

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Ruiter

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Helena Teixeira Godoy e aprovada pela Comissão Julgadora em 13.12.85.

Campinas, 13 de dezembro de 1985.

Délia R. Amay

Presidente da Banca

MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DE CAROTENÓIDES DURANTE

PROCESSAMENTO TÉRMICO E ESTOCAGEM DE MANGA

(*Mangifera indica*) e MAMÃO (*Carica Papaya*)

HELENA TEIXEIRA GODOY

Farmacêutica-Bioquímica

26/85

Orientadora

Profa. Dra. DÉLIA RODRIGUEZ-AMAYA

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

Aos meus pais, José e Helena

Ao meu irmão, José

Ao meu marido, Eduardo

À minha filhinha, Adriana

pela força, confiança e amor recebidos.

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Dêlia Rodriguez-Amaya, em especial, pela valiosa orientação e apoio dedicados a esse trabalho, os quais possibilitaram um maior desenvolvimento científico e crítico, e pela sua amizade.

À FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, não só pela bolsa de pós-graduação, mas também pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento das pesquisas no laboratório.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa inicial de pós-graduação e pelo suporte financeiro da pesquisa.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, por possibilitar o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da FEA, e em particular ao Prof. Ramón Leonardo Hinojosa Gutierrez pela colaboração e orientação no processamento das frutas.

Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos também pela colaboração no processamento.

Ao Sr. Roberto Cornachione pelo fornecimento da matéria-prima.

Ao Prof. Waldemiro Sgarbieri por permitir a utilização do espectrofotômetro no laboratório de Nutrição durante todo o trabalho.

À todos do laboratório de Análise de Alimentos que de uma forma ou outra contribuíram durante todo o trabalho.

À ABIA, Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação, pelas cópias do trabalho.

À todos que me apoiaram e incentivaram, e de alguma forma deram o seu auxílio para a conclusão da pesquisa.

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ii
RESUMO .....	iii
SUMMARY .....	ix
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. - Carotenóides de Manga .....	4
2.2. - Carotenóides de Mamão .....	8
2.3. - Degradação de Carotenóides .....	10
2.3.1.- Fatores que influem na Degradação .....	11
2.3.2.- Mecanismo de Degradação .....	14
2.3.2.1. - Isomerização <i>cis-trans</i> .....	15
2.3.2.2. - Formação de Epóxidos .....	20
2.3.3.- Perda Durante Processamento e Estocagem de Alimentos .....	21
2.4. - Modificação dos Carotenóides de Manga e Mamão Durante Processamento e Estocagem .....	25
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	28
3.1. - Matéria-prima .....	28
3.2. - Determinação de Carotenóides .....	29
3.2.1.- Extração .....	29
3.2.2.- Saponificação .....	30
3.2.3.- Cromatografia em Coluna .....	30
3.2.4.- Identificação .....	31

3  
E  
1

	Página
3.2.5. - Determinação Quantitativa .....	37
3.2.6. - Cálculo do Valor de Vitamina A .....	37
3.3. - Determinação de Sólidos Solúveis (°Brix) .....	37
3.4. - Determinação do pH .....	38
3.5. - Processamento Térmico .....	38
3.5.1. - Manga em Calda .....	38
3.5.2. - Polpa Simples de Manga .....	40
3.5.3. - Purê de Mamão Acidificado .....	40
3.6. - Estocagem .....	43
3.7. - Sistema Modelo .....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
4.1. - Carotenóides da Manga Cultivar Tommy Atkins.....	45
4.2. - Mudanças nos Carotenóides Durante o Processamento de Manga em Calda .....	58
4.3. - Mudanças nos Carotenóides Durante a Estocagem de Manga em Calda .....	58
4.4. - Carotenóides da Manga Cultivar Ouro .....	62
4.5. - Mudanças nos Carotenóides Durante o Processamento de Purê de Manga .....	65
4.6. - Mudanças nos Carotenóides Durante a Estocagem de Purê de Manga .....	67
4.7. - Carotenóides do Mamão Cultivar Solo .....	70
4.8. - Mudanças nos Carotenóides Durante o Processamento de Purê de Mamão Acidificado .....	74
4.9. - Mudanças nos Carotenóides Durante a Estocagem de Purê de Mamão Acidificado .....	80

	Página
4.10. - Variação do pH e $\varphi$ Brix Durante o Processamento e Estocagem .....	85
4.11. - Sistema Modelo .....	85
4.12. - Mecanismo de Degradação dos Carotenóides .....	89
5. CONCLUSÕES .....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
1. Composição de Carotenóides de Manga Alfonso (India) ....	7
2. Composição de Carotenóides de Mamão Bangalore (India) ..	9
3. Propriedades dos Carotenóides de Manga Cultivar Tommy Atkins .....	46
4. Efeito do processamento na composição dos carotenóides ( $\mu\text{g/g}$ ) e valor de vitamina A (UI/100g) de manga em calda cultivar Tommy Atkins .....	57
5. Efeito da estocagem na composição dos carotenóides ( $\mu\text{g/g}$ ) e valor de vitamina A (UI/100g) de manga em calda (culti- var Tommy Atkins) acondicionada em latas com revesti- mento interno de resina "epoxy" .....	60
6. Efeito da estocagem na composição dos carotenóides ( $\mu\text{g/g}$ ) e valor de vitamina A (UI/100g) de manga em calda (culti- var Tommy Atkins) acondicionada em latas sem revesti- mento interno.....	61
7. Propriedades dos carotenóides de manga cultivar Ouro ...	63
8. Efeito do processamento na composição dos carote- nóides ( $\mu\text{g/g}$ ) e valor de vitamina A (UI/100g) de purê de manga cultivar Ouro .....	66
9. Efeito da estocagem na composição dos carotenóides ( $\mu\text{g/g}$ ) e valor de vitamina A (UI/100g) de purê de manga (culti- var Ouro) acondicionado em latas com revestimento inter- no de resina "epoxy" .....	68
10. Efeito da estocagem na composição dos carotenóides ( $\mu\text{g/g}$ ) e valor de vitamina A (UI/100g) de purê de manga (culti-	

	Página
var Ouro) acondicionado em copos de vidro .....	69
11. Propriedades dos carotenóides de mamão cultivar Solo..	71
12. Efeito do processamento na composição dos carotenóides ( $\mu\text{g/g}$ ) e valor de vitamina A (UI/100g) de purê de mamão cultivar Solo.....	79
13. Efeito da estocagem na composição dos carotenóides ( $\mu\text{g/g}$ ) e valor de vitamina A (UI/100g) de purê de mamão (cultivar Solo) acondicionado em copos de vidro .....	81
14. Efeito do processamento térmico e pH na degradação do $\beta$ -caroteno .....	86
15. Efeito do tempo de cozimento na degradação do $\beta$ -caro- teno .....	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1. Degradação do licopeno proposta por Bosković (1979).....	19
2. Epóxidos derivados de $\beta$ -caroteno .....	22
3. Separação dos carotenóides de manga Tommy Atkins .....	32
4. Separação dos carotenóides de manga Ouro .....	33
5. Separação dos carotenóides de mamão Solo .....	34
6. Fluxograma do processamento de manga em calda .....	39
7. Fluxograma do processamento de purê de manga .....	41
8. Fluxograma do processamento de purê de mamão acidificado	42
9. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do $\beta$ -caroteno antes (—) e depois (----) da fotoisomerização catalizada por iodo .....	47
10. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do $\zeta$ -caroteno .....	48
11. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da $\alpha$ -criptoxantina .....	49
12. Espectro de absorção típico em etanol da violaxantina antes (—) e depois (----) da adição de HCl 0,1N.....	51
13. Espectro de absorção típico em etanol da luteoxantina antes (—) e depois (----) da adição de HCl 0,1N .....	52
14. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da auroxantina .....	53
15. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da mutatoxantina .....	54
16. Estruturas dos carotenóides encontrados em manga Tommy Atkins e Ouro .....	55

17. Reações químicas dos oxicarotenóides encontrados em manga .....	56
18. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do 5,8-monoepoxi- $\beta$ -caroteno .....	64
19. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do $\gamma$ -caroteno .....	72
20. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da criptoxantina antes (—) e depois (---) da isomerização catalizada por iodo .....	73
21. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do licopeno antes (—) e depois (---) da isomerização catalizada por iodo .....	75
22. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do <i>cis</i> -licopeno antes (—) e depois (---) da isomerização catalizada por iodo .....	76
23. Estruturas dos carotenóides encontrados em mamão Solo...	77
24. Reações químicas dos oxicarotenóides encontrados em mamão.	78
25. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da crisantemaxantina .....	83
26. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da fração não identificada, que surgiu durante a estocagem de purê de mamão .....	84

## RESUMO

Embora a degradação dos carotenóides (pigmentos naturais), com conseqüente perda de cor e valor de vitamina A, seja um problema bastante conhecido, o mecanismo pelo qual esse processo acontece não está bem esclarecido. Isso se deve, pelo menos em parte, ao fato que na maioria dos estudos somente a perda do conteúdo total de carotenóides foi medida. Neste trabalho foram acompanhadas individualmente as mudanças dos carotenóides durante processamento e estocagem de duas frutas tropicais de grande importância para o Brasil, manga (*Mangifera indica*) e mamão (*Carica papaya*). Assim puderam ser avaliadas a susceptibilidade à degradação de carotenóides diferentes e determinadas com maior exatidão as alterações no valor de vitamina A.

Foram utilizadas mangas do cultivar Tommy Atkins na elaboração de manga em calda e do cultivar Ouro no preparo do purê de manga. Para o purê de mamão acidificado utilizou-se o cultivar Solo.

Os carotenóides  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno,  $\alpha$ -criptoxantina, violaxantina, luteoxantina, auroxantina e mutatoxantina foram encontrados nas amostras do cultivar Tommy Atkins. Com exceção à auroxantina, os mesmos carotenóides foram detectados no cultivar Ouro, além de um outro pigmento, o 5,8-monoepoxi- $\beta$ -caroteno. O principal pigmento foi o  $\beta$ -caroteno, representando 76% de 23,8  $\mu\text{g/g}$  de carotenóides totais na manga Ouro e 70% de 19,1  $\mu\text{g/g}$  na manga Tommy Atkins. O  $\beta$ -caroteno (atividade 100%) e o 5,8-monoepoxi- $\beta$ -caroteno (atividade 50%) deram um valor de vitamina A de 3141 e 2266 UI/100g para manga Ouro e Tommy Atkins, respectivamente.

No mamão foram identificados o  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno,  $\gamma$ -caroteno,  $\beta$ -criptoxantina, licopeno e *cis*-licopeno. O principal pigmento foi o licopeno, um carotenóide que não apresenta atividade provitamínica, constituindo 58% do conteúdo total de carotenóides de 39,8  $\mu\text{g/g}$ . O valor de vitamina A de 1060 UI/100g foi obtido através da contribuição em conjunto dos precursores  $\beta$ -caroteno,  $\gamma$ -caroteno (atividade 50%) e  $\beta$ -criptoxantina (atividade 50%).

Durante o processamento térmico a alteração dos carotenóides mais evidente na manga em calda foi a diminuição de 42% de violaxantina, acompanhada por um aumento de luteoxantina e auroxantina, uma mudança estrutural e quantitativamente compatível com a conversão do grupo 5,6 para 5,8-epóxido. Nos dez meses de estocagem o conteúdo do  $\beta$ -caroteno praticamente não se alterou nas mangas acondicionadas em latas com revestimento interno de resina "epoxy". Entretanto observou-se uma tendência, embora ainda pequena (12%), de degradação nos pedaços em latas sem revestimento interno. Em ambos os casos ocorreu uma redução drástica (50%) entre o décimo e o décimo quarto mês. Em consequência do comportamento do  $\beta$ -caroteno, o valor de vitamina A não sofreu grandes alterações até o décimo mês, a partir do qual teve seu valor reduzido de 2267 e 2067 para 1517 e 1134 UI/100g nas mangas em latas com e sem revestimento interno, respectivamente. Pode-se notar uma tendência da violaxantina em diminuir e da luteoxantina e auroxantina em aumentar.

No purê de manga o  $\beta$ -caroteno diminuiu de 18,0 a 15,7  $\mu\text{g/g}$  (perda de 13%), e no geral os epóxidos (violaxantina, luteoxantina e mutatoxantina) aumentaram como consequência do tratamento térmico. Houve inclusive o aparecimento de auroxanti-

na, uma alteração que só pode ser explicada por hidroxilação junto com epoxidação. O valor de vitamina A diminuiu 16% em decorrência da degradação do  $\beta$ -caroteno. O conteúdo de  $\beta$ -caroteno no purê em latas manteve-se constante, enquanto que nos copos a perda chegou a 18%, nos primeiros dez meses de estocagem, uma observação compatível com a maior exposição à luz dos carotenóides nos copos. Como no caso anterior de manga em calda, o teor de  $\beta$ -caroteno também diminuiu em 50% nos dois tipos de embalagem, nos últimos quatro meses de estocagem. Em razão desse comportamento o valor de vitamina A sofreu uma perda de 17% nos copos, durante os dez primeiros meses e após o término dos quatorze meses de estocagem reduziu-se de 2649 UI/100g para 1342 e 1292 UI/100g nas latas e copos, respectivamente.

Como resultado também do processamento, no purê de mamão o licopeno sofreu uma perda de 19%, enquanto que o *cis*-licopeno aumentou sete vezes (0,2 a 15,  $\mu\text{g/g}$ ). A criptoxantina diminuiu em 34% e verificou-se o aparecimento de seu epóxido (5,8-monoepóxido-criptoxantina). O teor de  $\beta$ -caroteno manteve-se constante. Durante o período de estocagem de quatorze meses as concentrações de  $\beta$ -caroteno e *cis*-licopeno não diminuíram, enquanto que as perdas de licopeno e criptoxantina foram de 11 e 27%, respectivamente. Dois novos pigmentos surgiram após o primeiro mês de estocagem, crisantemaxantina e auroxantina. Ao final dos quatorze meses, o valor inicial de vitamina A de 866 passou para 640 UI/100g, representando uma perda de 26%, devido à perda de criptoxantina.

No sistema modelo com  $\beta$ -caroteno, verificou-se uma perda de 10% a pH 6,3 durante o cozimento a 80°C por 10 minutos. Esse efeito foi mais acentuado em pH ácido (4,1), chegando a uma

diminuição de 16%. Como era esperado, aumentando-se o tempo de cozimento a perda de  $\beta$ -caroteno aumentava gradativamente. O processo de pasteurização teve um efeito menor sobre o conteúdo do pigmento, sendo observadas perdas de no máximo 4% a pH 6,3 e 8% a pH 4,1. A formação de isocriptoxantina no sistema modelo vem reforçar a observação anteriormente feita sobre hidroxilação durante o processo de degradação.

Uma análise de todos os resultados, em termos de mecanismo de degradação, confirma a importância da estrutura tanto na velocidade como na rota da degradação. O licopeno parece degradar mais facilmente que o  $\beta$ -caroteno e as xantofilas mais facilmente que os carotenos. Durante o processamento térmico, o licopeno (acíclico) sofreu isomerização mas a sua transformação em derivados epóxidos não foi observada, nem durante a estocagem por quatorze meses. Já com o  $\beta$ -caroteno (cíclico) e seus derivados hidroxilados, a conversão em epóxidos foi evidente, mas o fenômeno da isomerização não foi constatado.

## SUMMARY

Although the degradation of carotenoids (natural pigments), with concomitant loss of color and vitamin A value, is a well known problem, the mechanism by which this process occurs has not been established. This is due, at least in part, to the fact that in majority of the studies, only the loss of total carotenoid content had been measured. The present work followed individually the changes in the carotenoids during processing and storage of two tropical fruits of great importance to Brazil, mango (*Mangifera indica*) and papaya (*Carica papaya*). Thus, susceptibility to degradation of different carotenoids could be evaluated and alteration of the vitamin A value determined more accurately.

Mangoes of the cultivars Tommy Atkins and Golden were used in the preparation of mango slices and mango puree, respectively. For the acidified papaya puree, the cultivar Solo was utilized.

The carotenoids  $\beta$ -carotene,  $\zeta$ -carotene,  $\alpha$ -cryptoxanthin, violaxanthin, luteoxanthin, auroxanthin and mutatoxanthin were found in the samples of cultivar Tommy Atkins. With the exception of auroxanthin, the same carotenoids were detected in the cultivar Golden, along with another pigment, 5,8-monoepoxy- $\beta$ -carotene. The principal pigment was  $\beta$ -carotene, representing 76% of the total carotenoid content of 23,8  $\mu\text{g/g}$  in the Golden mango and 70% of 19,1  $\mu\text{g/g}$  in the Tommy Atkins mango.  $\beta$ -carotene (100% activity) and 5,8-monoepoxy- $\beta$ -carotene (50% activity) gave a vitamin A value of 3,141 and 2,266 IU/100g for the Golden and Tommy Atkins mangoes, respectively.

In papaya  $\beta$ -carotene,  $\zeta$ -carotene,  $\gamma$ -carotene,  $\beta$ -cryptoxanthin, lycopene and *cis*-lycopene were identified. The principal pigment was lycopene, a carotenoid which does not exhibit provitamin activity, comprising 58% of the total carotenoid content of 39,8  $\mu\text{g/g}$ . The vitamin A value of 1,060 IU/100g was obtained from the joint contribution of the precursors  $\beta$ -carotene,  $\gamma$ -carotene (50% activity) and  $\beta$ -cryptoxanthin (50% activity).

