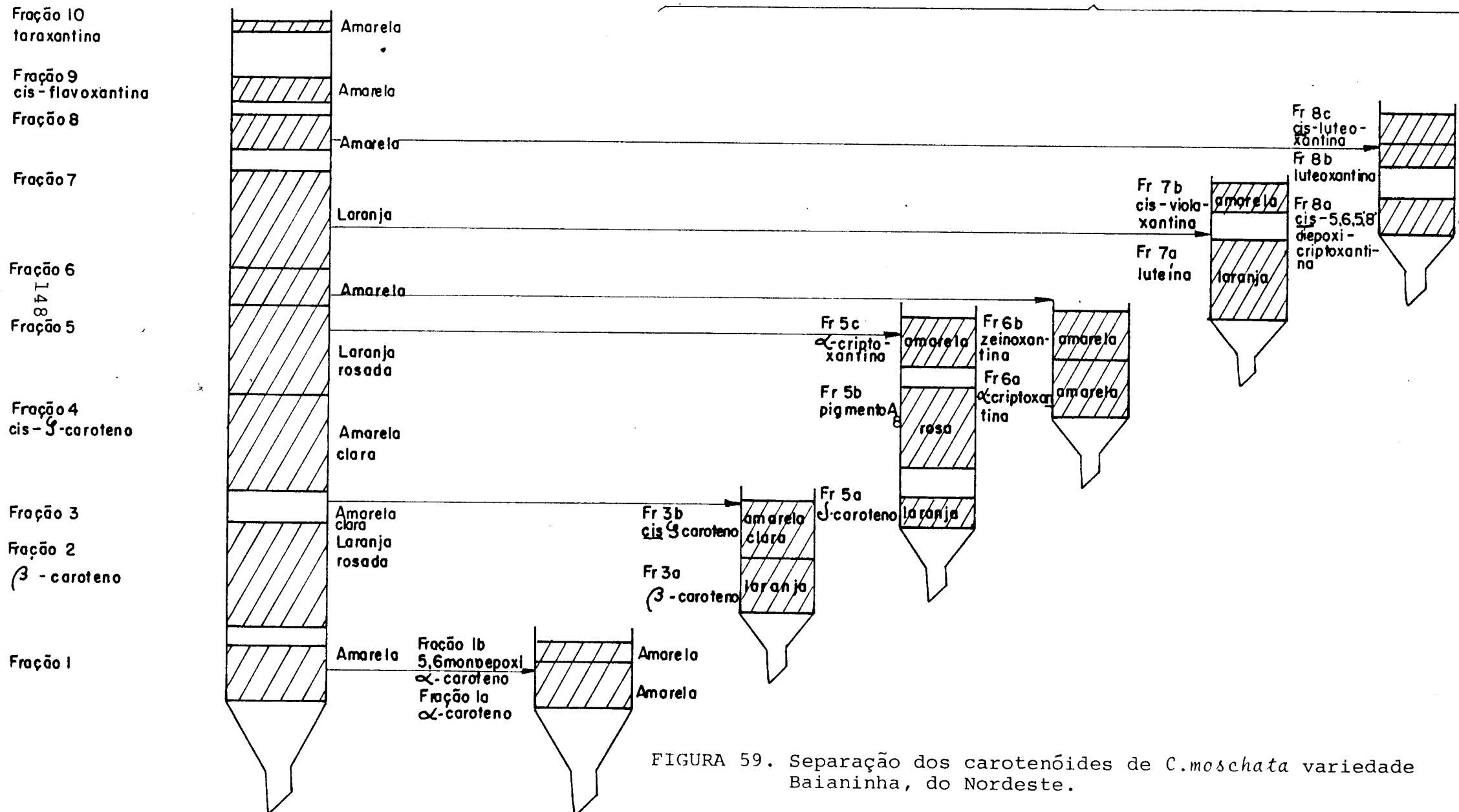


FIGURA 59. Separação dos carotenóides de *C. moschata* variedade Baianinha, do Nordeste.

hipsocrômico de 19nm, indicando possuir um grupo 5,6-epóxido (Figura 60b).

Ainda o pigmento A₈, com um só pico a 443nm, de Rf 0,71 semelhante aos A₁, ... A₇ das cucurbitáceas estudadas anteriormente, foi separado entre o δ -caroteno e a α -criptoxantina.

A cis-5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina (um monoidroxilado) foi separada por recromatografia em coluna de alumina e surpreendentemente foi eluída após a cis-violaxantina e antes da luteoxantina (ambos diidroxilados). Exibiu faixa amarela na coluna e mancha de mesma cor e Rf 0,25. Exposto a vapores de HCl mudou a cor da mancha para azul, revelando ser epóxido. Apresentou espectro de absorção conforme a Figura 61a, sem deslocamento após reação de fotoisomerização catalisada por iodo, indicando estar na forma cis. Após a adição de HCl 0,1N à solução etanólica sofreu deslocamento hipsocrômico de 21nm, confirmando possuir um grupo 5,6-epóxido. O fato de mostrar um perfil deslocado de cerca de 20nm em relação ao α -caroteno mostrou possuir um grupo 5,8-epóxido (Figura 61b). A possibilidade de ser um diidroxilado foi descartada pelo Rf maior que o da luteína.

4.5.2. Composição quantitativa

A Tabela 38 resume os resultados obtidos das 3 amostras coletadas em épocas diferentes. Embora os carotenóides identificados tenham sido essencialmente os mesmos da cultivar Menina Verde comercializada em São Paulo diferiram significativamente nos teores, maiores na variedade do Nordeste.

Esta variedade mostrou o teor mais alto de carotenóides entre as cucurbitáceas estudadas neste trabalho, apresentando uma média de 317,8 μ g/g. O carotenóide mais abundante foi o β -caroteno, com média de 234,6 μ g/g (73,8%), seguido de α -caroteno com 47,1 μ g/g (14,8%), cis- ζ -caroteno com 19,0 μ g/g (6,0%) e luteína com 8,5 μ g/g (27%).