During thermal processing, the most evident alteration of the carotenoids in mango slices was the 42% decrease of violaxanthin, accompanied by an increase of luteoxanthin and auroxanthin, a change which is structurally and quantitatively compatible with the conversion of 5,6- to 5,8-epoxide. During ten months of storage, the  $\beta$ -carotene content practically was not altered in mango slices packed in lacquered cans. On the other hand, a tendency to degrade, though still small, was observed in the slices in tin plate cans. In both cases, a drastic reduction (50%) occurred between the tenth and fourteenth month. As a consequence of the behaviour of  $\beta$ -carotene, the vitamin A value did not suffer any marked alteration until the tenth month, but from then on had its value reduced from 2,267 and 2,067 to 1,517 and 1,134 IU/100g in the mangoes in lacquered and tin plate cans, respectively. A tendency of violaxanthin to decrease and of luteoxanthin and auroxanthin to increase could be noted.

In mango puree,  $\beta$ -carotene decreased from 18,0 to 15,7  $\mu\text{g/g}$  (13% loss), and in general the epoxides (violaxanthin, luteoxanthin and mutatoxanthin) increased as a consequence of the heat treatment. There was in fact the appearance of auroxanthin, an alteration which can only be explained by hydroxylation along with epoxidation. The vitamin A value was lowered

by 16% as a result of  $\beta$ -carotene degradation. The  $\beta$ -carotene content in canned puree remained constant, while in glasses the loss reached 18%, an observation compatible with the greater exposure of the carotenoids to light in the latter container. As in the previous case of the mango slices, the  $\beta$ -carotene concentration decreased by 50% in both types of packaging in the last four months of storage. Because of this trend, the vitamin A value suffered a loss of 17% in the glasses during the first ten months. At the end of the fourteen months of storage, it was reduced from 2,649 IU/100g to 1,342 and 1,292 IU/100g in cans and glasses, respectively.

Also as a result of processing, in the papaya puree lycopene suffered a loss of 19% while *cis*-lycopene increased seven-fold (0,2 to 1,5  $\mu$ g/g). Cryptoxanthin decreased by 34% and the appearance of its epoxide (5,8-monoepoxy-cryptoxanthin) was observed. The  $\beta$ -carotene level was maintained. During the fourteen month storage period the  $\beta$ -carotene and *cis*-lycopene concentrations did not change while losses of lycopene and cryptoxanthin were at 11 and 27%, respectively. Two new pigments were detected after the first month of storage, cryptoxanthin and auroxanthin. After fourteen months, the initial vitamin A value of 866 was lowered to 640 IU/100g, representing a 26% loss, due to the degradation of cryptoxanthin.

In a  $\beta$ -carotene model system, a 10% loss was seen on heating at 80°C for 10 minutes at a pH of 6,3. The effect was more pronounced at pH 4,1, reaching a loss of 18%. As could be expected,  $\beta$ -carotene degradation increased with the heating time. The pasteurization affected the pigments much less, with losses of no more than 4% at pH 6,3 and 8% at pH 4,1. The forma-

tion of isocryptoxanthin in the model system reinforced the observation previously made about hydroxylation as a part of the degradation process.

An over-all analysis of the results in terms of the degradation mechanism confirms the importance of structure on the velocity as well as route of degradation. Lycopene appeared to degrade more easily than  $\beta$ -carotene and the xanthophylls more easily than the carotenes. During thermal processing, lycopene (acyclic) suffered isomerization but its epoxide derivatives were not detected, even during the storage for fourteen months. On the other hand, in  $\beta$ -carotene (cyclic) and its hydroxylated derivatives, conversion to the epoxides was evident but the isomerization phenomenon was not observed.

## 1. INTRODUÇÃO

As diversas condições de clima e solo que apresenta o território brasileiro possibilita a produção de uma grande variedade de frutas que são consumidas "in natura" ou utilizadas como matéria-prima na indústria de alimentos. O processamento permite que as frutas possam ser consumidas durante o período de entressafra, diminuindo as perdas durante a safra e ainda permitindo uma nova opção ao consumidor. Além de suprir o mercado interno, a industrialização dessas frutas abre e amplia divisas através das exportações.

Muitas frutas, principalmente as tropicais, devem a sua coloração atraente e agradável a um grupo de pigmentos naturais chamados carotenóides. A retenção dos carotenóides é um desejo das indústrias alimentícias, já que a cor é um fator decisivo na aceitabilidade do produto. Alguns carotenóides atuam também como precursores de vitamina A, uma função de grande importância para o país, pois a deficiência de vitamina A é considerada um dos problemas nutricionais mais sérios.

A facilidade com que os carotenóides degradam, especialmente quando o seu estado natural é perturbado, é um fato de conhecimento geral. O mecanismo pelo qual a degradação acontece, porém, não está bem esclarecido, uma vez que os trabalhos sobre o assunto, mesmo nos países desenvolvidos, envolve a medida somente de carotenóides totais.

O presente estudo tem por objetivos: (a) determinar a composição de carotenóides, de cultivares brasileiros, de duas frutas tropicais importantes, a manga (*Mangifera indica*) e o mamão (*Carica papaya*); (b) calcular de forma mais correta o valor

de vitamina A, levando em consideração apenas os precursores vitamínicos; (c) avaliar as perdas dos carotenóides e vitamina A durante o processamento, utilizando técnicas recomendadas para esses produtos, e durante a estocagem, simulando condições normais de armazenamento; (d) esclarecer o efeito da estrutura dos carotenóides no processo de degradação, acompanhando individualmente a mudança de cada um; (e) confirmar as mudanças observadas, nos sistemas alimentícios, em sistema modelo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os carotenóides são considerados os mais difundidos dos pigmentos naturais. Nas plantas estão complexados com proteínas como parte constituinte dos cloroplastos e cromoplastos na folha e casca de frutas e vegetais, e esterificados com ácidos graxos na polpa das frutas (Goodwin, 1976). Os carotenóides não são sintetizados pelos animais; alguma pigmentação é devida à ingestão de carotenóides, que são transformados em pigmentos típicos de animais, e sua deposição nos tecidos gordurosos.

Foram atribuídas funções diversas sobre os carotenóides, e por causa dessa versatibilidade tem sido objeto de estudo de químicos, bioquímicos, biólogos, engenheiros e nutricionistas. Nos alimentos apresentam duas funções principais: (1) corantes naturais de muitos alimentos; (2) precursores de vitamina A. Recentemente tem sido novamente muito citados na literatura devido à sua possível ação inibidora de certos tipos de câncer, principalmente após a publicação do relatório da Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos, que recomenda o consumo de alimentos ricos em carotenóides (NAS-NRC, 1980).

Os valores de vitamina A provenientes dos carotenóides citados nas tabelas de composição de alimentos (Franco, 1982) são atualmente considerados duvidosos, pois o cálculo é baseado apenas na absorção a 450nm. Isso inclui carotenóides ativos e inativos, superestimando o valor, da mesma forma que exclui alguns outros ativos que absorvem abaixo desse comprimento de onda. Alguns trabalhos mostram claramente a falha nesse cálculo (Gebhart et al., 1977; Ogunlesi e Lee, 1979 e Cecchi e Rodriguez-Amaya, 1981a e 1981b).

Em termos de conteúdo de carotenóides, as frutas podem ser divididas em oito grupos principais: 1) frutas que produzem quantidades insignificantes de carotenóides; 2) frutas que produzem principalmente carotenóides característicos dos cloroplastos (luteína,  $\beta$ -caroteno e violaxantina); 3) frutas em que há predomínio da síntese de licopeno e seus precursores; 4) frutas em que o  $\beta$ -caroteno e seus derivados são os pigmentos principais; 5) frutas que sintetizam grande quantidade de epóxidos; 6) frutas que sintetizam pigmentos que são quase que exclusivamente específicos da espécie; 7) frutas que sintetizam principalmente poli-*cis*-carotenóides e 8) frutas que sintetizam principalmente apocarotenóides (Goodwin, 1976).

## 2.1. Carotenóides de Manga

Fonseca et al. (1969) fizeram um levantamento do teor de  $\beta$ -caroteno em frutas e hortaliças brasileiras e relataram que a manga (*Mangifera indica*) é uma ótima fonte de  $\beta$ -caroteno (29.700  $\mu\text{g/g}$ ). Em estudos comparativos com várias frutas tropicais, Czyhrinciw (1969) mostrou que a manga possui alta atividade provitamínica.

Embora a manga seja uma das frutas mais comuns nos países tropicais, e muito rica em carotenóides (Hulme, 1971) que são os responsáveis pela sua coloração amarela, ainda são poucas as informações sobre sua composição dos carotenóides. Nas primeiras pesquisas foram apenas isolados os carotenos, que através dos espectros de absorção concluiu-se ser uma mistura de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno.

Sadama e Ahmad (1946) estudaram os carotenóides de diferentes variedades de mangas indianas, por métodos cromatográficos e colorimétricos, relatando a presença de  $\beta$ -caroteno, neo- $\beta$ -caroteno, luteína e outros dois carotenos não identificados. Os mesmos autores (1949) avaliaram o efeito do amadurecimento no conteúdo dos carotenóides, observando um aumento significativo do  $\beta$ -caroteno e xantofilas quando a fruta se apresentava totalmente madura. O aumento progressivo de carotenóides durante o amadurecimento foi confirmado por Ramarsarna et al. (1946), Goodwin (1952) e Medina et al. (1981), que também verificaram ser o  $\beta$ -caroteno o pigmento encontrado em maior proporção, 37% na fruta verde e 50% na fruta madura. Morga et al. (1979) notaram um aumento rápido no conteúdo total de carotenóides de manga Carabao (Filipinas) no segundo dia após a colheita, chegando a um conteúdo máximo no sexto dia a partir do qual começou a diminuir. Resultados semelhantes foram observados por Ramarsarna e Banerjee (1940).

O  $\beta$ -caroteno é encontrado em quantidade muito variável, dependendo da variedade de manga, região onde é cultivada, práticas culturais e do estágio de maturação no tempo da colheita (Morga et al., 1979). Pode-se dizer que a quantidade de  $\beta$ -caroteno em manga varia de 0,35 a 42,0mg por 100g de polpa (Krishnamurthy et al., 1960). George et al. (1969) estudaram trinta variedades de mangas, cultivadas em Porto Rico, em relação ao teor de  $\beta$ -caroteno, constatando uma variação de 400 a 8000 UI/100g de polpa. Algumas variedades foram analisadas dois anos consecutivos e as diferenças observadas foram atribuídas ao diferente grau de maturação na época da colheita.

Nos estudos de Thomas (1975) ficou claro que a temperatura de estocagem é um fator importante na formação dos carotenóides. Comparando-se mangas deixadas a amadurecer normalmente à temperatura ambiente com mangas que foram resfriadas previamente, a quantidade e qualidade dos carotenóides foram diferentes. As mangas sujeitas ao resfriamento antes de amadurecer tiveram quantidades de 22% a 53% mais baixas. Krishnamurthy e Subramanyam (1973) mostraram que o conteúdo de  $\beta$ -caroteno e carotenóides totais era muito inferior em mangas de variedade Alfonso amadurecidas a 10°C. A quantidade representava 30% em relação às frutas amadurecidas à temperaturas ambiente (28°C).

Ao contrário dos outros trabalhos que quantificaram apenas o conteúdo total de  $\beta$ -caroteno, e em um caso a xantofila total, Jungalwala e Cama (1963), utilizando mangas indianas da variedade Alfonso, determinaram a distribuição quali e quantitativa dos carotenóides constituintes. Foram identificados dezesseis carotenóides, onde o  $\beta$ -caroteno confirmou ser o principal pigmento, representando 60% de um total de carotenóides de 12,5 mg/100g (Tabela 1). Foi verificada a presença dos carotenóides epóxidos, luteoxantina e violaxantina, em quantidades significantes, pigmentos estes raramente encontrados ou presentes apenas em traços em outras frutas. Um outro fato interessante, do ponto de vista da biossíntese, é que todos os oxicarotenóides encontrados eram derivados do  $\beta$ -caroteno.

John et al. (1970) estudaram a distribuição dos carotenóides em três estágios de amadurecimento de mangas Badami (Índia). O  $\beta$ -caroteno foi o pigmento principal tanto nas mangas verdes (37,5%) como nas totalmente maduras (50,6%). Nas mangas parcialmente maduras, 85% dos carotenóides eram representados por

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DE CAROTENÓIDES DE MANGA ALFONSO (INDIA)

carotenóides	% do carotenóide
(conteúdo total de carotenóides, 12,5mg/100g de polpa fresca)	
carotenos	
fitoeno	3,70
fitoflueno	6,89
<i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	0,36
$\beta$ -caroteno	59,50
$\gamma$ -caroteno	0,01
oxicarotenóides	
5,6-monoepoxi- $\beta$ -caroteno	0,85
mutatocromo	1,52
criptoxantina	0,66
violaxantina	1,25
<i>cis</i> -violaxantina	9,02
anteraxantina	1,01
<i>cis</i> -anteraxantina	0,50
zeaxantina	0,01
luteoxantina	11,25
mutatoxantina	0,76
auroxantina	2,71

Referência: Jungalwala e Cama (1963).

carotenos, confirmando a observação anteriormente feita por Ramarsarna et al. (1946) de uma formação preferencial de carotenos no estágio parcialmente maduro. Os epoxicarotenóides violaxantina, anteraxantina e auroxantina aumentaram, enquanto que 5,6-monoepoxi- $\beta$ -caroteno, crisantemaxantina, luteoxantina e mutatoxantina, junto com os hidroxicarotenóides, criptoxantina e luteína, diminuíram durante o processo de amadurecimento.

## 2.2. Carotenóides de Mamão

Os primeiros pigmentos isolados do mamão (*Carica papaya*) foram designados como caricaxantina. Mais tarde verificou-se tratar da criptoxantina. Sadana e Ahmed (1949) identificaram a presença de zeaxantina (22%), criptoxantina (58%),  $\beta$ -caroteno (15,5%), neo- $\beta$ -caroteno B e neo- $\beta$ -caroteno U, entretanto a maioria dos carotenóides não foi identificado.

O total de carotenóides do mamão, segundo Subbarayan e Cama (1964), é bem inferior se comparado à manga. Dos dezenove carotenóides detectados no cultivar Bangalore (India) (Tabela 2), a criptoxantina foi o principal pigmento, representando 48% de um total de 1,38mg/100g. A criptoflavina e o  $\beta$ -caroteno foram também encontrados na fruta e correspondiam a 13% e 29,5%, respectivamente. Os oxicarotenóides presentes eram hidroxilados ou epóxidos do  $\beta$ -caroteno. A relação entre oxicarotenóides e carotenos em mamão foi 2:1, enquanto que em mangas foi 3:7 (Jungalwala e Cama, 1963).

Yamamoto (1964) comparou a composição dos pigmentos em dois tipos de mamão, amarelo e vermelho. O principal pigmento

TABELA 2. COMPOSIÇÃO DE CAROTENÓIDES DE MAMÃO BANGALORE (INDIA)

carotenóides	% dos carotenóides
(conteúdo total de carotenóides, 1,38mg/100g de polpa fresca)	
carotenos	
fitoeno	0,13
fitoflueno	0,06
$\beta$ -caroteno	29,56
<i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	0,29
pigmento-X	0,09
$\zeta$ -caroteno	2,86
$\gamma$ -caroteno	0,12
oxicarotenóides	
5,6-monoepoxi- $\beta$ -caroteno	0,18
mutatocromo	0,10
aurocromo	0,12
criptoxantina	48,16
criptoflavina	12,35
violaxantina	3,42
<i>cis</i> -violaxantina	0,13
não identificado-400	0,43
não identificado-200	1,79
anteraxantina	0,13
crisantemaxantina	0,76
neoxantina	0,17

Referência: Subbarayan e Cama (1964).

do mamão amarelo foi a criptoxantina (38,9%), enquanto que o do mamão vermelho foi o licopeno (63,5%), totalmente ausente na variedade amarelo. O  $\beta$ -caroteno em ambos os tipos representou apenas 4,8% do total dos carotenóides (3,7 e 4,2mg/100g para o tipo amarelo e vermelho, respectivamente). No mamão amarelo foi constatada também a presença de criptoxantina e criptoflavina em grandes quantidades, um fato raramente observado em outras frutas.

Jungalwala e Cama (1963) e Subbarayan e Cama (1964), demonstraram a presença do isômero *cis* do  $\beta$ -caroteno, em manga e mamão, através da reação catalizada por iodo.

### 2.3. Degradação dos Carotenóides

Os carotenóides possuem um alto grau de insaturação, o que os torna altamente susceptíveis à degradação. No seu estado natural a ultra estrutura celular e a complexação com proteínas lhes conferem estabilidade. A destruição da ultra estrutura e dos complexos levam a uma diminuição da estabilidade, como acontece no processamento de alimentos. A maior causa da degradação é a oxidação que depende da disponibilidade de oxigênio, temperatura, exposição à luz, atividade de água, acidez, presença de metais e estrutura do próprio pigmento (Chichester e McFeeters, 1971). A degradação enzimática dos carotenóides por oxidases pode, sob condições favoráveis para sua atividade, ocorrer principalmente em alimentos não branqueados (Sistrunk e Cash, 1970).