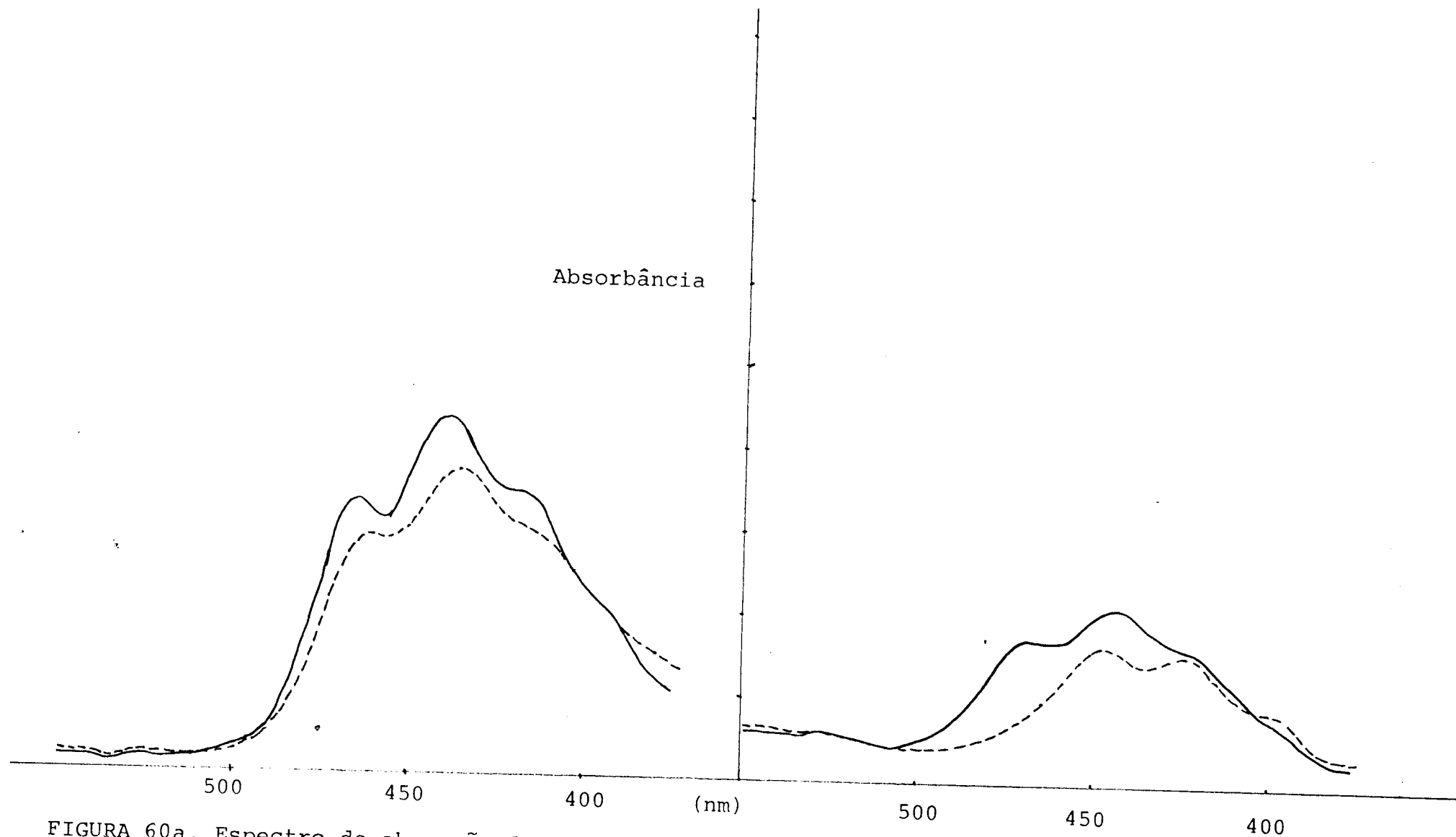


FIGURA 60a. Espectro de absorção do 5,6-monoepoxi- α -caroteno em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 60b. Espectro de absorção do 5,6-monoepoxi- α -caroteno em etanol 95% (—) e de seus produtos após adição de gotas de HCl 0,1N (---).

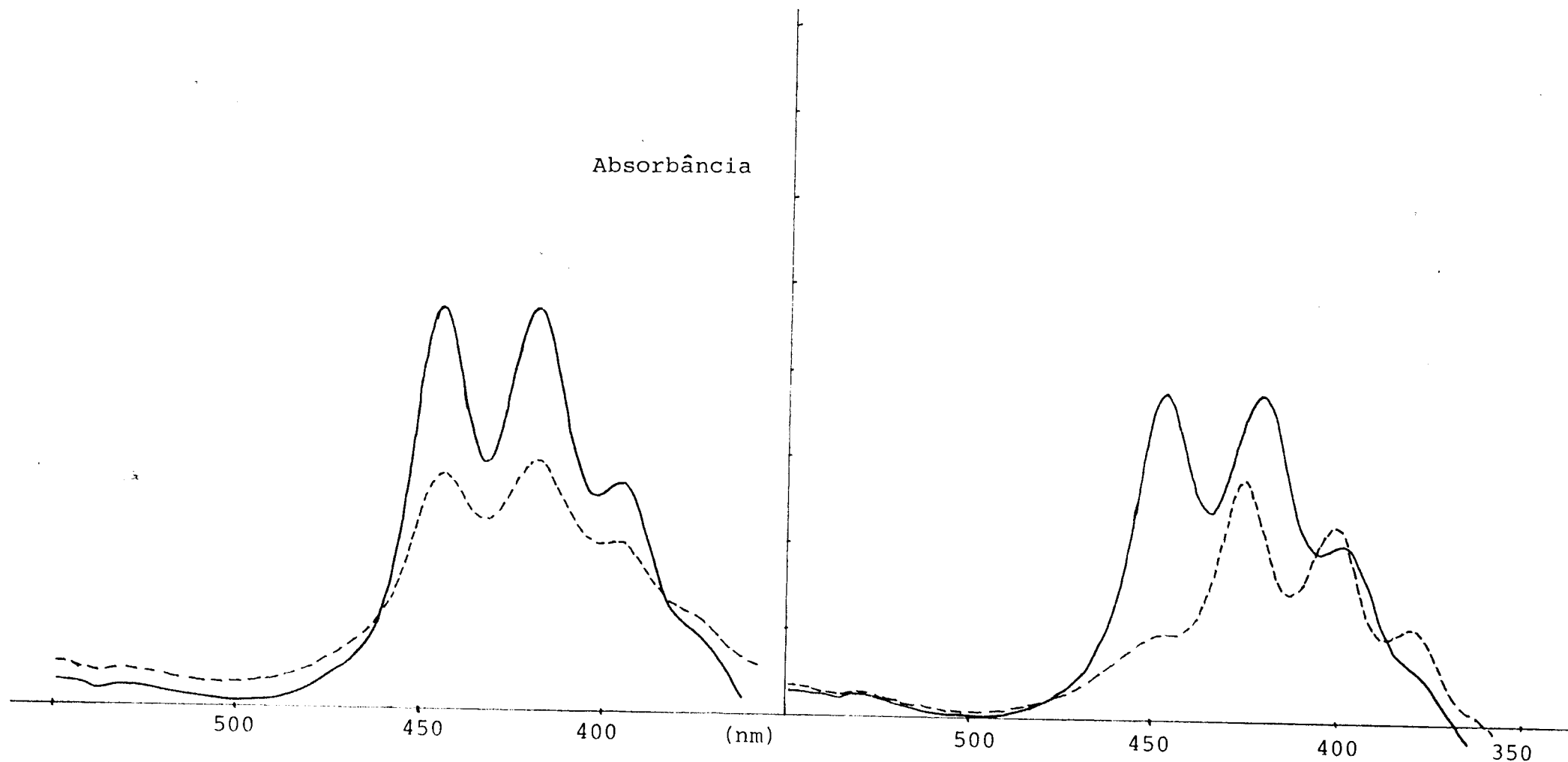


FIGURA 61a. Espectro de absorção dos cis-5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina em éter de petróleo (—) e após reação de fotoisomerização catalisada por iodo (---).

FIGURA 61b. Espectro de absorção do cis-5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina em etanol 95% (—) e de seus produtos após adição de gotas de HCl 0,1N (---).

TABELA 38. Composição quantitativa dos carotenóides de abóbora *C. moschata* variedade Baianinha.

Carotenóide/Valor de Vitamina A	Concentração ($\mu\text{g/g}$)		
	Faixa	Média	D.P.
α -caroteno	16,8-82,5	47,1	33,1
5,6-monoepoxi- α -caroteno	n.d.- 2,2	0,8	1,2
β -caroteno	125,4-294,4	234,6	94,5
Mutatocromo	n.d.- tr	tr	
<u>cis</u> - ζ -caroteno	4,9-30,4	19,0	13,0
δ -caroteno	tr - 0,7	0,4	0,4
Neurosporeno	n.d.- tr	tr	
α -zeacaroteno	n.d.- 1,7	0,8	0,9
Pigmento A_8 ¹	tr - 1,9	1,0	1,0
α -criptoxantina	2,2- 2,8	1,8	1,0
Zeinoxantina	tr - 6,3	2,5	3,3
<u>cis</u> -violaxantina	tr - 0,9	0,6	0,5
Luteína	4,8-14,5	8,5	5,2
<u>cis</u> -5,6,5',8'-diepoxi-cripto- xantina	n.d.- 0,3	tr	
Luteoxantina	tr - 0,9	0,2	0,4
<u>cis</u> -luteoxantina	n.d.- 0,5	0,2	0,3
<u>cis</u> -flavoxantina	n.d.- 0,7	0,3	0,4
Taraxantina	n.d.- tr	tr	
Auroxantina	tr - 0,3	tr	
Total	187,2-404,8	317,8	115,8
Valor de vitamina A (UI/100g)	24.641-54.404	43.175	16.209

Resultado de 3 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Calculado com base na absortividade do β -caroteno.

tr = traços.

n.d. = não detectado.

D.P. = desvio padrão da amostra.

4.6. Carotenóides da C.maxima Variedade Jerimum Caboclo

Esta cucurbitácea de produção e consumo mais difundido no Nordeste também não constitui culturas para atendimento em escala comercial, portanto, recebe a denominação "variedade".

4.6.1. Composição qualitativa

Doze carotenóides compunham o extrato saponificado de 3 amostras coletadas em épocas diferentes da Jerimum Caboclo. As características estão resumidas na Tabela 39, a separação de uma das amostras está ilustrada na Figura 63 e as estruturas estão ilustradas na Figura 62. A composição qualitativa foi semelhante à moranga de São Paulo, também de espécie *C.maxima*.

Foram identificados o α -, β -, cis- ζ -caroteno, α -criptoxantina, 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina, luteína, zeaxantina, cis-luteína, taraxantina e cis-flavoxantina, como descritos anteriormente.

Foi separado também o pigmento A₉ com um só máximo de absorção a 438nm e Rf 0,90 com características semelhantes aos pigmentos de um só pico, encontrados em outras cucurbitáceas.

Um outro pigmento H, não identificado (Figura 64), apresentando reações idênticas às do pigmento B da moranga, porém de perfil semelhante ao β -caroteno, com máximos a 468, 440, ombro a 422nm e Rf 0,89 em camada delgada, foi eluído após o pigmento A₉.

4.6.2. Determinação quantitativa

A Tabela 40 mostra a composição dos carotenóides do Jerimum Caboclo.

TABELA 39. Propriedades dos carotenóides da *C.maxíma* variedade Jerimum Caboclo, do Nordeste.

Fração ¹	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo			Valores de Rf em camada delgada de sílica gel	Reações químicas
1	α -caroteno	470	442	421	0,97	trans+
2	β -caroteno	474	446	(424)	0,98	trans+
3	<u>cis</u> - ζ -caroteno	423	398	377	0,98	cis+
4	Pigmento A ₉ não identificado ²		438		0,90	trans+, acetilação-, boridreto-
	Pigmento H não identificado ²	468	440	(422)	0,89	trans+, acetilação-
	α -criptoxantina ²	468	440	422	0,43	trans+, metilação+
	5,6-monoepoxi- α -criptoxantina ²	468	440	422	0,43	trans+, metilação+, epóxido+, com deslocamento de 21nm após adição de HCl 0,1N
5	Luteína	468	439	419	0,16	trans+, metilação+
	Zeaxantina ²	467	439	(419)	0,17	trans+, metilação-
6	<u>cis</u> -luteína	468	443	422	0,08	cis+, metilação+
7	<u>cis</u> -flavoxantina	444	419	397	0,06	cis+, metilação+, epóxido+, sem deslocamento após adição de HCl 0,1N
8	Taraxantina	467	443	418	0,13	trans+, metilação+, com deslocamento de 21nm após adição de HCl 0,1N

Resultado de 3 amostras coletadas em épocas diferentes.

¹Correspondem às frações de uma das determinações, ilustrada na Figura 60.

²Separadas em outras determinações, não ilustradas na Figura 60.

Parênteses significam ombro no lugar de pico.

Quando não especificado, o carotenóide está na forma trans.

α - caroteno	estruturas (I)
β - caroteno	" (II)
ξ - caroteno	" (IV)
α - criptoxantina	" (VI)
5,6 - monoepoxi - α -criptoxantina	" (XVI)
luteína	" (VIII)
taroxantina	" (IX)
flavoxantina	" (XV) DAS FIGURAS 4 E 30

FIGURA 62. Estruturas trans dos carotenóides identificados na *C. máxima* Jerimum Caboclo.

Fase estacionária : M g O : Hyflosupercel 1:2
 Fase móvel : gradiente de éter etílico ou acetona em éter petróleo

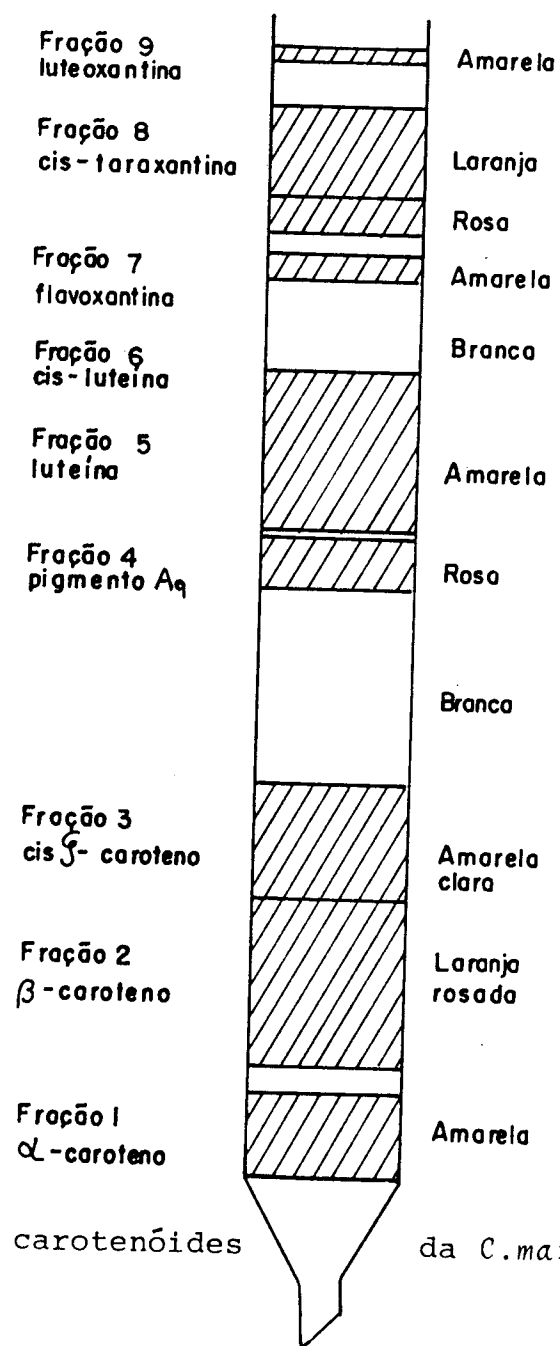


FIGURA 63. Separação dos carotenóides da *C. maxima* variedade Jerimum Caboclo, do Nordeste.