### 2.3.1. Fatores que Influem na Degradação

A degradação oxidativa causa perda de cor e potencialidade vitamínica. Nos trabalhos de Cole e Kapur (1957a), feitos com polpa de tomate, a perda da cor foi acompanhada em função da disponibilidade de oxigênio, temperatura e intensidade de luz. Embora os dois últimos fatores aumentassem razoavelmente a descoloração, o fator mais importante foi a presença de oxigênio. Os mesmos autores (1957b) estudaram a degradação do licopeno (principal pigmento do tomate), em solução em hexano ou éter de petróleo na presença de oxigênio e demonstraram a importância da temperatura no processo. A presença de cobre favoreceu a oxidação do licopeno, chegando a perdas de 88,5% com 0,1mg/100g de estearato de cobre.

Miers et al. (1958) estudaram os fatores que poderiam afetar a estabilidade de tomate desidratado em "spray-dryer", enlatado em atmosfera inerte e estocado por doze meses a 38°C. Sob tais condições a perda da cor foi insignificante. À temperatura de 21°C, o produto enlatado em atmosfera inerte manteve-se estável por um longo período. A presença de oxigênio e temperaturas de estocagem de 32°C ou mais, levaram à diminuição da estabilidade do produto.

Gortner e Singleton (1961) demonstraram que durante o processamento de abacaxi ocorria a destruição da ultra estrutura da fruta, acarretando a liberação de ácidos orgânicos, e isso foi suficiente para catalizar a isomerização dos carotenóides presentes, causando um aumento dos isômeros *cis* e perda da cor.

Segundo Kimura e Shioda (1963) e Goldblistl et al. (1963) a quantidade de água é um fator crítico na estabilidade

dos carotenóides em alimentos desidratados ou liofilizados. O decréscimo de umidade tende a estabilizar os pigmentos até um valor limite, a partir do qual a estabilidade cai rapidamente. Admite-se a hipótese de que uma monocamada de água, presente no alimento desidratado, age como barreira para o oxigênio, aumentando dessa forma a estabilidade dos carotenóides.

Na preparação de conservas, o aquecimento pode levar a mudanças, que continuam durante a estocagem, como resultado da redistribuição dos constituintes dos alimentos, principalmente os ácidos (Borenstein e Bunnell, 1966).

Livingston et al. (1968) mostraram a diminuição de carotenóides durante a desidratação de alfafa. A perda máxima chegou a 33% para os carotenos e 74% para as xantofilas, dependendo das condições do processo, tendo uma relação inversa com a umidade do produto final. Das três principais xantofilas presentes, a luteína foi a mais estável, enquanto que a violaxantina mostrou perdas consideráveis, 65% a 87%. A diminuição de neoxantina foi muito variável (15% a 94%).

De La Mar e Francis (1969) estudaram as mudanças na composição dos carotenóides de pimentões com e sem branqueamento. Observaram um aumento de dezessete pigmentos, de 37 a 54 carotenóides, nos pimentões branqueados, destacando-se um maior número de isômeros e principalmente produtos de oxidação. A maioria dos carotenóides não foi identificado.

Ramakrishna e Francis (1979) verificaram a estabilidade dos carotenóides  $\beta$ -caroteno, apo-8'-carotenal e cantaxantina em sistemas modelos aquosos com celulose e amido como matrizes, em umidades relativas diferentes. O grau de proteção variou com o conteúdo de água, natureza do sistema e tipo de carotenói-

de. O  $\beta$ -caroteno mostrou-se o menos estável. A água em si exerceu uma influência protetora sobre os carotenóides e esse efeito foi mais evidente em conteúdo de água acima e abaixo da monocamada. Os autores atribuíram esta ação à formação de possíveis pontes de hidrogênio entre a água e hidroperóxidos, desta forma impedindo a continuação do processo de oxidação.

Os mesmos autores (1980) avaliaram a correlação entre polaridade e susceptibilidade à oxidação. Entre cinco pigmentos ( $\beta$ -caroteno, apo-8-carotenal, criptoxantina, cantaxantina e zeaxantina) que continham a estrutura básica com um ou dois anéis  $\beta$ -ionona, a susceptibilidade à oxidação decrescia com o aumento da polaridade relativa, tornando-se evidente que a estrutura mais susceptível seria um anel  $\beta$ -ionona não substituído ( $\beta$ -caroteno). A substituição na posição 3 aparentemente confere alguma estabilidade à molécula. No caso da criptoxantina o ataque inicial deu-se sempre no anel livre. A zeaxantina com ambos anéis substituídos na posição 3 ofereceu maior resistência à auto-oxidação. Parece que a substituição na posição 4, 4' também atribui certa estabilidade ao pigmento, já que a cantaxantina mostrou-se mais estável que o  $\beta$ -caroteno. Esse mesmo tipo de relação não foi verificado em carotenóides que possuem anéis de cinco carbonos, como no caso da capsantina e capsorubina. Embora mais polares que a zeaxantina, oxidaram-se mais facilmente.

Borenstein e Bunnell (1966) compararam a estabilidade à oxidação de estruturas cíclica ( $\beta$ -caroteno) e acíclica (licopeno). O licopeno foi mais suscetível à oxidação. A presença de anéis  $\beta$ -ionona pareceu conferir maior estabilidade ao  $\beta$ -caroteno. Baloch et al. (1977) estudando cenouras processadas, verificaram que o  $\beta$ -caroteno era mais sensível ao aquecimento que o

$\alpha$ -caroteno.

Kearsley e Rodriguez (1981) em trabalhos realizados com sistema modelo de  $\beta$ -caroteno aquoso, observaram que este permanecia estável durante mudanças de pH. De fato uma das vantagens frequentemente citadas dos carotenóides como corantes é sua estabilidade no pH da maioria dos alimentos (pH entre 2 e 7) (Borenstein e Bunnell, 1966; Bauernfeind et al., 1971; Counsell e Webb, 1971; Bauernfeind, 1973; Emodi, 1978; Klaui, 1981).

Padula e Rodriguez-Amaya (1985) verificaram um aumento significativo de isômero *cis* do licopeno após o processamento de suco de goiaba. Ambos os isômeros *cis* e *trans* diminuíram durante a estocagem em condições ambientais. O  $\beta$ -caroteno, por sua vez, manteve-se praticamente constante, tanto no processamento como na estocagem, embora traços dos seus epóxidos fossem detectados.

### 2.3.2. Mecanismo de Degradação

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre a degradação baseia-se apenas na diminuição da absorção ótica a 450nm. Os resultados não esclarecem as perdas individuais dos carotenóides, como também não dão noção das mudanças ocorridas nos diferentes tipos. Assim, embora a destruição de carotenóides é um problema bastante citado, o seu mecanismo não é conhecido. Sabe-se apenas que as etapas iniciais são a isomerização e a formação de epóxidos.

### 2.3.2.1. Isomerização *cis-trans*

Na natureza, os carotenóides em geral apresentam-se sob a forma *trans*, por ser a mais estável. Sob condições de aquecimento e pH baixo ocorre a isomerização do carotenóide *trans* em uma ou mais duplas ligações, frequentemente na posição 9 ou 15, obtendo uma mistura de isômeros (Moss e Weedon, 1976). Isso resulta em diminuição da cor, embora esta, na maioria das vezes, não é distinguida pelo olho humano (Curl e Bailey, 1956; Deuel, 1957 e Weckel et. al., 1962).

A formação das estruturas *cis* é considerada etapa de gradativa, embora existem alguns isômeros *cis* que ocorrem naturalmente, como o *cis*-fitoeno e os pigmentos poli *cis* do tomate (Goodwin, 1954).

Poucos trabalhos tem enfatizado a importância biológica dos *cis* isômeros, embora seja conhecido que a transformação para a forma *cis* reduz e em muito a potencialidade do  $\beta$ -caroteno e outros carotenóides ativos como precursores vitamínicos (Zechmeister, 1949; Deuel, 1957).

Trabalhando em soluções de carotenóides isolados ou sintéticos Zechmeister (1962) afirmou que todos poderiam ser convertidos em misturas de seus isômeros sob condições apropriadas. A isomerização começaria logo na dissolução, mas o processo seria mais lento à temperatura ambiente. Em solução de benzeno ou éter de petróleo, com exposição à luz difusa, somente 1% a 2% de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  -caroteno sofreram isomerização em 24 horas à temperatura ambiente. Entretanto com o licopeno, sob condições similares, a porcentagem subiu para 10%. A maioria dos *cis* isômeros são termicamente lábeis, mas alguns poli-*cis* carotenóides são

tão estáveis quanto a sua forma *trans* correspondente. A isomerização é bem mais rápida à temperaturas elevadas. Carotenóides *trans* em benzeno ou hexano em ebulição formam uma mistura quase em equilíbrio dos isômeros *cis-trans* entre 10 e 60 minutos (Moss e Weedon, 1976).

Baloch et al. (1977) analisando o efeito do processamento térmico em cenoura, observaram a formação de isômeros *cis*, principalmente do  $\beta$ -caroteno, durante o tratamento térmico. Também estudando cenoura processada, Ogunlesi e Lee (1979), encontraram um aumento substancial de *cis* carotenóides (neo- $\beta$ -caroteno, neo- $\alpha$ -caroteno.U, neo- $\beta$ -caroteno B e neo- $\beta$ -caroteno U), com conseqüente diminuição dos isômeros *trans* de 25 a 35%. Com essa transformação o valor de vitamina A diminuiu 15%.

Lee (1974), analisando batatas-doce processadas em diferentes tempos (12, 13, 19, 23 e 34 minutos) e temperaturas (116°C, 121°C, 127°C e 132°C), verificou a isomerização do  $\alpha$  e  $\beta$ -caroteno com conseqüente perda de atividade provitamínica. O aparecimento de isômeros foi menor quando o produto foi submetido à temperatura mais baixa, mesmo por um período de tempo maior. Tais resultados vieram a confirmar os relatados por Panalaks e Murray (1970) em relação aos carotenóides de vegetais e frutas, revelando que o grau de isomerização dependia do tipo de processamento, embora a formação de isômeros sempre ocorresse em pequena quantidade.

De acordo com os estudos de Sweeny e Marsh (1970 e 1971), o principal isômero do  $\beta$ -caroteno formado durante o cozimento doméstico de hortaliças verdes é o neo- $\beta$ -caroteno U, um isômero mono-*cis*, enquanto que o produto no cozimento de verduras amarelas e vermelhas é o neo- $\beta$ -caroteno B, um isômero di-*cis*.

Observaram que mais de 20% da atividade provitamínica dos vegetais verdes e 35% dos amarelos e vermelhos podiam ser perdidas em consequência da isomerização durante o processamento. O  $\alpha$ -caroteno, quando presente, sofria o mesmo tipo de transformação. Nenhuma explicação para a formação de diferentes tipos de isômeros entre vegetais verdes e não verdes foi apresentada. O enlatamento acompanhado de cozimento sob pressão aumentou o número de estereoisômeros, por causa da temperatura alta do processamento.

Lovrić et al. (1970) verificaram a isomerização do licopeno e a estabilidade da cor do tomate desidratado. Uma maior retenção da cor foi observada em amostras acondicionadas em atmosfera inerte e temperatura de estocagem de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Nos embalados em atmosfera normal a melhor temperatura de estocagem foi de  $20^{\circ}\text{C}$ . Uma maior perda de cor foi verificada em algumas amostras onde um agente dessecante, para retirar a umidade do ambiente, foi adicionado. Embora fosse afirmado pelos autores que a principal causa da descoloração foi a oxidação do licopeno, a isomerização *cis-trans* poderia ter ocorrido e, desta forma, contribuído para a perda de cor. Após 200 dias de estocagem houve o aumento da cor lipossolúvel e de licopeno total, sugerindo assim a possível reisolomerização do licopeno. Tal fato veio fortalecer a teoria proposta por Miers et al. (1958) da existência da reisolomerização, a retransformação do *cis*-licopeno, produzido durante o processamento, em *trans*-licopeno durante a estocagem. O aumento do conteúdo de licopeno também havia sido observado anteriormente por Davis (1949) e Wong e Bohart (1957) durante a estocagem de pasta de tomate e tomate desidratado à vácuo.

A Figura 1 é um esquema dos prováveis caminhos na degradação do licopeno, apresentado por Bosković (1979) após a análise feita de todos os resultados mostrados por Wong e Bohart (1957), Miers et al. (1958) e Lovrić et al. (1970). Durante o cozimento, aquecimento e desidratação do alimento ocorre a isomerização térmica do licopeno. Durante a estocagem a forma *cis* do licopeno pode sofrer uma autoxidação irreversível (estágio II) ou ser reisolomerizado para a forma *trans* (estágio I). Embora essas duas reações sejam competitivas, cineticamente a reversão é mais lenta que a autoxidação. Mesmo sem comprovação, Bosković incluiu no esquema a passagem do mono-*cis*-licopeno e do *trans*-licopeno para poli-*cis*-licopeno. Derivados oxigenados com grupos hidroxilas e carbonilas são os possíveis intermediários da autoxidação. Esses derivados são subsequentemente quebrados em fragmentos de baixo peso molecular, levando assim à perda de cor e desenvolvimento de odores estranhos.

As mudanças na composição dos carotenóides durante a pasteurização (99°C por 30 minutos) e estocagem de purê e flaveado de laranja Valencia (Espanha e Turquia), foram estudadas por Valadon e Mummery (1981). Somente dois entre os vários carotenóides presentes sofreram isomerização para a forma *cis* (violaxantina e flavoxantina), apesar do pH baixo e temperatura do processamento. Na realidade o carotenóide principal, violaxantina, já apresentava a forma *cis* (15-*cis*-violaxantina) e após o processamento passou para 9-*cis*-violaxantina. Depois de um período de estocagem de 24 meses à temperatura ambiente e a 10°C, o conteúdo total de carotenóides diminuiu 67% e 69%, respectivamente. O aparecimento da luteína durante a estocagem, segundo os autores, foi provavelmente devido à quebra do monoepóxido da luteína,

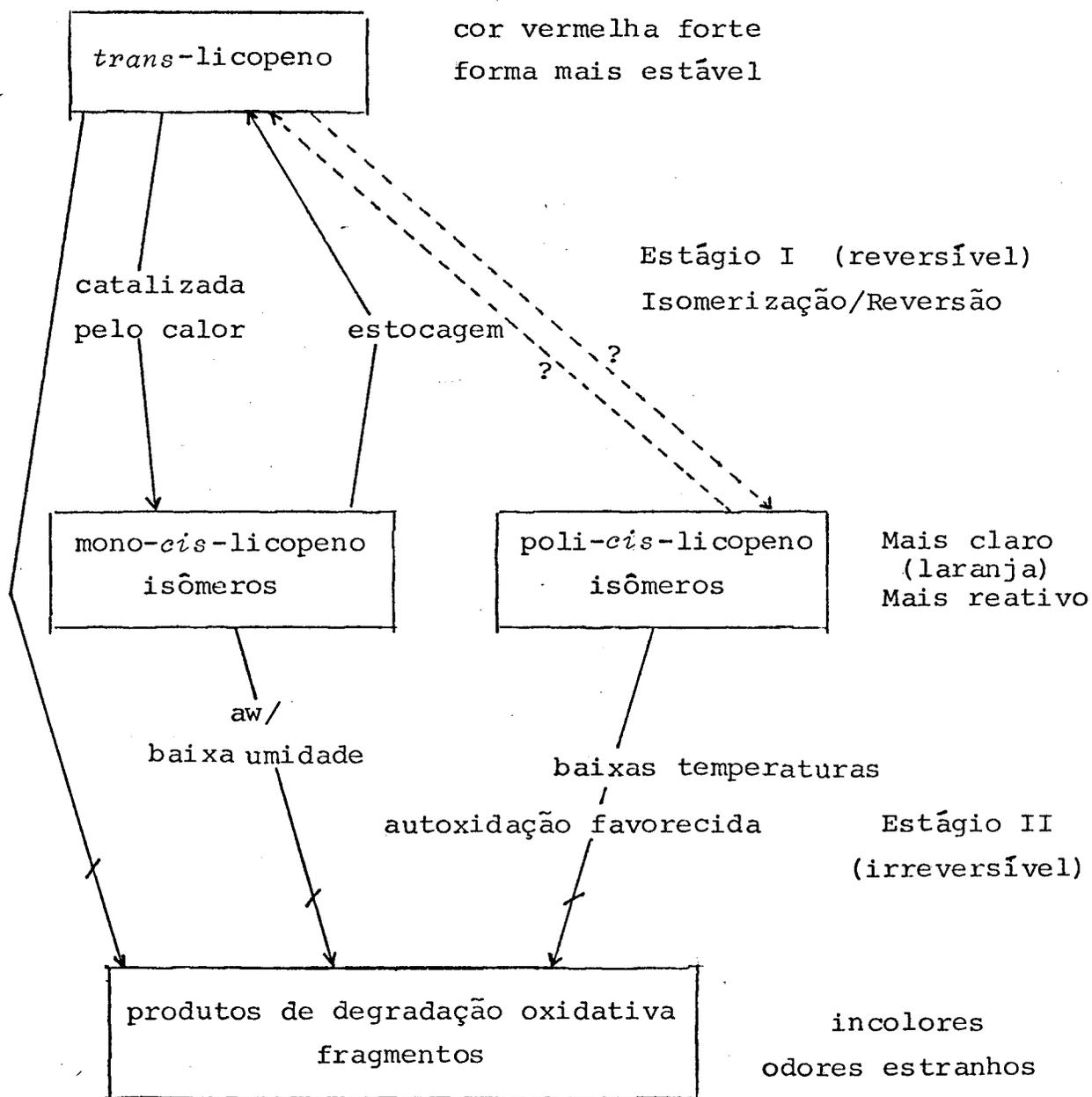


Figura 1. Degradação do licopeno proposta por Bosković (1979)  
 Linhas tracejadas (-----) e cortadas (—/—) indicam caminhos não comprovados.