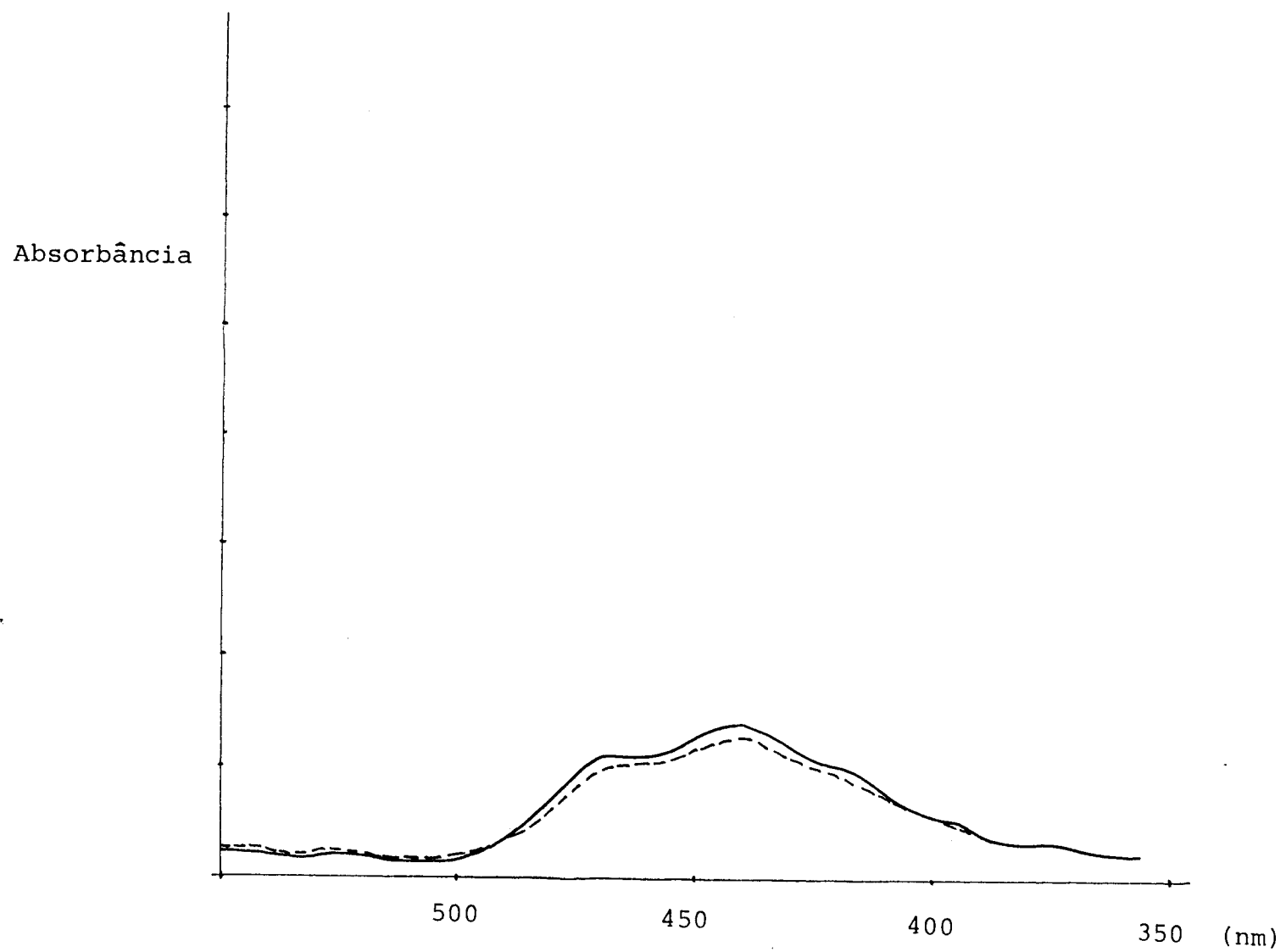


FIGURA 64. Espectros de absorção do pigmento H em éter de petróleo (—) e após fotoisomerização catalisada por iodo (---).

TABELA 40. Composição quantitativa dos carotenóides de *C.maxíma* variedade Jerimum Caboclo.

Carotenóide/Valor de vitamina A	Concentração (µg/g)		
	Faixa	Média	D.P.
α-caroteno	0,2- 0,6	0,4	0,2
β-caroteno	14,2-34,3	21,0	11,5
<u>cis</u> -ζ-caroteno	1,5- 2,7	2,1	0,6
Pigmento A ₉ não identificado ¹	tr	tr	
Pigmento H não identificado ¹	tr	tr	
α-criptoxantina	tr - 6,7	2,6	3,6
5,6-monoepoxi-α-criptoxantina	n.d.- 8,8	2,9	5,1
Luteína	0,6-128,7	45,2	72,4
Zeaxantina	n.d.- 0,2	tr	
<u>cis</u> -luteína	n.d.- 0,4	0,1	0,2
Taraxantina	n.d.- 6,0	2,0	3,5
<u>cis</u> -flavoxantina	n.d.- 0,6	0,2	0,3
Total	18,2-186,6	76,5	95,4
Valor de vitamina A (UI/100g)	2392-5984	3745	2236

Resultado de 3 amostras colhidas em épocas diferentes.

¹Calculado com base na absortividade do β-caroteno.

n.d. = não detectado.

tr = traços.

D.P. = desvio padrão da amostra.

A média dos carotenóides totais de 3 amostras colhidas em épocas diferentes foi de 76,5µg/g. Foi obtido valor de desvio padrão da amostra (95,4) bastante elevado, evidenciando a alta variabilidade de carotenóides nesta variedade.

O carotenóide mais abundante foi a luteína, com média de 45,2µg/g, seguido do β-caroteno com 21,0µg/g. Esta ordem também foi observada na abóbora híbrida Tetsukabuto. Ambas possuem cor da polpa amarela, diferente das demais, estudadas neste trabalho, que têm o β-caroteno como principal pigmento e conseqüentemente, cor de polpa alaranjada.

Bondi e Sklan (1984) observaram que os teores de carotenóides em plantas que cresceram em regiões subtropicais, durante a estação chuvosa, eram mais altos que os em plantas de estações quentes e secas. Neste estudo, os frutos das espécies provenientes do Nordeste, de clima quente e seco, de modo geral (inclusive a variedade Baianinha da espécie *C.moschata* do item 4.5), apresentaram teores mais elevados que os de São Paulo. Isto poderia ser explicado, parcialmente, pela colheita, possivelmente, num estágio mais tardio e pelo tempo de armazenamento pós-colheita geralmente maior, nas condições nordestinas. Em termos de β-caroteno, estudos em goiaba (Padula, 1983) e mamão (Kimura e Rodriguez-Amaya, 1987) têm constatado teores maiores em frutos provenientes do Nordeste, alguns da mesma cultivar.

4.7. Composição do Valor de Vitamina A

4.7.1. Nas amostras "in natura"

A Tabela 41 resume os dados referentes aos carotenóides provitamínicos A e sua distribuição em 4 cultivares e duas variedades de cucurbitáceas de São Paulo e Nordeste.

TABELA 41. Carotenóides provitamínicos A e sua distribuição em abóboras e morangas consumidas no Estado de São Paulo e Nordeste.

Espécie/Cultivar/ /Variedade	Nº amostras	Provitamina A (% participação)	Valor de vitamina A(UI/100g)	
			Média	D.P.
1. <i>C.maxima</i> cultivar Ex- posição ^{SP}				
Sem casca	5	α-caroteno (0,3%), β-caroteno (96,2%), mutacromo (0,3%) e α-criptoxantina (3,2%)	2.875	1.801
2. <i>C.moschata</i> cultivar Me- nina Verde ^{SP}				
Imatura				
Sem casca	1	α-caroteno (traços), β-caroteno (100%) e α-criptoxantina (traços)	33	
Com casca ¹	5	α-caroteno (2,9%), β-caroteno (90,9%), <u>cis</u> -β-caroteno (traços), mutacromo (traços) e α-criptoxantina (6,2%)	275	53
Madura				
Sem casca	5	α-caroteno (22,2%), β-caroteno (75,9%), mutacromo (0,5%), γ-caroteno (traços) e α-criptoxantina (1,4%)	8.624	5.594
3. <i>C.pepo</i> cultivar Caserta ^{SP}				
Sem casca	1	β-caroteno (100%), α-criptoxantina (traços)	50	
Com casca	5	β-caroteno (90,3%), α-criptoxantina (9,7%)	258	83

Continua...

TABELA 41. (Continuação...)