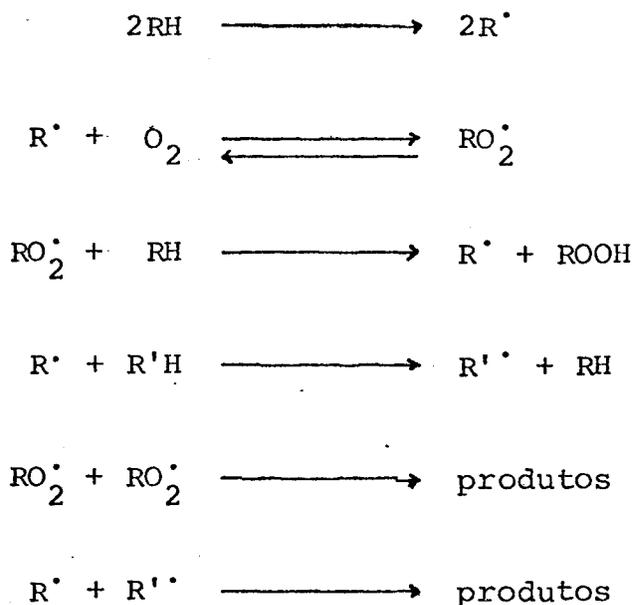
presente no purê logo após o processamento, mas não encontrado no purê estocado. No flavedo não pasteurizado estocado por 24 meses a  $-24^{\circ}\text{C}$ , não ocorreu praticamente diminuição no conteúdo total dos carotenóides. Vários diminuíram ou desapareceram como esperado, embora o fitoflueno e o  $\zeta$ -caroteno aumentaram marcadamente.

#### 2.3.2.2. Formação de Epóxidos

Assume-se que a etapa inicial na oxidação dos carotenóides é constituída da formação de epóxidos. Muitas frutas, incluindo laranja, abacaxi, pessego e mamão, contém quantidade significativa de carotenóides epóxidos, que podem ser produtos iniciais da biodegradação. O epóxido mais comumente encontrado é do tipo 5,6, que na presença de ácido transforma-se no tipo 5,8. Isso resulta na perda de uma dupla ligação conjugada, causando um efeito hipsocrômico no espectro (Chan et al., 1975). Embora não seja essencial à conversão, o aquecimento irá acelerar e auxiliar a liberação dos ácidos da fruta. De acordo com Dalal et al. (1964), a temperatura de estocagem tem efeito maior nessa transformação que a temperatura do processo inicial.

A reação de oxidação parece que se inicia com o ataque do oxigênio ao anel do pigmento. El-Tinay e Chichester (1970) estudaram a oxidação de soluções de  $\beta$ -caroteno em tolueno a várias temperaturas. O oxigênio foi introduzido inicialmente nas ligações duplas terminais (posições 5,6 e 5',6') formando uma série de epóxidos do  $\beta$ -caroteno (5,6-monoepóxido- $\beta$ -caroteno, 5,6 5', 6'-diepóxido- $\beta$ -caroteno, 5,8-monoepóxido- $\beta$ -caroteno e 5,8, 5',8'-diepóxido- $\beta$ -caroteno) cujas estruturas estão mostradas na

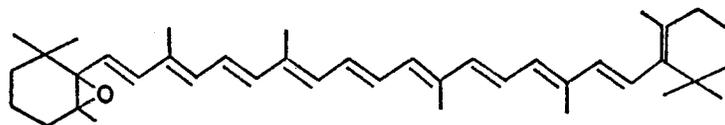
Figura 2. O desaparecimento do  $\beta$ -caroteno seguiu uma cinética de ordem zero. O mecanismo de oxidação foi considerado compatível com a formação de radicais livres, já que a adição de um inibidor desses radicais deteve a oxidação. Outros atores (Huet, 1979 e Stefanovich e Karel, 1982) apoiaram, posteriormente, essa hipótese e o esquema proposto é apresentado a seguir:



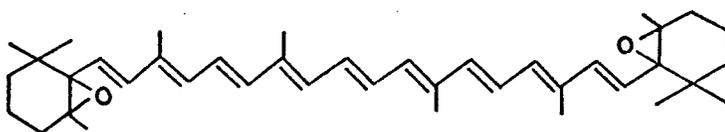
Ben-Aziz et al. (1973) identificaram uma série de epóxidos e apocarotenóides em tomate, apresentando um conteúdo maior quando o tomate já passava do estado maduro. Portanto, os autores levantaram a hipótese de que estes sejam os primeiros produtos da degradação oxidativa dos carotenos em tecidos senescentes.

### 2.3.3. Perda Durante o Processamento e Estocagem de Alimentos

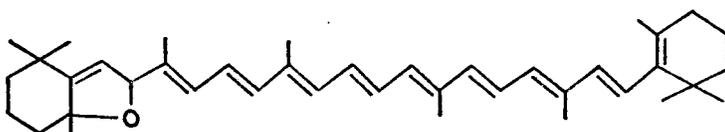
Várias investigações confirmam a perda de carotenóides em alimentos durante o processamento e estocagem mas em grau muito variado.



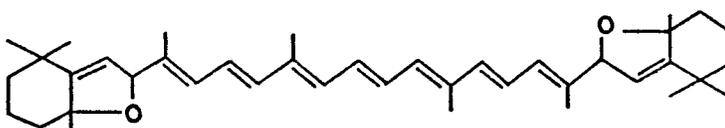
5,6 - monoepoxi -  $\beta$  - caroteno



5,6,5',6' - diepoxi -  $\beta$  - caroteno



5,8 - monoepoxi -  $\beta$  - caroteno



5,8,5',8' - diepoxi -  $\beta$  - caroteno

Figura 2. Epóxidos derivados do  $\beta$ -caroteno.

O branqueamento e congelamento exercem pequeno efeito sobre o conteúdo total de carotenóides. Martin et al. (1960) não observaram nenhuma perda no conteúdo de carotenóides de brócoli congelado por 61 semanas a 0°F. Já em milho congelado ocorreu uma pequena mudança no conteúdo de  $\beta$ -caroteno e criptoxantina durante 9 meses de estocagem a 0°F (Tichenor et al., 1965).

Cole e Kapur (1957b) observaram a perda de 2% de licopeno em polpa de tomate aquecida por 1 hora a 65°C e 15% quando aquecida por 3 horas. A 100°C durante 3 horas a perda chegou a 33%. Martin et al. (1960) verificaram que a retenção de carotenóides era praticamente 100% quando o brócoli fresco ou congelado era cozido (preparo doméstico). Quando cenoura e repolho foram cozidos e guardados quentes (aproximadamente 90°C) por 35 a 45 minutos, ocorreu uma perda de 21% a 38% para cenoura e 50% para o repolho. O efeito negativo aumentou à medida que o tempo do tratamento térmico se prolongou.

Mudambi e Rajagopal (1977) estudaram o efeito do aquecimento sobre o  $\beta$ -caroteno em óleo de palma. As porções de óleo foram aquecidas em 11 temperaturas entre 138°C e 258°C, com intervalos de 12°C, e o conteúdo de  $\beta$ -caroteno diminuiu com o aumento da temperatura. A degradação foi maior quando o óleo foi aquecido por 30 minutos continuamente. Quando o óleo foi usado para fritura quase não restou  $\beta$ -caroteno.

Weckel et al. (1962) compararam a estabilidade dos carotenóides em cenoura congelada e enlatada durante quatro anos e observaram uma maior retenção no produto enlatado. A concentração de carotenóides foi 852-1352 e 534-831  $\mu\text{g/g}$  (peso seco) para o produto enlatado e congelado, respectivamente. Ainda segundo os autores, o processo de enlatamento causou perda da atividade pro-

vitamínica de 7 a 12% devido a isomerização do  $\alpha$  e  $\beta$ -caroteno.

Segundo Borenstein (1962), temperaturas acima de 200°C por 90 segundos, no preparo de pipoca, leva à destruição de 80 a 100% do conteúdo total de  $\beta$ -caroteno.

Livingston et al. (1968) verificaram a perda de 28 a 73% de oxicarotenóides e 0 a 33% de carotenos durante a desidratação de alfafa em escala piloto e industrial.

Sweeney e Marsh (1971) observaram uma pequena perda de carotenos (10%) em cenoura liofilizada. Entretanto, a quantidade de isômeros do  $\alpha$  e  $\beta$ -caroteno não se alterou.

As mudanças na cor e no conteúdo total de carotenóides em polpa de tomate foram investigadas por Noble (1975). Na concentração da polpa, o total de carotenóides e licopeno diminuíram, chegando a perdas de 11, 22 e 57% de licopeno em pastas com 10, 15 e 20% de sólidos solúveis, respectivamente.

Dos vários tipos de processamento, a desidratação é considerada a mais prejudicial em termos de carotenóides, devido ao aumento da superfície de contato do alimento com agentes externos e diminuição na quantidade de água. Esse tipo de produto, portanto, deve ser protegido por embalagens à vácuo ou estocados em ambientes com atmosfera inerte. Durante a desidratação de morango e maracujá os carotenóides permaneceram praticamente estáveis, mas durante a estocagem a perda variou entre 1,6 e 3% para morango, enquanto que no maracujá 75% foi perdido durante o primeiro mês (Fonseca e Leme, 1972).

Baloch et al. (1977) observaram uma perda de até 67% de  $\beta$ -caroteno e 4% de  $\alpha$ -caroteno em cenoura cozida por 30 minutos a 121°C. A perda total dos carotenóides chegou a 10,5%. Observaram também a formação de isômeros *cis*, principalmente do  $\beta$ -caroteno.

Nogueira et al. (1978) determinaram a retenção do  $\beta$ -caroteno em goiaba liofilizada durante a estocagem. A perda durante o processamento e depois de dezoito meses de estocagem foi de 0,63 e 61,7%, respectivamente, sendo o produto ainda considerado aceitável.

Chan e Cavaletto (1982) constataram um decréscimo de 9% e 11,5% de carotenóides totais em purê de goiaba pasteurizado a 93°C por 26 e 38 segundo, respectivamente.

No processamento de suco de goiaba a mudança principal foi a transformação do *trans*-licopeno para o seu isômero *cis*. Houve uma pequena perda de 14% de *trans*-licopeno, ao mesmo tempo que a forma *cis* aumentou sete vezes (1,2 a 7,8  $\mu\text{g/g}$ ). Durante a estocagem por dez meses ocorreu uma diminuição de 63% e 25% no *cis*-licopeno e licopeno, respectivamente. O teor de  $\beta$ -caroteno permaneceu constante tanto no processamento como na estocagem (Padula et al., 1983).

#### 2.4. Modificação dos Carotenóides de Manga e Mamão

##### Durante Processamento e Estocagem

Existem poucos trabalhos sobre os efeitos do processamento nos carotenóides de manga. Estudando o efeito do pH no amolecimento de manga processada, Siddappa e Bhatia (1956) observaram grandes diferenças na textura e na cor, dependendo do processamento aplicado. De acordo com a variedade, o pH pode variar de aproximadamente 3,4 a 4,7 e com isso um processo de pasteurização em água fervendo é normalmente suficiente para atingir a estabilidade microbiológica. Nessas condições a quantidade de

$\beta$ -caroteno encontrado nos pedaços de manga não foi afetada em muito pelo processamento.

Ranganna e Siddappa (1961) estudaram o efeito do processo térmico em polpa de manga enlatada. Os autores verificaram que a acidez aumentou de 0,959% a 0,985% na fruta fresca e 1,209% a 1,254% após o processamento. Isso levou os autores a afirmarem que a deterioração da cor da polpa de manga enlatada foi causada principalmente pela isomerização *cis-trans*, já que os espectros de absorção tiveram os seus máximos em comprimentos de onda inferiores comparados com os da fruta fresca. De fato, com a neutralização da polpa de manga antes do aquecimento, a cor foi mantida.

Estudos realizados sobre o comportamento do  $\beta$ -caroteno na estocagem de manga enlatada, mostraram que a retenção após 150 dias de estocagem à temperatura ambiente foi de 62% (Siddappa e Bhatia, 1956).

Payumo et al. (1970) observaram o efeito da temperatura de estocagem em nectar de manga fortificado com ácido ascórbico enlatado durante 12 meses. Ocorreu uma apreciável perda dos carotenóides tanto nas latas mantidas à temperatura ambiente como nas mantidas sob refrigeração. A retenção em ambos os casos foi de aproximadamente 26% após os 12 meses de estocagem.

Martin e colaboradores (1971, 1972) verificaram a influência do sistema de tratamento térmico e da embalagem de manga Haden em calda. Concluíram que o processo "spin-cooker" era mais aconselhável que o processo convencional de pasteurização em água em ebulição, e o emprego de latas sem verniz pareceu mais satisfatório já que as latas com revestimento interno de resina "epoxy" causava o aparecimento de sabor estranho, principalmente

quando se utilizava o processo convencional de pasteurização.

Siddappa e Bhatia (1956) avaliaram a retenção do  $\beta$ -caroteno em purê de mamão enlatado e encontraram, depois da estocagem a 25°C-30°C por 12 meses, um valor equivalente a 52%. Mais tarde Chan (1975) mostrou a alteração na composição dos carotenóides, também do purê de mamão acidificado, entretanto o valor nutricional não foi verificado. O conteúdo total de carotenóides diminuiu de um valor inicial de 2,83 a 2,12mg/100g (perda de 25%). O autor observou um efeito hipsocrômico no espectro de absorção após o processamento, causado pela isomerização do 5,6-monoepóxido da criptoxantina para a forma 5,8, sob condições ácidas (pH = 3,5). Esse efeito já havia sido observado por outros pesquisadores em carotenóides de outras frutas também processadas (Dalal et al., 1964).

Na desidratação de duas variedades de mamão (amarelo e vermelho) ocorreu a perda de 5% no conteúdo total de carotenóides apenas da variedade amarelo, enquanto que no mamão vermelho o conteúdo permaneceu praticamente constante. Durante a estocagem a perda variou entre 1,6 a 3% em ambos os tipos (Fonseca e Leme, 1972).

Um estudo com purê de mamão asséptico (Chan e Cavalletto, 1982) veio confirmar os resultados obtidos por Chan (1975). De acordo com os autores, o efeito hipsocrômico não representava uma destruição dos carotenóides, mas uma mudança na composição.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Matéria-prima

As mangas (*Mangifera indica*) do cultivar Tommy Atkins foram obtidas de uma plantação comercial da região sul de Mato Grosso. As mangas Ouro vieram de uma plantação comercial da Granja Bela Vista, Município de Sumaré, Estado de São Paulo. Já os mamões do cultivar Solo foram obtidos no Ceasa de Campinas, provenientes da região sul de Minas Gerais. As frutas foram apanhadas verdes e deixadas amadurecer naturalmente.

As mangas Tommy Atkins utilizadas no estudo apresentavam em geral 15 a 18cm de comprimento e pesavam aproximadamente 500 a 600g cada fruta. Para a determinação dos carotenóides das frutas frescas, foram retiradas ao acaso 8 frutas do material em estudo e, após homogeneização da polpa, foram tomadas amostras de 80g, analisadas separadamente. Essa variedade de manga foi processada sob a forma de pedaços de fruta em calda, pois apresentava boas características para essa finalidade (tamanho, textura, pouca fibra, etc.) (Campbell, 1973).

As mangas do cultivar Ouro tiveram em geral 70 a 80g e 5 a 8cm de comprimento cada fruta. Essa variedade foi processada sob a forma de polpa simples. Antes do processamento térmico e acerto do pH, foram retiradas e analisadas individualmente duas amostras de 80g da polpa já homogeneizada para determinação de carotenóides da fruta fresca.

Os mamões (*Carica papaya*) do cultivar Solo apresentavam em geral 600 a 700g e 20cm de comprimento. Foram processados sob

a forma de purê acidificado. Para a caracterização dos carotenóides da fruta fresca foram analisadas separadamente duas amostras de 80g retiradas antes do processamento, após homogeneização de todo o lote.

### 3.2. Determinação de Carotenóides

Sabendo-se que os carotenóides são pigmentos suscetíveis à luz, todas as operações foram realizadas com as luzes apagadas e os pigmentos protegidos com o auxílio de papel alumínio. Para cada amostra, a análise foi completada no prazo de uma semana. O método para determinação dos carotenóides foi baseado no procedimento descrito por Rodriguez et al. (1976), adaptando-o à natureza da fruta em estudo.

#### 3.2.1. Extração

A extração foi realizada triturando-se a amostra em um liquidificador com acetona fria seguida por filtração em um funil de Büchner com vácuo. Esta operação foi repetida até o resíduo se tornar incolor. Os pigmentos dissolvidos em acetona foram transferidos para éter de petróleo, num funil de separação, adicionando-se em pequenas porções a solução pigmento-acetona e acrescentando-se água destilada após cada adição, descartando-se a camada inferior (acetona + água) após a separação das duas fases. Quando todos os pigmentos se encontraram no éter de petróleo, foram feitas mais cinco lavagens com água para assegurar a retirada com-

pleta da acetona.

### 3.2.2. Saponificação

Para a saponificação dos carotenóides foi adicionada uma solução de 10% de KOH em metanol em igual volume à solução de pigmentos em éter de petróleo. A mistura foi deixada em repouso no escuro por 12 horas à temperatura ambiente. A saponificação é feita principalmente para remover os lipídeos e desesterificar alguns carotenóides.

Após a saponificação, a solução de pigmentos foi submetida à lavagem com água destilada num funil de separação até eliminação total da base. Sulfato de sódio anidro foi então adicionado à solução para a retirada da água residual.

### 3.2.3. Cromatografia em Coluna

A solução de pigmentos foi concentrada em roto- evaporador marca Büchner até o menor volume possível, tomando-se o cuidado de não ultrapassar a temperatura de 30º-35ºC para evitar a degradação dos pigmentos. Para a separação inicial dos carotenóides, foi utilizada uma coluna de vidro, de 2,0cm de diâmetro e 20,0cm de altura, empacotada à vácuo com "Hyflosupercel": MgO (2:1) até altura de 12cm. Uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro foi adicionada no topo da coluna para reter a água que ainda estivesse presente na amostra. A coluna foi molhada com éter de petróleo e, após aplicação da amostra, desenvolvida por gra-

dientes de éter etílico e acetona em éter de petróleo (2%, 4%, 8%, 10%, 20% em ambos os casos). Os carotenóides mais polares foram eluídos por uma solução de acetona e água destilada (9:1). Os pigmentos em frações contendo acetona foram transferidos para o éter de petróleo. Todas as frações foram concentradas ou diluídas, conforme necessário, até volume conhecido. As frações que ainda continham misturas de dois ou mais carotenóides foram recromatografadas em coluna de vidro (2,0cm de diâmetro e 20,0cm de altura) empacotada com "Hyflosupercel" e MgO (1:1) ou então em colunas de vidro (1,0cm de diâmetro e 20,0 cm de altura) empacotadas com óxido de alumínio neutro (atividade II - III) e desenvolvidas com o mesmo gradiente de éter etílico e acetona da primeira separação. Entretanto, alguns carotenóides presentes na manga só se conseguiu separar em placas de sílica gel desenvolvidas com 20% de acetato de etila em diclorometano. Para verificar a existência e separação de *cis* carotenóides empregou-se coluna de vidro, nas mesmas dimensões da coluna de óxido de alumínio, empacotada com "Hyflosupercel: Ca(OH)<sub>2</sub> (1:1), como foi recomendado para carotenóide *cis* por Ritter e Purcell (1981).

O esquema da separação dos carotenóides encontra-se na Figura 3 para a manga Tommy Atkins, Figura 4 para manga Ouro e Figura 5 para mamão Solo.

#### 3.2.4. Identificação

Para a identificação dos carotenóides vários parâmetros foram avaliados em conjunto. São eles: (1) ordem de eluição

fase estacionária: Hyflo:MgO (2:1)  
 solvente: gradiente éter etílico  
 e acetona em éter de  
 petróleo

placa de sílica gel  
 desenvolvida com 30%  
 acetato de etila  
 diclorometano

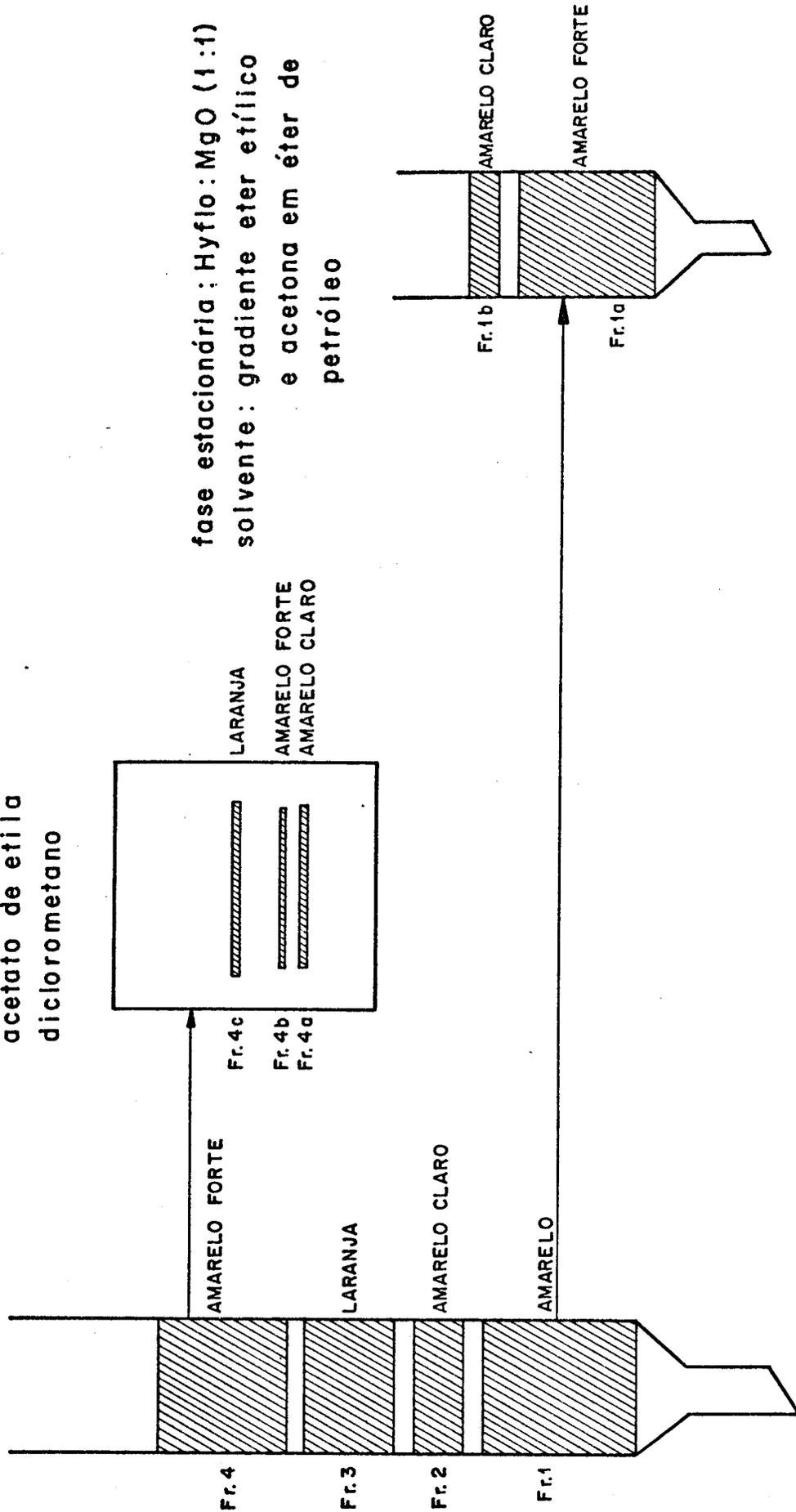


FIGURA 3. Separação dos carotenóides da manga Tommy Atkins.

fase estacionária: Hyflo:MgO (2:1)  
solvente: gradiente éter etílico  
e acetona em éter de  
petróleo

placa de sílica gel  
desenvolvida com 30%  
acetato de etila em  
diclorometano

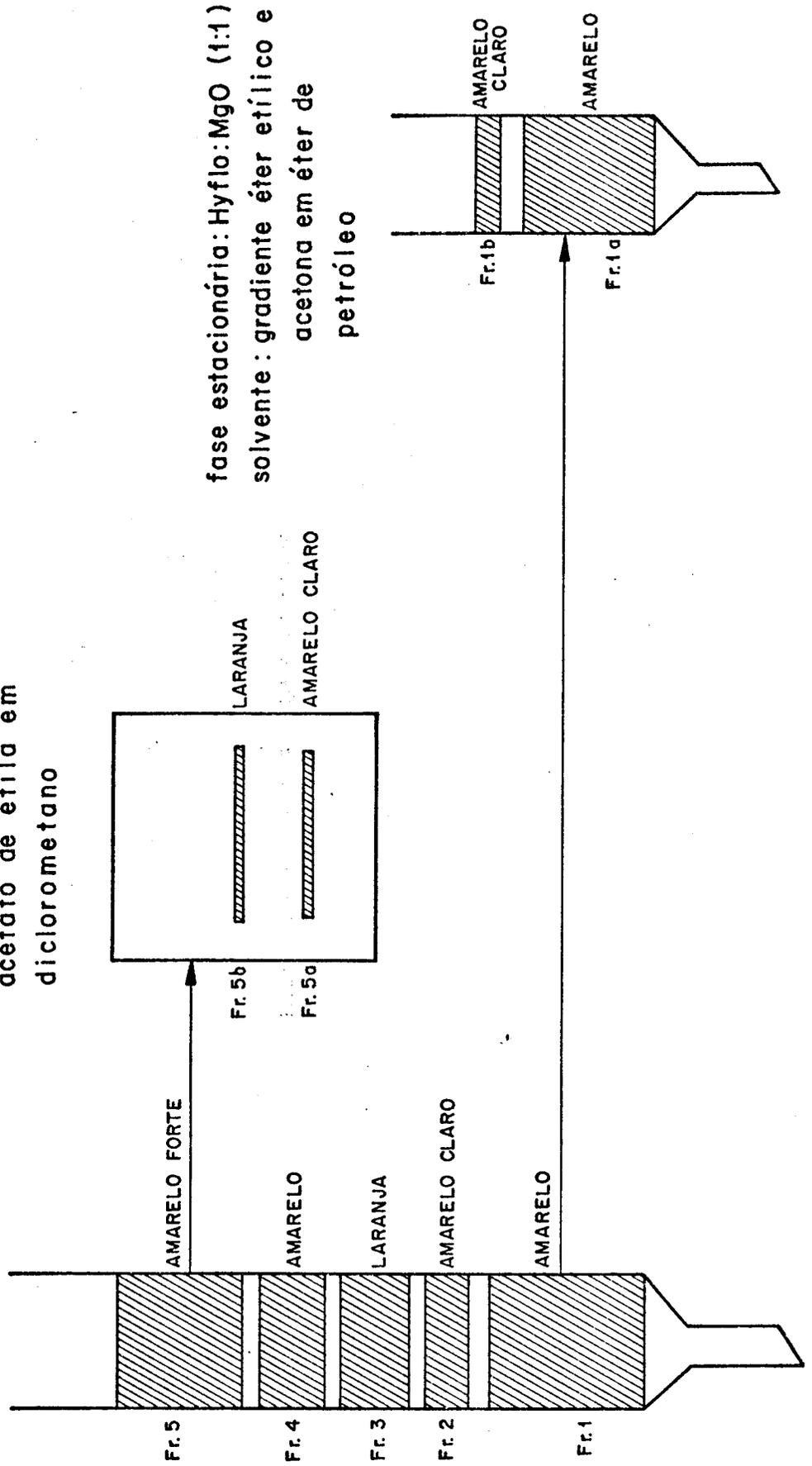


FIGURA 4. Separação dos carotenóides da manga Ouro.

fase estacionária: (A) Hyflo:MgO (2:1)  
 (B) Hyflo:MgO (1:1)  
 (C) Oxido de Alumínio  
 (D) Hyflo:Ca(OH)<sub>2</sub> (1:1)

solvente: gradiente éter etílico e acetona  
 em éter de petróleo

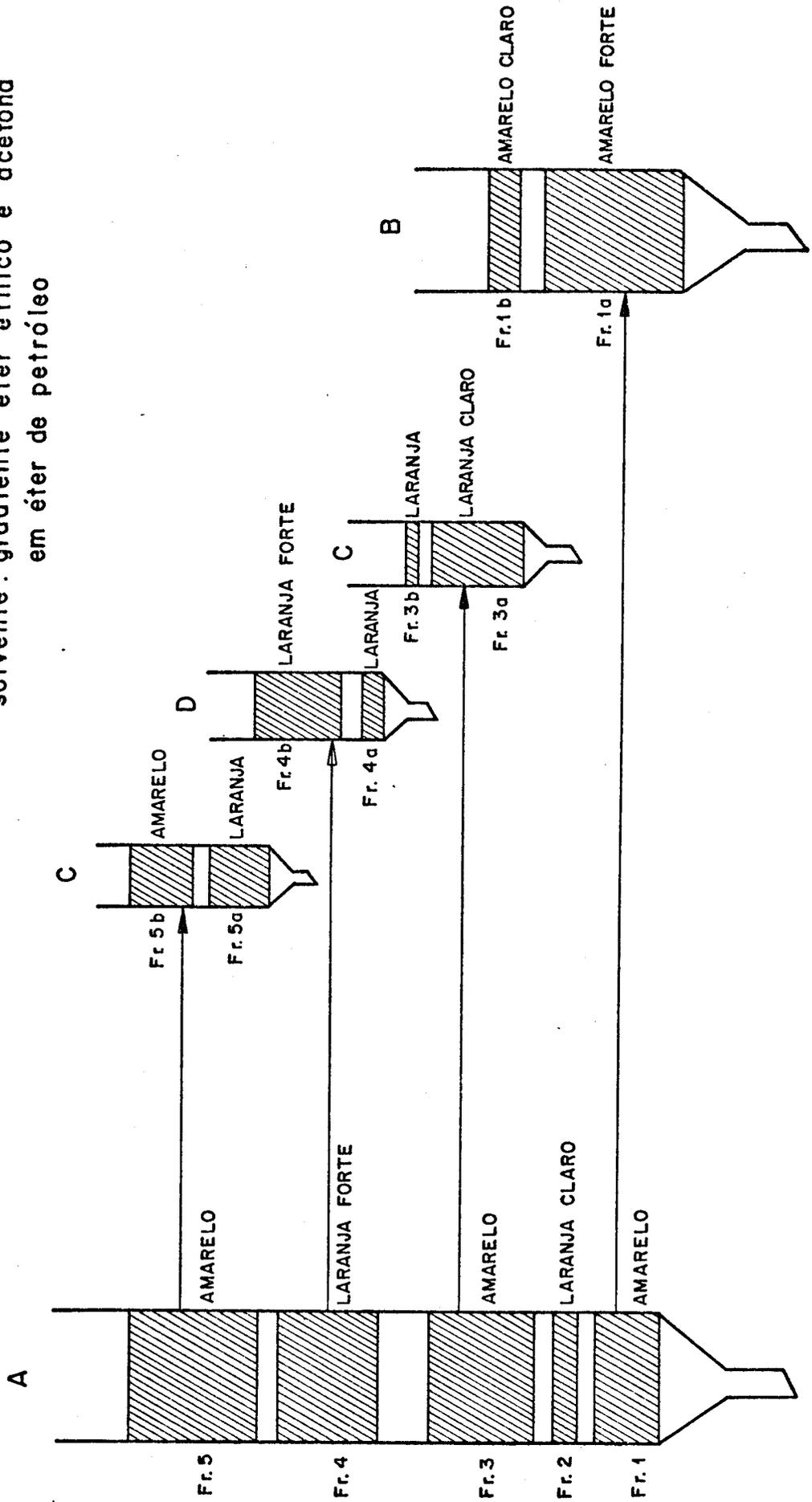


FIGURA 5. Separação dos carotenóides do mamão Solo.

das frações na coluna; (2) espectros de absorção na região do visível; (3) valores de Rf na camada delgada de sílica gel; (4) reações químicas específicas. Os espectros de absorção dos carotenóides foram registrados na faixa de comprimento de onda de 350 a 550nm em um espectrofotômetro de feixe duplo da Perkin-Elmer, modelo 356, acoplado com registrador.

É característica dos carotenóides apresentarem 3 máximos de absorção. Os máximos foram então comparados com valores já tabelados para vários carotenóides (Davies, 1976).

Os carotenóides isolados, após concentração, foram aplicados em camada delgada, usando-se placas de vidro com 0,25 mm de espessura de sílica gel, ativadas a 110°C por uma hora, e utilizando como fase móvel 3% de metanol em benzeno. Nessas condições os carotenos eluíram juntos com a frente do solvente, enquanto que os oxicarotenóides foram retidos em maior ou menor grau, dependendo dos seus grupos funcionais.