Espécie/Cultivar/ /Variedade	Nº amostras	Provitamina A (% participação)	Valor de vitamina A(UI/100g)	
			Média	D.P.
4. Híbrida Tetsukabuto ^{SP}				
Sem casca	5	α -caroteno (0,6%), <u>cis</u> - β -caroteno (traços), β -caroteno (72,9%), mutato <u>c</u> romo (0,2%), β -cripto <u>x</u> antina (26,3%)	2.956	901
Com casca	1	α -caroteno (3,5%), β -caroteno (91,0%), mutato <u>c</u> romo (0,2%), γ -caroteno (traços), β -criptoxan <u>t</u> ina (5,3%)	3.774	
Casca	1	α -caroteno (7,5%), β -caroteno (84,4%), mutato <u>c</u> romo (0,1%), γ -caroteno (0,2%), β -criptoxanti <u>n</u> a (7,8%)	19.876	
5. <i>C.moschata</i> var. Baianinha ^{NE}				
Sem casca	3	α -caroteno (9,1%), β -caroteno (90,6%), mutato <u>c</u> romo (traços) e α -criptoxantina (0,3%)	43.175	16.209
6. <i>C.maxíma</i> var. Jerimum Ca- boclo ^{NE}				
Sem casca ¹	3	α -caroteno (0,9%), β -caroteno (93,4%) e α -crip <u>t</u> oxantina (5,7%)	3.745	2.236

¹ O 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina não foi considerado provitamina A, devido a incerteza na localização do grupo epóxido.

D.P. = desvio padrão da amostra.

As abóboras da espécie *C.moschata* foram as que apresentaram maior valor vitamínico A, sendo a variedade Baianinha de teor mais alto (43.175 UI/100g). A cultivar Menina Verde apresentou valor médio de 8.624 UI/100g. A moranga, a Jerimum Caboclo e a híbrida Tetsukabuto apresentaram valores de vitamina A parecidos, de 2.875, 3.745 e 2.956 UI/100g, respectivamente, com maior variação entre as amostras na primeira.

Em todas as amostras, o β -caroteno foi o principal contribuinte, com porcentagem do total de carotenóides provitamina A desde 72,9% no híbrido a praticamente 100% na abobrinha Menina Verde. O α -caroteno contribuiu significativamente na abóbora Menina Verde (22,2%) e a β -criptoxantina na híbrida (26,3%). A α -criptoxantina, embora mais difundida, atingiu apenas 9,7% (abobrinha *C. pepo*).

4.7.2. Mudanças no valor de vitamina A com o preparo doméstico

4.7.2.1. Remoção da casca

Foi observado que esta operação reduz drasticamente o valor de vitamina A dos frutos das cucurbitáceas estudadas (Tabelas 26, 31, 35 e 42).

Os valores de vitamina A, já baixos, das abobrinhas *C. moschata*, Menina Verde e *C.pepo* ficaram ainda menores com o descascamento. De valores iniciais de 167 e 258 foram reduzidos para 33 e 50 UI/100g, correspondendo à redução de 80,2 e 80,6%. Na abóbora híbrida Tetsukabuto, o valor inicial de 3.744 UI/100g foi reduzido para 2.923 UI/100g, correspondendo à perda de 21,9%.

4.7.2.2. Cozimento em água

Para este procedimento foi observada uma retenção média nos valores de vitamina A, de 97,3% para a abobrinha *C.moschata*

TABELA 42. Retenção de vitamina A em polpa de abóboras e de moranga submetida ao preparo doméstico e processamento.

Espécie/cultivar	Forma	Retenção do valor de vitamina A (%)	
		Faixa	Média
<i>C.maxima</i> cultivar Exposição	Doce caseiro	33,4 a 66,7	54,4
	Refogada	82,3 a 100,0	91,1
<i>C.moschata</i> cultivar Menina Verde			
	imatura		
	Descascada ¹	-	80,2
	Cozida em água	91,9 a 100,0	97,3
	Refogada	51,5 a 77,7	64,0
	madura		
	Doce em massa enlatado ¹	-	67,5 ¹
<i>C.pepo</i> cultivar Caserta			
	Descascada	-	80,6
	Cozida em água	60,8 a 96,9	76,4
	Refogada	49,8 a 96,7	68,2
Híbrida Tetsukabuto			
	Descascada ¹	-	21,9
	Cozida em água	56,1 a 100,0	85,4
	Refogada	31,0 a 78,6	59,4

Determinações em 3 amostras pareadas, exceto no doce em massa processado e nas descascadas.

¹Determinação individual em uma amostra pareada.

Menina Verde, de 76,4% para a *C. pepo* e de 85,4% para a híbrida Tetsu kabuto (Tabela 42), existindo uma relação direta com a retenção do principal carotenóide provitamínico, o β -caroteno.

4.7.2.3. Refogar

Ao refogar, a retenção média maior foi observada na moranga, de 91,1, na abobrinha *C. pepo* de 68,2 e na híbrida Tetsuka-buto de 59,4%. Para todas as espécies foi observada variabilidade bastante ampla, conforme mostram as faixas constantes da Tabela 42.

Em geral, nesta prática culinária foi observada maior perda do valor de vitamina A do que no cozimento em água. Isto não deve significar, no entanto, que o cozimento seja o tratamento melhor em termos nutricionais, pois há evidências de que a ingestão simultânea de óleo, como ocorre no consumo do refogado, aumente a absorção de provitaminas (Fraps e Meinke, 1945 e Kläui e Bauernfeind, 1981).

4.7.2.4. Preparo do doce caseiro

Como pode ser esperado, pelo tratamento mais drástico no preparo do doce caseiro, a perda média no valor de vitamina (54,4%) foi maior que no cozimento em água ou ao refogar.

A Tabela 43 foi elaborada para atender aos profissionais de nutrição, que necessitam dos valores de vitamina A na forma em que os alimentos são consumidos. Assim, estão resumidos os resultados de determinação do valor de vitamina A nas amostras cozida e drenada, na refogada, na de doce caseiro e na de doce enlatado.

Os pesos das cucurbitáceas após cozidas e drenadas, com exceção da abobrinha Italiana, foram maiores que os daquela "innatura"

TABELA 43. Valor de vitamina A em polpa de abóboras e moranga submetidas ao preparo doméstico e ao processamento em escala piloto, expresso em 100g do produto.

Espécie/cultivar	Nº amostras	Forma	Valor de vitamina A (UI/100g)	
			Média	D.P.
<i>C. maxima</i> cultivar Exposição				
sem casca	3	Doce caseiro	1.421	1.282
	3	Refogada	2.000	1.425
<i>C. moschata</i> cultivar Menina Verde				
imatura				
com casca	3	Cozida em água e drenada	204	171
	2	Refogada	200	70
sem casca	1	Refogada	17	
madura				
sem casca	1	Doce em massa enlatado ¹	8.590	
<i>C. pepo</i> cultivar Caserta				
com casca	3	Cozida em água e drenada	228	106
	3	Refogada	221	80
Híbrida Tetsukabuto				
sem casca	3	Cozida em água e drenada	2.701	1.069
com casca	3	Refogada	2.388	1.070

¹Média de determinação em duplicata.
D.P. = desvio padrão da amostra.

correspondente, devido à incorporação de parte da água de cozimento. Ao contrário, os pesos após o refogar e o preparo dos doces (caseiro e processado) sempre foram menores, apesar da incorporação de óleo ou açúcar e outros produtos na formulação. A perda de peso neste caso, foi principalmente devido à evaporação.

4.7.3. Mudanças no valor de vitamina A com o processamento

A porcentagem de retenção no processamento em escala piloto do doce da abóbora Menina Verde foi de 67,5%, ligeiramente superior aos valores nos doces de moranga a nível doméstico (Tabela 42).

5. CONCLUSÕES

1. Os carotenóides das cucurbitáceas estudadas apresentaram uma composição bastante complexa, variando de 12 a 19 carotenóides nas diversas cultivares e/ou variedades, num total de 29 carotenóides identificados, sendo 7, α -caroteno, cis- β -caroteno, β -caroteno, mutatocromo, γ -caroteno, α -criptoxantina e β -criptoxantina, com atividade provitamínica A. As médias dos carotenóides totais variaram de 5,4 a 317,0 $\mu\text{g/g}$ e as dos valores de vitamina A, de 258 a 43.175 UI/100g, nas amostras "in natura".