As reações químicas foram utilizadas para confirmar a identidade e posição dos substituintes. A existência de epóxidos foi verificada expondo-se a placa de sílica gel, após desenvolvimento, a vapores de HCl. A presença de epóxidos evidenciou-se pela mudança de coloração das manchas de amarelo ou laranja para azul ou verde (Gross et al., 1973). A presença de um ou dois grupos 5,6-epóxido foi detectada pela diminuição no comprimento de onda de 20 e 40nm, respectivamente, após adição de HCl 0,1N à uma solução etanólica do pigmento, devido à transformação do 5,6-epóxido em 5,8-epóxido. Para verificar a forma de configuração *cis* ou *trans*, algumas gotas de uma solução etérea de iodo foram adicionadas ao pigmento em éter de petróleo para catalizar a fotoisomerização. O espectro registrado após cinco mi-

nutos de exposição à luz demonstrou, no caso de carotenóides originalmente *trans*, um deslocamento para comprimentos de onda mais baixos devido a isomerização para a forma *cis* e o aumento do chamado "pico do *cis*", que surge na região compreendida entre 320-380 nm. Já com *cis*-carotenóides não se observou nenhuma mudança ou mudanças para comprimentos de onda maiores (Davies, 1976).

Para constatar a presença de hidroxilas secundárias, utilizou-se a reação de acetilação. Essa técnica consistiu em juntar 0,2ml de anidrido acético ao pigmento dissolvido em 2,0ml de piridina e deixar a reação desenvolver-se por 21 horas no escuro à temperatura ambiente. O pigmento foi então transferido para o éter de petróleo e submetido novamente à cromatografia em camada delgada. A reação foi positiva quando o valor de Rf aumentou em relação ao valor obtido antes de efetuar a reação.

A presença de hidroxilas alílicas em posição isolada ou conjugada, foi confirmada por metilação. Ao pigmento dissolvido em metanol adicionou-se HCl 2N e após 3 horas no escuro à temperatura ambiente, o pigmento foi transferido novamente para o éter de petróleo e recromatografado em camada delgada. Reação positiva caracterizou-se por um aumento no valor de Rf.

Finalmente a presença de grupos carbonilas conjugadas foi verificada por redução com boroidreto de sódio. O espectro desses carotenóides é caracterizado por um único pico alargado. Para a redução alguns cristais de  $\text{NaBH}_4$  foram adicionados ao pigmento previamente dissolvido em etanol 95%. Após repouso de 3 horas no refrigerador o espectro foi novamente registrado. Se o único máximo de absorção se transformasse em três máximos, refletiria a conversão de um cetocarotenóide em xantofila (hidroxi-carotenóide).

### 3.2.5. Determinação Quantitativa

A quantificação de cada pigmento foi feita a partir da absorbância máxima, aplicando-se a Lei de Beer. Os valores das absorptividades foram obtidos da tabela apresentada por Davies (1976).

Utilizou-se a absorptividade do *trans*-licopeno para o *cis*-licopeno e do  $\beta$ -caroteno para a auroxantina, mutatoxantina, luteoxantina e crisantemaxantina. Os resultados finais foram expressos em  $\mu\text{g}$  de carotenóides por g de amostra.

### 3.2.6. Cálculo do Valor de Vitamina A

Devido aos resultados incorretos obtidos pelo método do A.O.A.C. (1980), o cálculo de vitamina A foi feito a partir da atividade pró-vitamina de cada carotenóide precursor, tabelado por Bauernfeind (1972). Na manga os carotenóides que possuem atividade pro-vitamina A são:  $\beta$ -caroteno (atividade 100%), 5,8-epoxi- $\beta$ -caroteno (atividade 50%) e  $\alpha$ -criptoxantina (atividade 50%). No caso do mamão são:  $\beta$ -caroteno,  $\gamma$ -caroteno (atividade 50%) e criptoxantina (50%). Pelo NAS-NRC (1980) 1 UI corresponde a 0,6  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno e 1,2  $\mu\text{g}$  dos outros carotenóides precursores.

### 3.3. Determinação de Sólidos Solúveis (°Brix)

O °Brix foi obtido através de leitura no refratômetro Abbé Zeiss, modelo A, utilizando-se a tabela de correção de tem-

peratura para 20°C, segundo método da A.O.A.C. número 22.024.

### 3.4. Determinação do pH

O pH foi medido num potenciometro marca Beckman, modelo Expandomatic SS-2.

### 3.5. Processamento Térmico

#### 3.5.1. Manga em Calda

O fluxograma do processamento da manga em calda encontra-se na Figura 6. As frutas foram lavadas em água clorada e foram selecionadas aquelas que apresentavam maior uniformidade na cor, tamanho e textura. O descascamento e descaroçamento foram feitos manualmente, utilizando-se facas de inox. As metades dos frutos obtidas foram então cortadas em pedaços o mais uniforme possível.

Utilizou-se dois tipos de latas para a embalagem: latas brancas (sem revestimento) e latas com revestimento interno de resina "epoxy". Os pedaços de manga foram acondicionados nas latas, procurando-se manter um peso médio de 380g a 400g de fruta por lata. Foi então adicionado um xarope de sacarose quente (40% Brix), previamente aquecido a fim de eliminar o SO<sub>2</sub> livre presente no açúcar. O ajuste do pH para 4,0 foi feito com ácido cítrico,

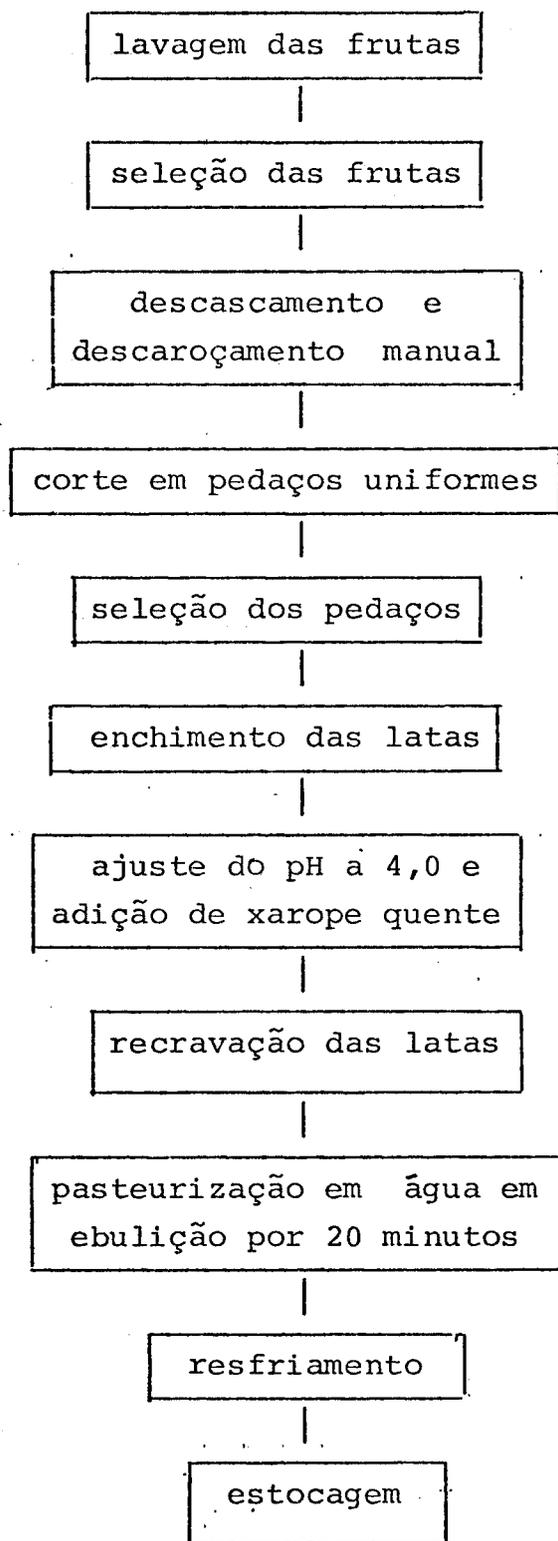


Figura 6. Fluxograma do processamento de manga em calda.

As latas foram recravadas imediatamente após a adição do xarope e a seguir procedeu-se à pasteurização, colocando-as em água em ebulição durante 20 minutos. As latas foram então rapidamente resfriadas até 35°C.

### 3.5.2. Polpa Simples de Manga

O fluxograma do processamento do purê de manga encontra-se na Figura 7. Os frutos foram lavados com água clorada, descascados e descaroçados manualmente. As frutas foram desintegradas em um desintegrador marca Rietz, com peneira de meia polegada. O pH foi ajustado com ácido cítrico até o valor de 4,1. A seguir o purê foi aquecido em um tacho aberto, com camisa de vapor, a 80°C por 10 minutos. A massa ainda quente foi colocada em latas de 500g, com revestimento interno "epoxy", ou copos de vidro de 400g. As latas e os copos foram imediatamente recravados e submetidos à pasteurização em água em ebulição por 20 minutos. A seguir foram resfriados a 35°C.

### 3.5.3. Purê de Mamão Acidificado

A Figura 8 representa o fluxograma do processamento do purê de mamão acidificado. Depois da lavagem com água clorada, os frutos foram descascados e as sementes foram retiradas manualmente. Os pedaços das frutas foram desintegrados em desintegrador marca Rietz com peneira de meia polegada.

Para a remoção de restos de casca e fibra, foi empre-

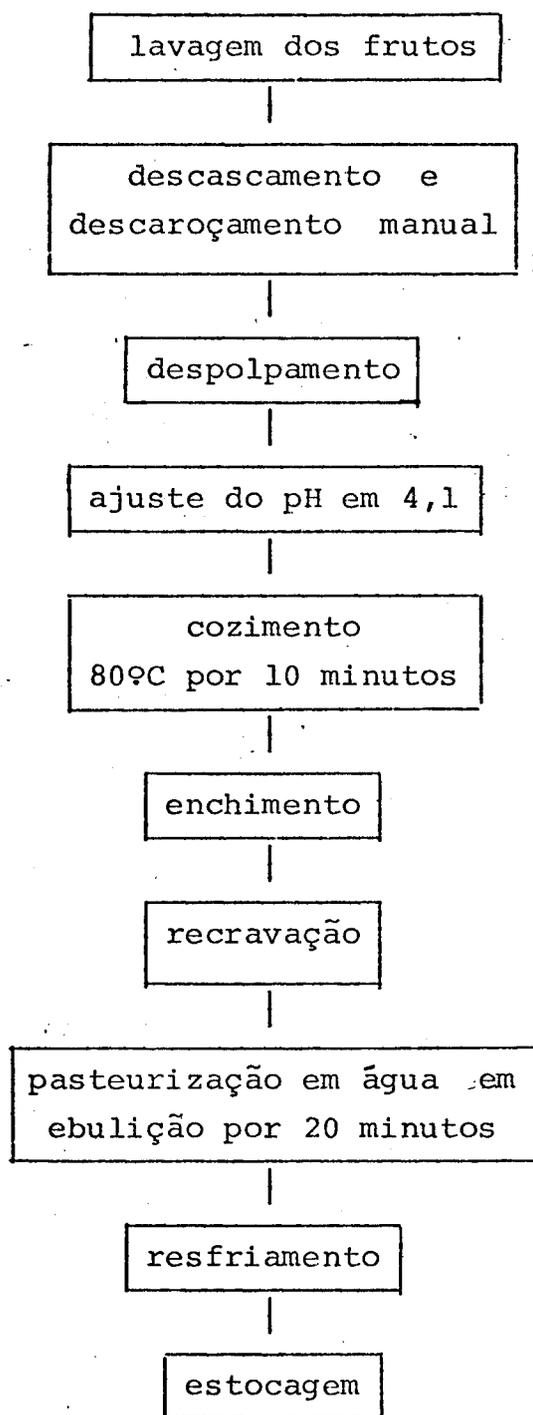


Figura 7. Fluxograma do processamento do purê de manga.

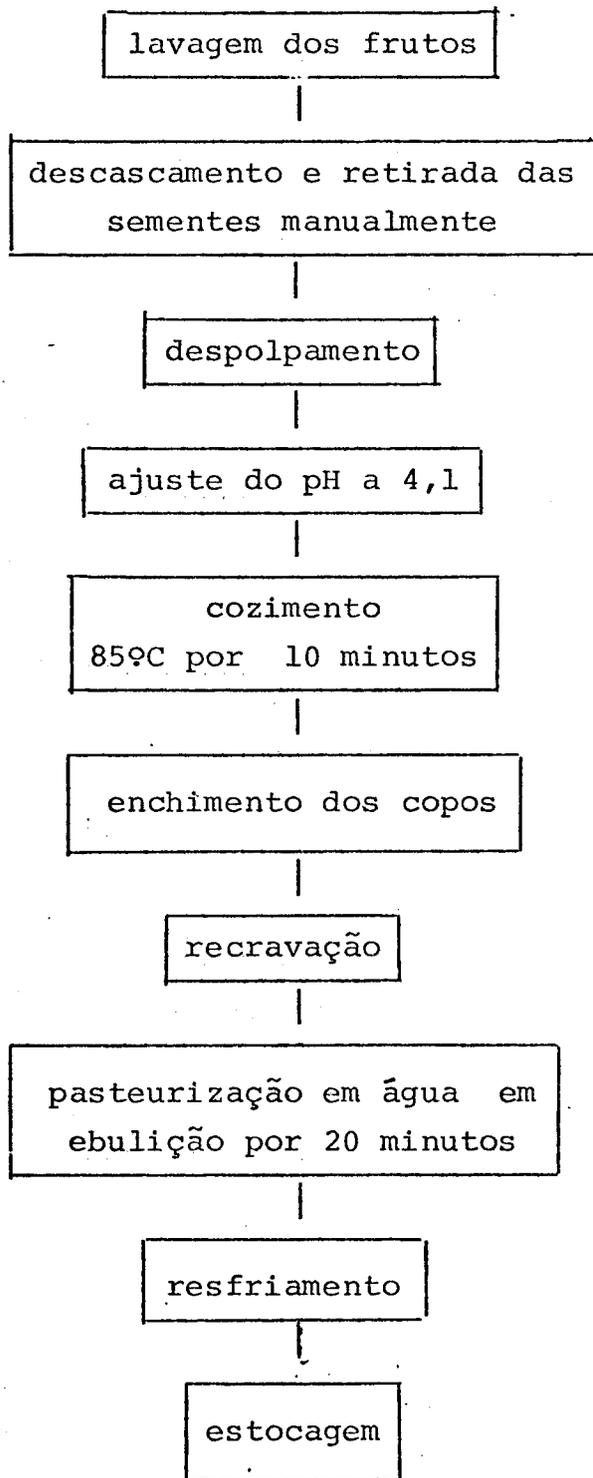


Figura 3. Fluxograma do processamento do purê de mamão acidificado.

gado um despolpador com peneira de 0,060 polegadas. O ácido cítrico foi utilizado para ajustar o pH em 4,1. A seguir a massa foi cozida a 85°C por 10 minutos em tacho aberto com camisa de vapor e imediatamente foram enchidos os copos de vidro (400g) e recravados.

A pasteurização foi feita em água em ebulição por 20 minutos, seguida de um resfriamento rápido até 35°C.

### 3.6. Estocagem

As latas e os copos foram estocados à temperatura ambiente, expostos à luz indireta do sol e luz fluorescente do laboratório, simulando condições encontradas em supermercados.

### 3.7. Sistema Modelo

Embora os carotenóides apresentem um pequeno número de grupos substituintes, são capazes de sofrer um grande número de reações durante o processamento. Uma vez que as frutas contêm muitos outros componentes com propriedades diferentes, qualquer estudo sobre o efeito do processamento torna-se ainda mais complexo. Portanto, um sistema modelo com  $\beta$ -caroteno foi estudado para melhor interpretar e avaliar as alterações decorrentes do processamento térmico.

Foi utilizado  $\beta$ -caroteno 10% em pó hidromissível fornecido pela indústria Roche Produtos Químicos e Farmacêuticos

S.A. O pigmento foi disperso em água destilada e dessa solução estoque foram retiradas alíquotas, com aproximadamente a mesma concentração de  $\beta$ -caroteno encontrado no purê de manga, para os ensaios. Foram avaliados os efeitos da pasteurização, pasteurização-cozimento e cozimento no  $\beta$ -caroteno em dois valores de pH: pH normal da solução estoque (6,3) e pH 4,1, correspondente ao pH final do purê de manga.

O  $\beta$ -caroteno foi extraído da solução aquosa com acetona e transferido para o éter de petróleo. O pigmento assim extraído foi cromatografado em coluna de "Hyflosupercel" e MgO (2:1) e coluna de "Hyflosupercel" e  $\text{Ca(OH)}_2$  (1:1), desenvolvidas pelo gradiente mencionado anteriormente. As frações obtidas foram recromatografadas em placas de sílica gel desenvolvidas com 3% de metanol em benzeno.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Carotenóides da Manga Cultivar Tommy Atkins

As características dos carotenóides encontrados na manga Tommy Atkins estão na Tabela 3.

As frações 1a e 1b foram identificadas como  $\beta$ -caroteno e  $\zeta$ -caroteno, respectivamente, através dos espectros de absorção característicos (Figuras 9 e 10). A ausência de grupos substituintes foi confirmada pela ordem de eluição na coluna, bem como, pelo seu comportamento na camada delgada de sílica gel desenvolvida por 3% de metanol em benzeno, eluindo junto com a frente do solvente.

A fração 2 apresentou um espectro característico de um carotenóide com estrutura básica de  $\alpha$ -caroteno (Figura 11). O  $R_f$  de 0,50 na camada delgada indicou a presença de um grupo substituinte, provavelmente uma hidroxila, que foi confirmada pela reação positiva à acetilação. A reação de metilação foi necessária para localizar a sua posição, sendo que, a reação positiva confirmou a posição alílica, compatível com a estrutura da  $\alpha$ -criptoxantina.

A existência de duas hidroxilas nos quatro últimos pigmentos (3, 4a, 4b e 4c) foi indicada primeiramente pelo  $R_f$  na camada de sílica gel e confirmada pela reação positiva de acetilação. Essas frações foram identificadas também como epóxidos pela mudança da coloração amarelo para azul, ou verde, após exposição da camada delgada desenvolvida a vapores de HCl concentrado. Com a adição de HCl 0,1N à solução etanólica do pigmento 3, observou-

TABELA 3. PROPRIEDADES DOS CAROTENÓIDES DE MANGA CULTIVAR TOMMY ATKINS

Fração	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo	Valores de Rf camada delgada sílica gel	Reações químicas
1a	$\beta$ -caroteno	474 447 (424) <sup>1</sup>	0,96	teste <i>trans</i> +
1b	$\zeta$ -caroteno	424 399 378	0,95	
2	$\alpha$ -criptoxantina	472 446 420	0,50	acetilação + metilação +
3	violaxantina	468 442 419	0,14	acetilação + teste epóxido +
4a	luteoxantina	447 422 400	0,11	acetilação + teste epóxido +
4b	auroxantina	427 401 380	0,11	acetilação + teste epóxido +
4c	mutatoxantina	452 425 400	0,19	acetilação + teste epóxido +

<sup>1</sup> O parêntese significa uma inflexão no lugar de um pico.

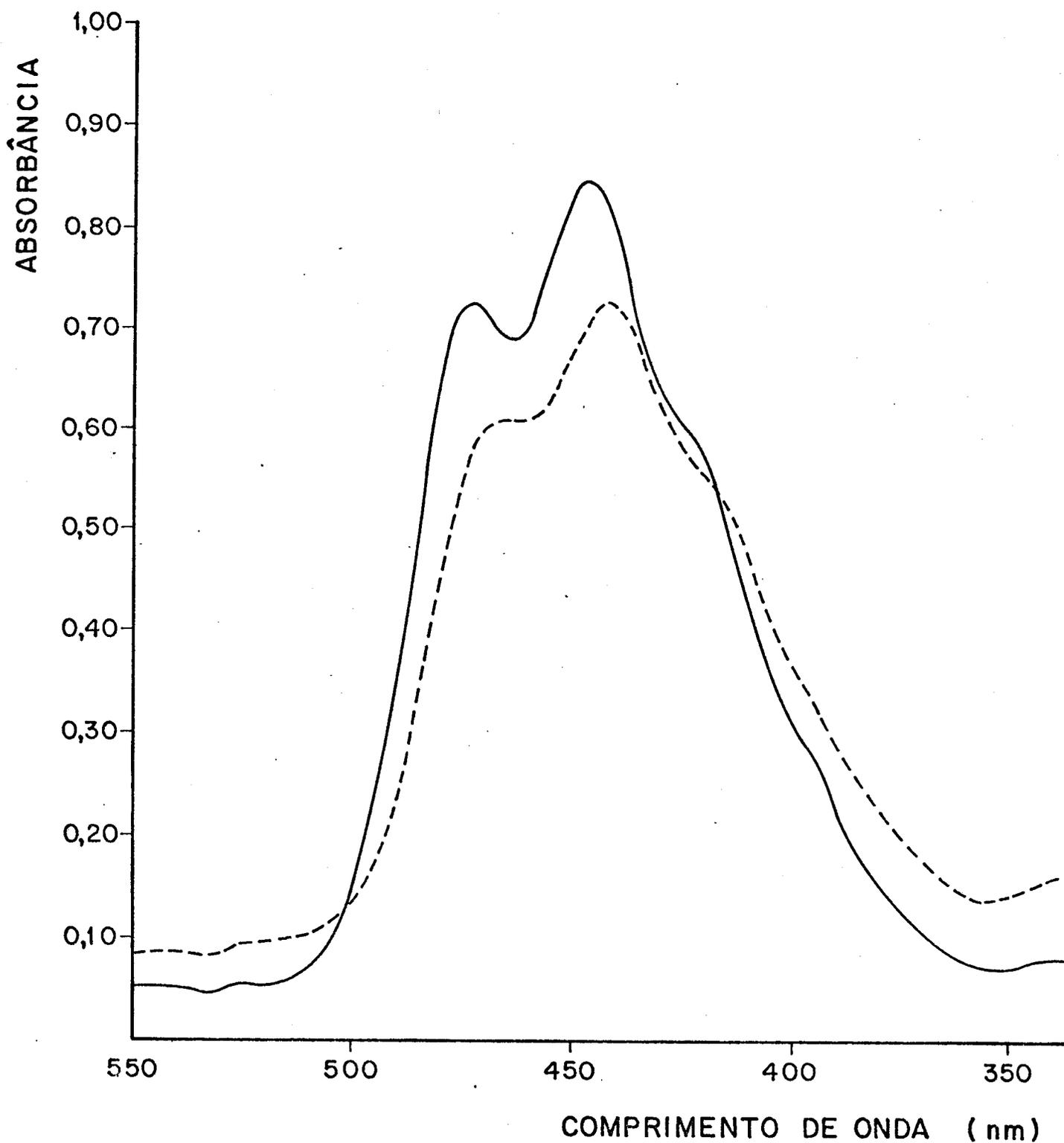


FIGURA 9. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do  $\beta$ -caroteno antes (—) e depois (----) da fotoisomerização catalizada por iodo.

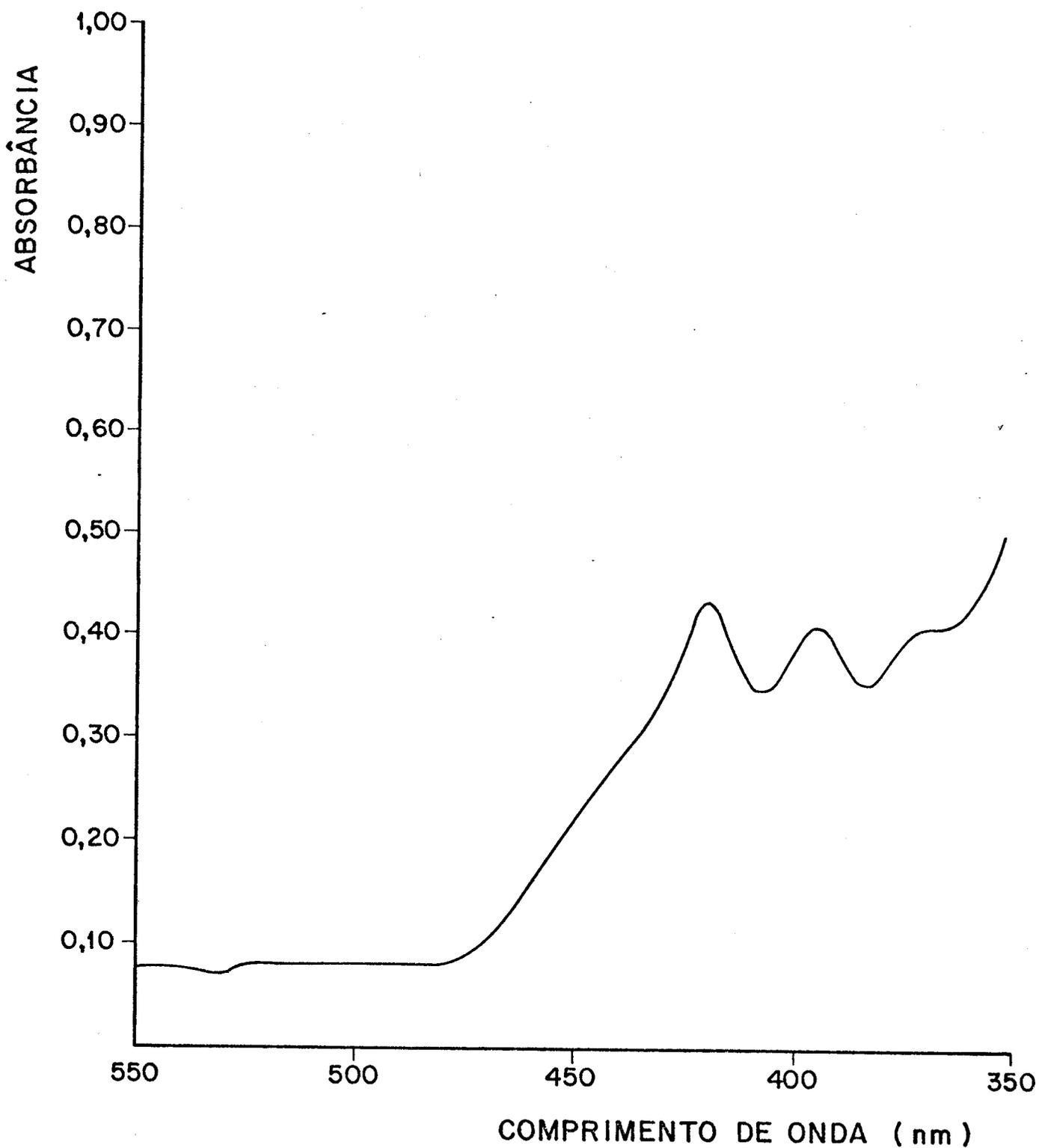


FIGURA 10. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do  $\beta$ -caroteno.

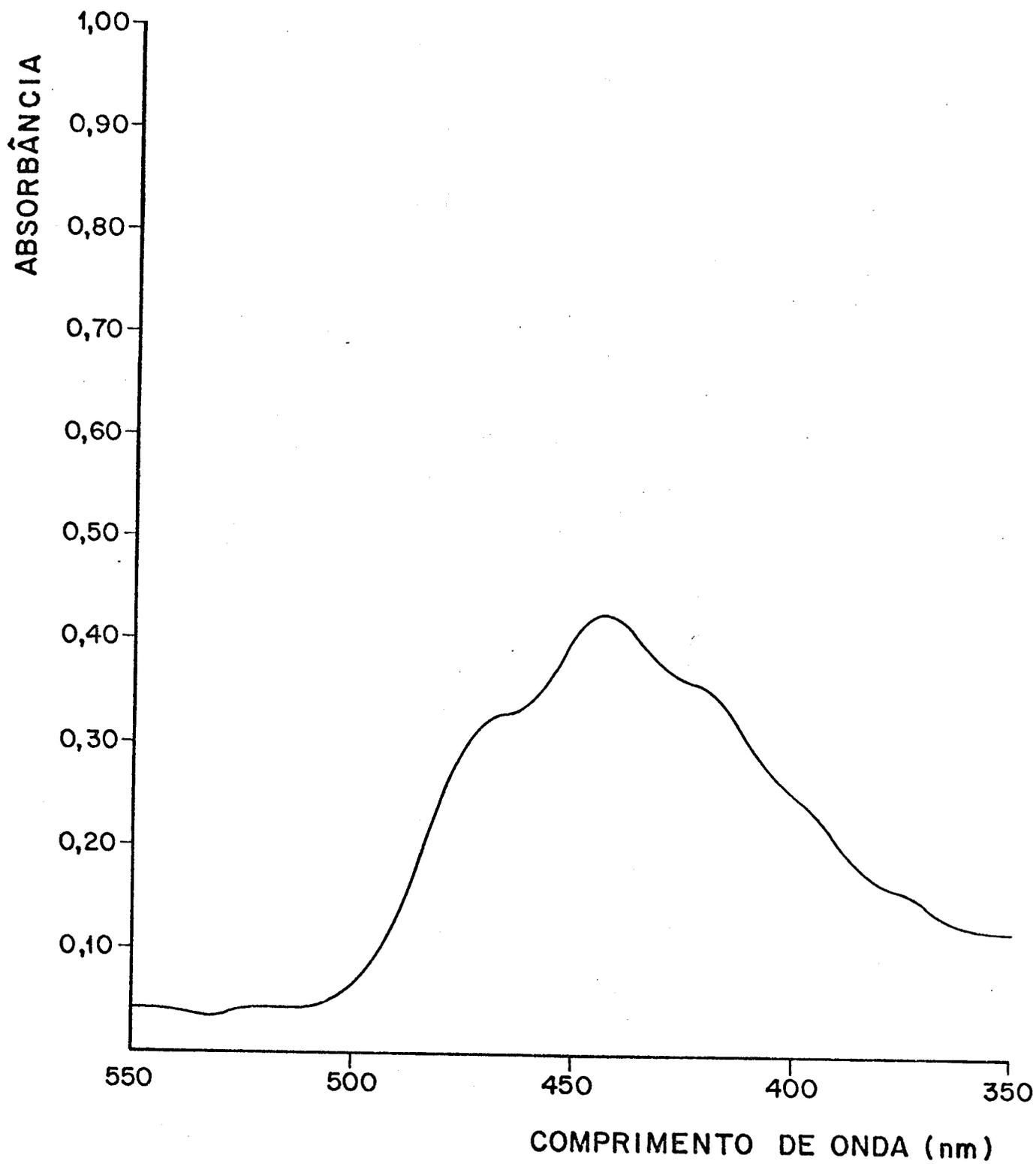


FIGURA 11. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da  $\alpha$ -criptoxantina.

-se um deslocamento hipsocrômico de 40nm, confirmando a presença de dois grupos epóxidos nas posições 5,6 e 5',6'. Todas as propriedades concordam, portanto, com a identificação do pigmento como violaxantina. Seu espectro característico é apresentado na Figura 12. Com a fração 4a houve um deslocamento hipsocrômico do espectro de apenas 20nm, com a adição de HCl 0,1N, compatível com a presença de um grupo epóxido na posição 5,6. O espectro de absorção original (Figura 13) em éter de petróleo (447 422 400 nm) apresentou máximos de 20nm mais baixos que os do  $\beta$ -caroteno, indicando a presença de outro grupo epóxido, agora em posição 5', 8', que leva a identificação final de luteoxantina. Após adição de HCl diluído às frações 4b e 4c nenhuma mudança foi observada nos máximos de absorção. Mas os espectros da fração 4b (427 401 380nm) e fração 4c (452 425 400nm) mostraram estar 40nm e 20nm (Figura 14 e 15) mais baixos que o do  $\beta$ -caroteno, indicando que a fração 4b apresentava dois grupos epóxidos nas posições 5,8, 5', 8' e a fração 4c apenas um grupo epóxido na posição 5,8, os quais foram identificados como auroxantina e mutatoxantina, respectivamente.

As estruturas dos carotenóides encontrados na manga Tommy Atkins estão apresentadas na Figura 16. As reações químicas que permitiram a confirmação do tipo e posição dos grupos funcionais dos oxicarotenóides encontram-se na Figura 17.

Em termos quantitativos a predominância do  $\beta$ -caroteno foi confirmada representando 70% dos carotenóides totais. O valor de vitamina A calculado foi de 2263 UI/100g, sendo quase exclusivamente proveniente do  $\beta$ -caroteno, uma vez que o outro precursor,  $\alpha$ -criptoxantina, encontra-se em apenas 0,3  $\mu$ g/g. (Tabela 4).

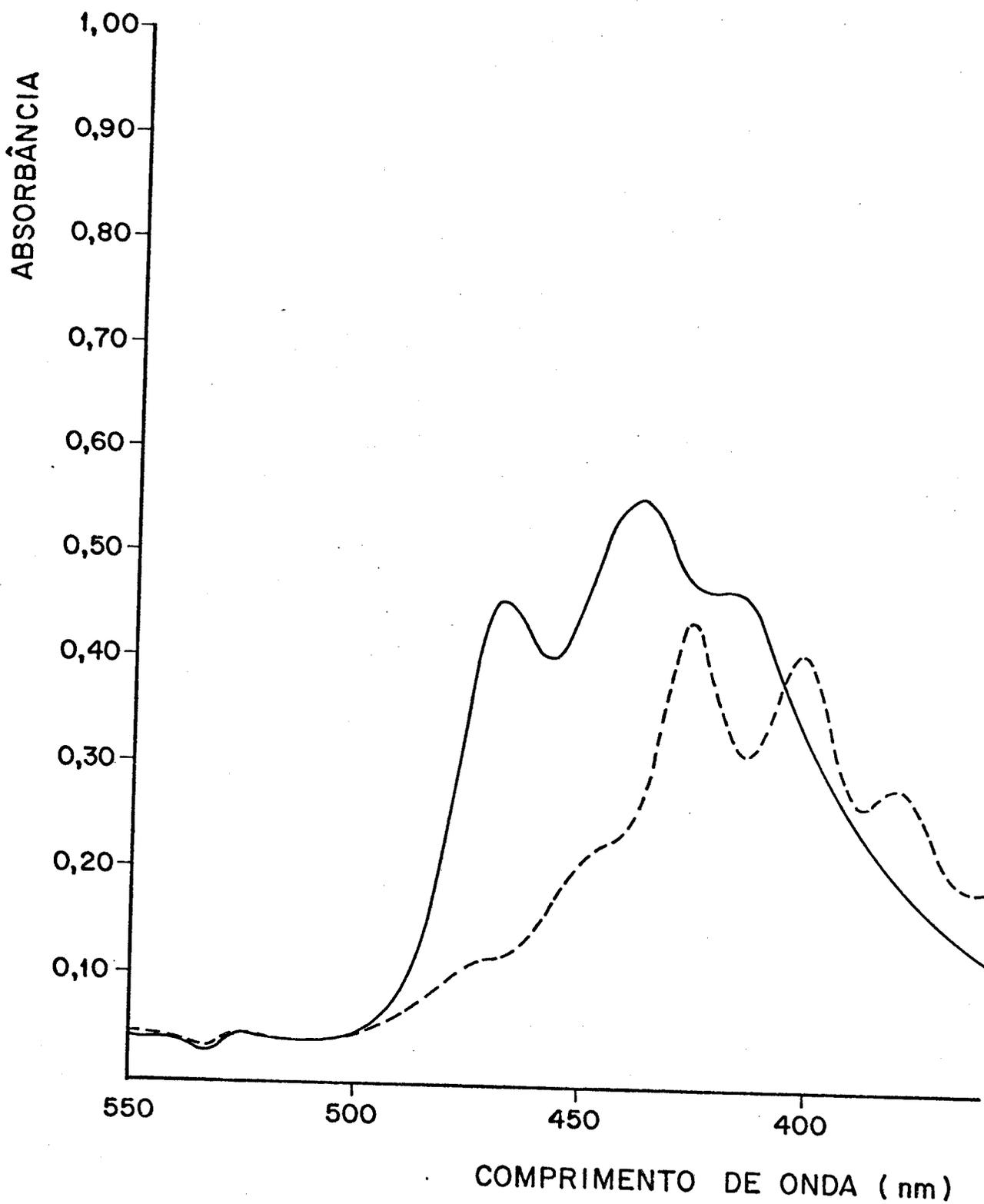


FIGURA 12. Espectro de absorção típico em etanol da violaxantina antes (—) e depois (----) da adição de HCl 0,1N.