2. Os seguintes carotenóides e alguns isômeros foram identificados nas amostras "in natura" como: α -caroteno, 5,6-monoepoxi- α -caroteno, cis- β -caroteno, β -caroteno, mutatocromo, cis- ζ -caroteno, δ -caroteno, γ -caroteno, aurocromo, α -zeacaroteno, neosporeneno, α -criptoxantina, 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina, zeinoxantina, 5,6-monoepoxi-zeinoxantina, β -criptoxantina, 5,6,5',6'-diepoxi-criptoxantina, 5,6,5',8'-diepoxi-criptoxantina, cis-5,6,5',8'-criptoxantina, luteína, cis-luteína, zeaxantina, taraxantina, cis-taraxantina, flavoxantina, cis-flavoxantina, violaxantina, cis-violaxantina, cis-anteraxantina, luteoxantina, cis-luteoxantina, 3,3',4'-triidroxi- α -caroteno, cis-3,3',4'-triidroxi- α -caroteno, neoxantina, auroxantina e cis-auroxantina. Portanto, foram encontrados praticamente todos os intermediários e produtos de biossíntese, bem como os produtos iniciais de biodegradação.

3. O 5,6-monoepoxi-zeinoxantina foi encontrado exclusivamente na casca da abóbora híbrida Tetsukabuto.

4. O carotenóide principal foi o β -caroteno nas cucurbitáceas de polpa alaranjada; a moranga *C. maxima* com 16,6 $\mu\text{g/g}$; a *C. moschata* cultivar Menina Verde madura com 39,3 $\mu\text{g/g}$; e a

C.moschata variedade Baianinha com 234,6µg/g; correspondentes a 36,1, 49,4 e 73,8% dos carotenóides totais. Nos frutos de polpa amarelada ou creme, a luteína foi o carotenóide mais abundante: híbrida Tetsukabuto com 19,3µg/g; *C.maxima* variedade Jerimum Caboclo com 45,2µg/g; a abobrinha *C.moschata* cultivar Menina Verde, com 3,0µg/g e a abobrinha *C.pepo* cultivar Caserta, com 4,6µg/g, correspondendo a 36,8, 59,1, 55,6 e 63,0% dos carotenóides totais.

5. As espécies de *C.moschata* apresentaram os teores mais elevados, tanto de carotenóides totais como também em valor provitamínico A. A variedade Baianinha com médias de 317,8µg/g e 43.175 UI/100g e a cultivar Menina Verde, madura, com 79,6µg/g e 8.624 UI/100g, respectivamente. A abobrinha *C.moschata* cultivar Menina Verde foi a que apresentou o menor teor de carotenóides totais com média de 5,4µg/g e a abobrinha *C.pepo* cultivar Caserta, o menor valor de vitamina A, com média de 258 UI/100g.

6. Nas abobrinhas *C.moschata* cultivar Menina Verde, *C.pepo* cultivar Caserta e na abóbora híbrida Tetsukabuto, o descascamento reduziu, respectivamente, em 85,0; 73,1 e 34,1% o teor de carotenos totais e em 80,2; 80,6 e 21,9% o valor provitamínico A.

7. Foi observado maior teor de epóxidos e menor de carotenos e de monoidroxilados na polpa com casca, do que na polpa.

8. Os tratamentos térmicos caseiros reduziram os teores de carotenóides totais e de valor de vitamina A das cucurbitáceas, respectivamente, nas faixas de 25,0 a 32,7 e 2,7 a 23,6% no cozimento; 17,3 a 41,9 e 8,9 a 40,6% no refogar, 7,7 a 29,4 e 33,3 a 66,6% no preparo do doce. Isto mostrou claramente que a redução no valor de vitamina A revela melhor o efeito dos tratamentos térmicos a nível doméstico nestas amostras do que a redução do teor de ca-

rotenóides totais. O cozimento em água apresentou a menor redução, seguido do refogar e finalmente do preparo do doce caseiro.

9. No doce em massa processado em escala piloto, a redução de vitamina A foi de 32,5%, inferior à variação observada no preparo do doce caseiro, de 33,3 a 66,6%.

10. A isomerização, a epoxidação e a hidroxilação foram as mudanças iniciais mais aparentes na degradação dos carotenóides com o tratamento térmico.

11. O tratamento térmico reduziu os teores de α -caroteno, β -caroteno, mutatocromo, α -zeacaroteno, α -criptoxantina, luteína, cis-luteína, violaxantina, cis-violaxantina, zeinoxantina, zeaxantina e 5,6-monoepoxi- α -criptoxantina. Por outro lado, apareceram ou aumentaram criptoflavina, auroxantina, cis-anteraxantina, flavoxantina, 3,3',4'-triidroxí- α -caroteno e cis-taraxantina como produtos iniciais de degradação térmica. Outros carotenóides como a β -criptoxantina, taraxantina, cis-luteoxantina e neoxantina oscilaram, compatíveis com o comportamento esperado para os intermediários de degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Almeida, L.B. (1986). Carotenóides e valor pró-vitamínico A de raízes tuberosas de hortaliças e suas alterações no processamento. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP, São Paulo.
2. Anderson, D.G. & Porter, J.W. (1962). The biosynthesis of phytoene and other carotenes by enzymes of isolated higher plant plastids, *Arch. Biochem. Biophys.*, **97**:509-19.
3. Anon. (1949). Nutrition value of canned food (Part I e II), *Nutr. Rev.*, **7**:142-6.
4. AOAC (1945). *Official Methods of Analysis*. 6th edn, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D C.
5. AOAC (1950). *Official Methods of Analysis*. 7th edn, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D C.
6. AOAC (1955). *Official Methods of Analysis*. 8th edn, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D C.
7. AOAC (1984). *Official Methods of Analysis*. 14th edn, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D C.
8. Association of Vitamin Chemists, Inc. (Ed.) (1951). *Methods of vitamin assay*. Interscience Publishers Inc., New York.
9. Austern, B.M. & Gawienowiski, A.M. (1969). In vitro biosynthesis of β -carotene corpus luteum tissue, *Lipids*, **4**:227-9.

10. Bauernfeind, J.C. (1972). Carotenoid vitamin A precursors and analogs in food and feeds, *J. Agr. Food Chem.*, 20:456-73.
11. Bauernfeind, J.C.; Adams, C.R. & Marusich, W.L. (1981). Carotenes and other vitamin A precursors in animal feed. In *Carotenoids as colorants and vitamin A precursors*, Bauernfeind, J.C. (Ed.), Academic Press, New York, pp.563-743.
12. Bauernfeind, J.C. & Cort, W.M. (1974). Nutrification of foods with added vitamin A, *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, 1:337-75.
13. Ben-Aziz, A.; Britton, G. & Goodwin, T.W. (1973). Carotene epoxides of Lycopersicon esculentum, *Phytochem.*, 12:2759-64.
14. Bon, A.M.X. & Miguel, M. (1974). O consumo de vitamina A em Ribeira, São Paulo (Brasil), *Rev. Saúde Públ.*, São Paulo, 8:87-92.
15. Bondi, A. & Sklan, D. (1984). Vitamin A and carotene in animal nutrition, *Prog. Food Nutr. Sci.*, 8:165-91.
16. Boresntein, B. & Bunnell, R.H. (1966). Carotenoids: Properties, occurrence, and utilization in foods, *Adv. Food Res.*, 15:195-276.
17. Brown, G.B. (1949). The effect of winter storage on the carotene content of carrot varieties, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 54:304-6.
18. Bureau, J.L. & Bushway, R. (1986). HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States, *J. Food Sci.*, 51:128-30.

19. Burger, M.; Hein, L.W.; Teply, L.J.; Derse, P.H. & Krieger, C.H. (1956). Vitamin, mineral, and proximate composition of frozen fruits, juices, and vegetables, *J. Agr. Food Chem.*, 4:418-25.
20. Bushway, R.J. & Wilson, A.M. (1982). Determination of α - and β -carotene in fruit and vegetables by high performance liquid chromatography, *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 15:165-9.
21. CEAGESP, (1985). *Boletim anual*. Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo, São Paulo.
22. Cholnoky, L.; Györgyfy, K.; Rónai, A.; Szabolcs, J.; Tóth, G.; Galasko, G.; Mallams, A.K.; Waight, E.S. & Weedon, B.C.L. (1969). Carotenoid and related compounds. Part XXI. Structure of neoxanthin (foliaxanthin), *J. Chem. Soc.*, (C), 1256-63.
23. Colditz, G.A.; Branch, L.G.; Lipnick, R.J.; Willet, W.C.; Rosner, B.; Posner, B.M. & Hennekens, C.H. (1985). Increased green and yellow vegetable intake and lowered cancer death in an elderly population, *J. Am. Clin. Nutr.*, 41:32-6.
24. Cooley, M.L. & Koehn, R.C. (1950). Chromatographic estimation of carotene in feeds and feed ingredients, *Anal. Chem.*, 22: 322-6.
25. Curl, A.L. & Bailey, G.F. (1957). The carotenoids of Ruby Red grapefruit, *Food Res.*, 22:63-8.

26. Davies, B.H. (1976). Carotenoids. In *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, Goodwin, T.W. (Ed.), Academic Press, London, pp.38-165.
27. De Felice, D. & Fellers, C.R. (1937). Carotene content of fresh, frozen, canned and dehydrated spinach, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 35:728-33.
28. Deuel Jr., H.J.; Johnston, C.; Meserve, E.R.; Polgár, A. & Zechmeister, L. (1945b). Stereochemical configuration and provitamin A activity IV. Neo- α -carotene B and neo- β -carotene B, *Arch. Biochem.*, 7:247-55.
29. Deuel Jr., H.J.; Johnston, C.; Sumner, E.; Polgár, A. & Zechmeister, L. (1944). Stereochemical configuration and provitamin A activity I. All-trans- β -carotene and neo- β -carotene U, *Arch. Biochem.*, 5:107-14.
30. Deuel Jr., H.J.; Sumner, E.; Johnston, C.; Polgár, A. & Zechmeister, L. (1945a). Stereochemical configuration and provitamin A activity III. All-trans- α -carotene and neo- α -carotene U, *Arch. Biochem.*, 6:157-61.
31. El-Tinay, A.H. & Chichester, C.O. (1970). Oxidation of β -carotene. Site of initial attack, *J. Org. Chem.*, 35:2290-3.
32. Ezell, B.D.; Wilcox, M.S. & Crowder, J.N. (1952). Pre- and post-harvest changes in carotene, total carotenoid and ascorbic acid content of sweet potatoes, *Plant Physiol.*, 27:355-69.

33. FAO/WHO. (1974). Handbook on human nutritional requirements, *Nutr. Rev.*, **33**:147-57.
34. Fitzgerald, G.A. & Fellers, C.R. (1938). Carotene and ascorbic acid content of fresh market and commercially frozen fruits and vegetables, *Food Res.*, **3**:109-20.
35. Fraps, G.S. & Kemmerer, A.R. (1941). Determination of carotene and cryptoxanthin in yellow corn, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**:906-9.
36. Fraps, G.S. & Meinke, W.M. (1945). Relative values of carotenes in foods as measured by storage of vitamin A in livers of rats, *Food Res.*, **10**:187-196.
37. Fujita, A. & Ajisaka, M. (1941). Über die Verteilung des Provitamins A, *Biochem. Z.*, **308**:430-8.
38. Godoy, H.T. (1985). Mudanças na composição de carotenóides durante processamento térmico e estocagem de manga (*Mangifera indica*) e mamão (*Carica papaya*). Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola - UNICAMP, Campinas.
39. Goodwin, T.W. (Ed.) (1954). *Carotenoids their comparative biochemistry*. Chemical Publishing Co. Inc., New York.
40. Goodwin, T.W. (1971). Biosynthesis of carotenoids and plant triterpenes, *Biochem. J.*, **123**:293-329.

41. Heywood, R.; Palmer, A.K.; Gregson, R.L. & Hummler, H. (1985). The toxicity of β -carotene, *Toxicol.*, **36**:91-100.
42. Holmes, A.D. & Spelman, A.F. (1946). Composition of squashes after winter storage, *Food Res.*, **11**:345-50.
43. Holmes, A.D.; Spelman, A.F. & Jones, C.P. (1945). Ascorbic acid, carotene, chlorophyll, riboflavin, and water content of summer squashes, *Food Res.*, **10**:489-96.
44. Holmes, A.D.; Spelman, A.F. & Whetherbee, R.T. (1949). Comparison of light vs. darkness for storing Butternut squashes, *Food Technol.*, **3**:269-71.
45. Holmes, A.D.; Spelman, A.F. & Wetherbee, R.T. (1954a). Composition of Butternut squashes from vines treated with maleic hydrazide, *Food Res.*, **19**:293-7.
46. Holmes, A.D.; Spelman, A.F. & Wetherbee, R.T. (1954b). Effect of storage on Butternut squash and its seeds, *J. Am. Diet. Assoc.*, **30**:138-41.
47. Holmes, A.D.; Smith, C.T. & Lachman, W.H. (1948). Variation in composition of winter squashes, *Food Res.*, **13**:123-7.
48. Hopp, R.J.; Merrow, S.B. & Elbert, E.M. (1960). Varietal differences and storage changes in β -carotene content of six varieties of winter squashes, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **76**: 569-76.

49. Horner, M.R.; Dorea, J.G.; Pereira, M.G.; Bezerra, V.L. & Salomon, J.B. (1981). Inquérito dietético com base no consumo familiar. O caso de Ilhêus, Bahia, Brasil, em 1975, *Arch. Latinoamer. Nutr.*, 31:726-39.
50. Hsieh, Y.-P. & Karel, M. (1983). Rapid extraction and determination of α - and β -carotenes in foods, *J. Chrom.*, 259:515-8.
51. IBGE (1977). *Estudo Nacional da Despesa Familiar*. Região II e IV. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro.
52. IBGE (1977). *Estudo Nacional da Despesa Familiar*. Região V. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro.
53. IBGE (1985). *Anuário Estatístico do Brasil*. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro.
54. INCAP-ICNND (1961). *Tabla de composición de alimentos para uso en América Latina*. Instituto de Nutrición de Centro América y Panamá, Guatemala.
55. ICNND (1965). *Northeast Brazil - Nutrition Survey, march-may 1963*. Interdepartmental Committee on Nutrition for National Development, Washington, DC.
56. Johnson R.M. & Baumann, C.A. (1947). Storage and distribution of vitamin A in rats fed certain isomers of carotene, *Arch. Biochem.*, 14:361-7.

57. Kemmerer, A.R.; Fraps, G.S. & Meinke, W.W. (1945). Constituents of the crude carotene of certain human foods, *Food Res.*, **10**:66-71.
58. Khachik, F.; Beecher, G.R. & Whitaker, N.F. (1986). Separation, identification, and quantification of the major carotenoid and chlorophyll constituents in extracts of several green vegetables by liquid chromatography, *J. Agric. Food Chem.*, **34**:603-16.
59. Kimura, M. & Rodriguez-Amaya, D.B. (1987). Cultivar differences, geographic effects and influence of exogenous ethylene on the carotenoid composition and vitamin A value of papaya. Abstracts of presentations 8th International Symposium on Carotenoids, Boston.
60. Kläui, H. & Bauernfeind, J.C. (1981). Carotenoids as food color. In *Carotenoid as Colorants and Vitamin A Precursors*, Bauernfeind, J.C. (Ed.), Academic Press, New York, pp.48-289.
61. Krinsky, N.I. (1971). Function. In *Carotenoids*, Isler, O., (Ed.), Birkhäuser Verlag, Basel, pp.669-716.
62. Lee, C.Y.; Smith, N.L. & Robinson, R.W. (1984). Carotenoids and vitamin A value of fresh and canned winter squashes, *Nutr. Rep. Int.*, **29**:129-33.
63. Lewis, E.P. & Merrow, S.B. (1962). Influence on the estimation of β -carotene by other carotenoids in Butternut squashes at harvest and during storage, *J. Agr. Food Chem.*, **10**:53-6.

64. Lyschovskaya, S.T.; Bogatskaya, L.N.; Vedernikov, G.V. & Petrenko, V.N. (1974). Changes in the contents of carotenoids and vitamin C in pumpkins during storage, *Tovarodevenie*, 7:22-6 (cited in *Food Sci. Technol. Abst.* (1974)).
65. Mathews-Roth, M.M. (1981). Carotenoids in medical applications. In *Carotenoid as colorants and vitamin A precursors*, Bauernfeind, J.C. (Ed.), Academic Press, New York, pp.755-81.
66. Mathews-Roth, M.M. (1985). Carotenoids and cancer prevention - experimental and epidemiological studies, *Pure Appl. Chem.*, 57:717-22.
67. Miguel, M. & Bon, A.M.X. (1974). Resultados do inquérito alimentar realizado nas cidades de Apiaí, Ribeira e Barra do Chapéu (São Paulo, Brasil), *Rev. Saúde Públ.*, São Paulo, 8:75-86.
68. Miller, J.C. & Covington, H.M. (1942). Some of the factors affecting the carotene content of sweet potatoes, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 40:519-22.
69. Moraes, G.H.K.; Brune, W. & Cambraia, J. (1974). Uma técnica para avaliação de α , β -caroteno e licopeno em material vegetal, *Rev. Ceres*, 21:63-72.
70. Nash, H.A. & Zscheile, F.P. (1945). Absorption spectrum of ζ -carotene, *Arch. Biochem.*, 7:305-11.

71. NAS-NRC (1980). *Recommended Dietary Allowances*. 9th edn, National Academy of Science, Washington, DC.
72. Neamtu, G.; Szabó, A.T.; Dan, V.; Lung, C. & Blaj, O. (1984). Chemotaxonomical research in higher plants. (XVI) Carotenoid pigments in the fruits of some local varieties of *Cucurbita*. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici*, **14**:43-8 (cited in *Hort. Abstr.*, (1986)).
73. Olson, J.A. (1964). The biosynthesis and metabolism of carotenoids and retinol (vitamin A), *J. Lipid Res.*, **5**:281-99.
74. Padula, M. (1983). Goiaba (*Psidium guajava* L.) cultivar IAC-4: carotenóides e outras propriedades, mudanças durante o processamento e estocagem. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola - UNICAMP, Campinas.
75. Pedrosa, J.F.; Casali, V.W.D.; Cheng, S.S.; Chitarra, M.I.P. & Carvalho, V.D. (1983). Variação na composição química durante o armazenamento de morangas e abóboras, *Pesq. Agrop. Bras.*, **18**:29-32.
76. Peterson, W.J. (1941). Recent developments in methods for determining carotene, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**:212-6.
77. Peto, R.; Doll, R.; Buckley, J.D. & Sporn, M.P. (1981). Can dietary β -carotene materially reduce human cancer rates?, *Nature.*, **290**:201-8.

78. Petraceck, F.J. & Zechmeister, L. (1956). Determination of par tition coefficients of carotenoids as a tool in pigment analysis, *An. Chem.*, **28**:1484-5.
79. Polgár, A. & Zechmeister, L. (1942). Isomerization of β -carotene. Isolation of a stereoisomer with increased adsorption affinity, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**:1856-61.
80. Purcell, A.E. (1958). Partition separation of carotenoids by silica-methanol columns, *Anal. Chem.*, **30**:1049-51.
81. Raymundo, L.C. & Simpson, K.L. (1972). The isolation of a poly-cis- ζ -carotene from the tangerine tomato, *Phytochem.*, **11**:397-400.
82. Rygg, G.L. (1949). Changes in carotenoid content of harvested carrots, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **54**:307-10.
83. Ritter, E. & Purcell, A.E. (1981). Carotenoid analytical methods. In *Carotenoid as colorants and vitamin A precursors*, Bauernfeind, J.C. (Ed.), Academic Press, New York, pp.815-923.
84. Rodriguez, D.B.; Raymundo, L.C.; Lee, T.-C.; Simpson, K.L. & Chichester, C.O. (1976). Carotenoid pigment changes in ripening *Momordica charantia* fruits, *Ann. Bot.*, **40**:615-24.
85. Roncada, M.J.; Wilson, D.; Mazzilli, R.N. & Gandra, Y.R. (1981). Hipovitaminose A em comunidades do estado de São Paulo, Bra sil, *Rev. Saúde Públ.*, São Paulo, **15**:338-49.

86. Russel, W.G.; Taylor, M.W. & Chichester, D.F. (1935). Colorimetric determination of carotene in plant tissue, *Plant Physiol.*, **10**:325-39.
87. Simpson, K.L. (1983). Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A, *Proc. Nutr. Soc.*, **42**:7-17.
88. Simpson, K.L. & Chichester, C.O. (1981). Metabolism and nutritional significance of carotenoids, *Ann. Rev. Nutr.*, **1**:351-74.
89. Suginome, H. & Ueno, K. (1931). *Bull. Soc. Chem. Japan*, **6**:221-8 (cited in Lewis & Merrow (1962)).
90. Sweeney, J.P. & Marsh, A.C. (1970). Separation of carotene stereoisomers in vegetables, *J. Am. Off. Anal. Chem.*, **53**:937-40.
91. Sweeney, J.P. & Marsh, A.C. (1971a). Effect of processing on provitamin A in vegetables, *J. Am. Diet. Assoc.*, **59**:238-243.
92. Sweeney, J.P. & Marsh, A.C. (1971b). Effects of selected herbicides on provitamin A content of vegetables, *J. Agr. Food Chem.*, **19**:854-6.
93. Sweeney, J.P. & Marsh, A.C. (1973). Liver storage of vitamin A in rats fed carotene stereoisomers, *J. Nutr.*, **103**:20-5.
94. Teply, L.J.; Derse, P.H.; Krieger, C.H. & Elvehjem, C.A. (1953). Vitamin B₆, folic acid, beta-carotene, ascorbic acid, thiamine, riboflavin, and niacin content and proximate composition, *J. Agr. Food Chem.*, **1**:1204-7.

95. Wall, M.E. & Kelly, E.G. (1943). Determination of pure carotene in plant tissue. A rapid chromatographic method, *Ind. Eng. Chem., An. ed.*, **15**:18-20.
96. Watt, B.K. & Merrill, A.L. (1963). *Composition of foods*. Agriculture Handbook n° 8. United States Department of Agriculture, Washington, DC.
97. Weedon, B.C.L. (1971). Occurrence. In *Carotenoids*. Isle, O. (Ed.), Birkhäuser Verlag, Basel, pp.29-62.
98. Wolf, G. (1982). Is dietary β -carotene an anti-cancer agent, *Nutr. Rev.*, **40**:257-61.
99. Zechmeister, L. (1949). Stereoisomeric provitamins A, *Vitamins Hormones*, **7**:57-81.
100. Zechmeister, L. (1962). Cis-trans isomeric carotenoids vitamin A and arylpolyenes. (cited in Lee, C.Y.; Smith, N.L. & Robinson, R.W. (1984)).
101. Zechmeister, L. & Tuzson, P. (1934). Das Pigment der *Cucurbita maxima* Duch. (Riesenkürbis), *Berichte*, **67**:824-8.
102. Zsolt, J.; Schneider, G. & Matkóvics, B. (1963). Carotenoid changes in different maize varieties during ripening, *Can. J. Biochem. Physiol.*, **41**:481-6.



Cucurbita maxima, cultivar Exposição.



Cucurbita moschata, cultivar Menina Verde, imatura.



Cucurbita moschata, cultivar Menina Verde.



Cucurbita pepo cultivar Caserta.



Híbrido F_1 , Tetsukabuto.



Cucurbita moschata, variedade Baianinha.



Cucurbita maxima, variedade Jerimum Caboclo.