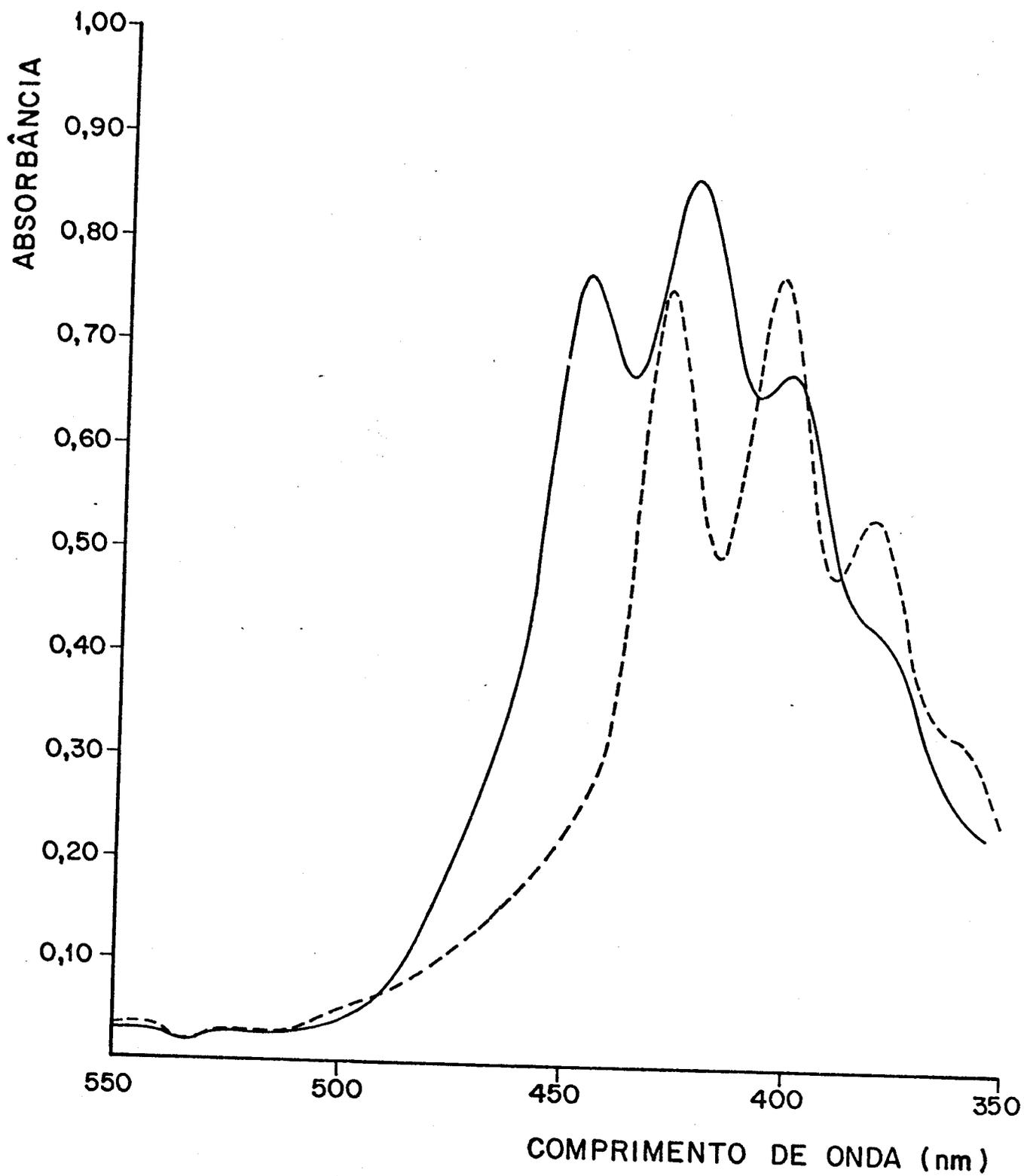


FIGURA 13. Espectro de absorção típico em etanol da luteoxantina antes (—) e depois (----) da adição de HCl 0,1N.

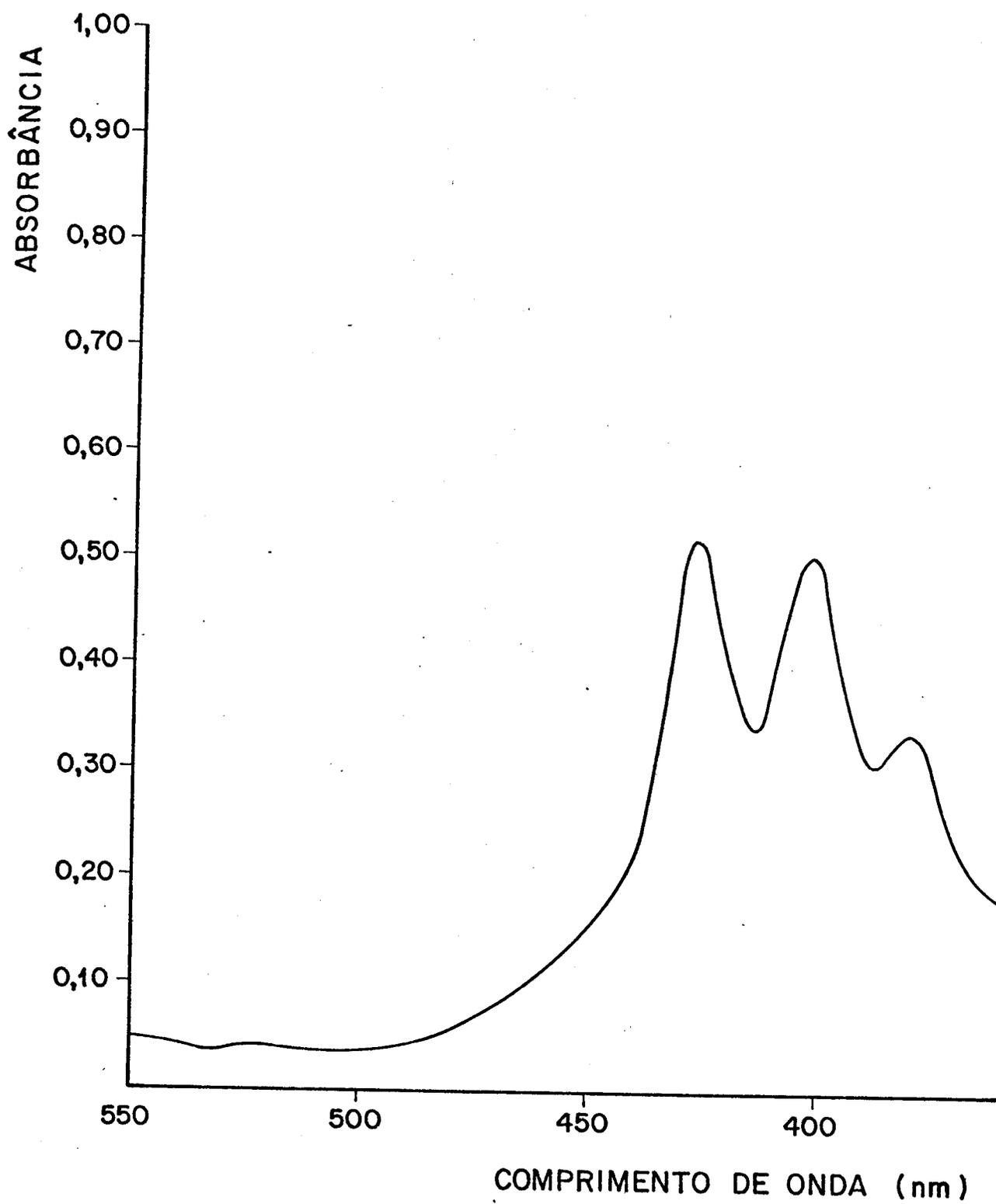


FIGURA 14. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da auroxantina.

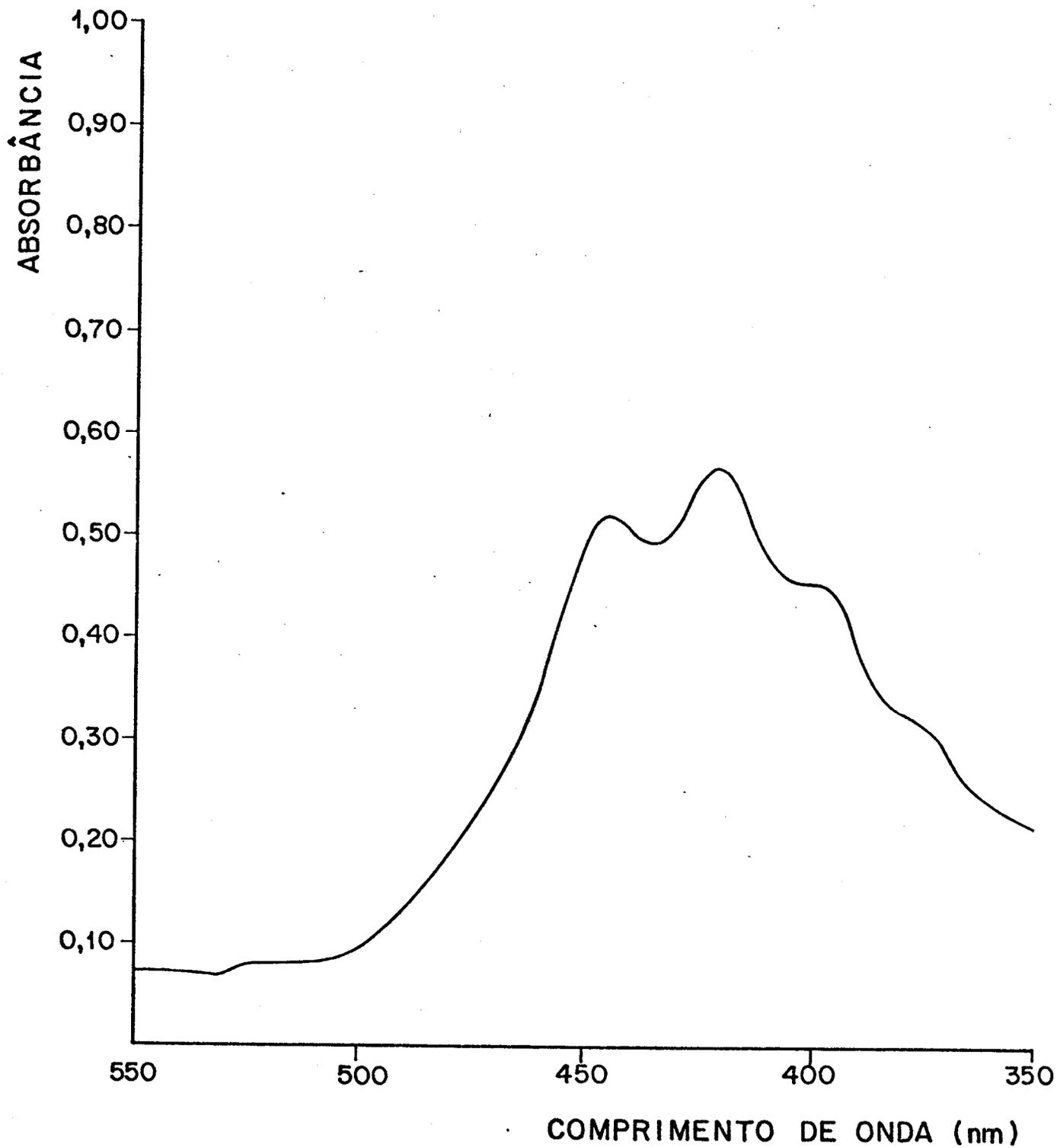


FIGURA 15. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da mutatoxantina.

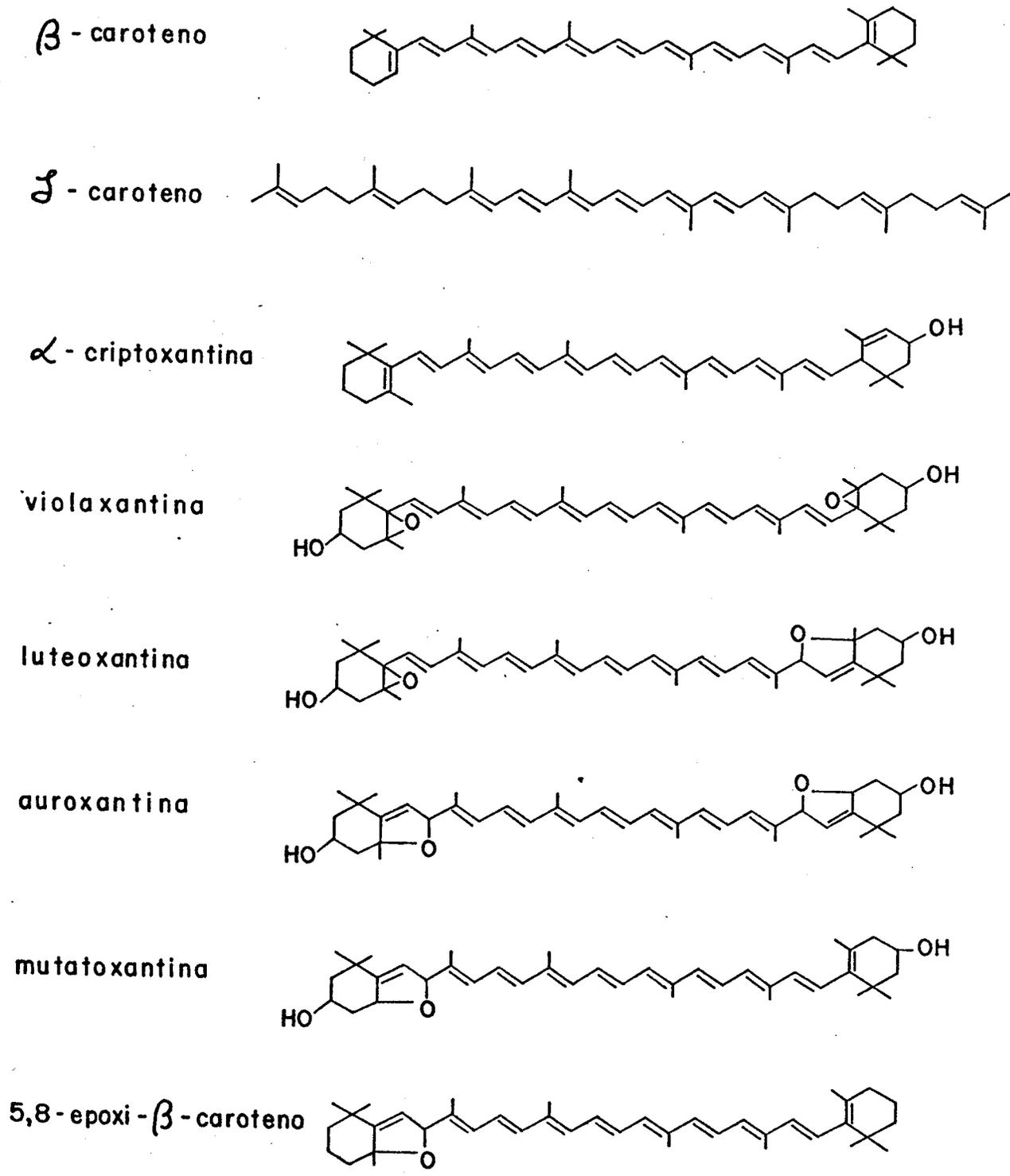


FIGURA 16. Estruturas dos carotenóides encontrados em mangas cultivares Tommy Atkins e Ouro.

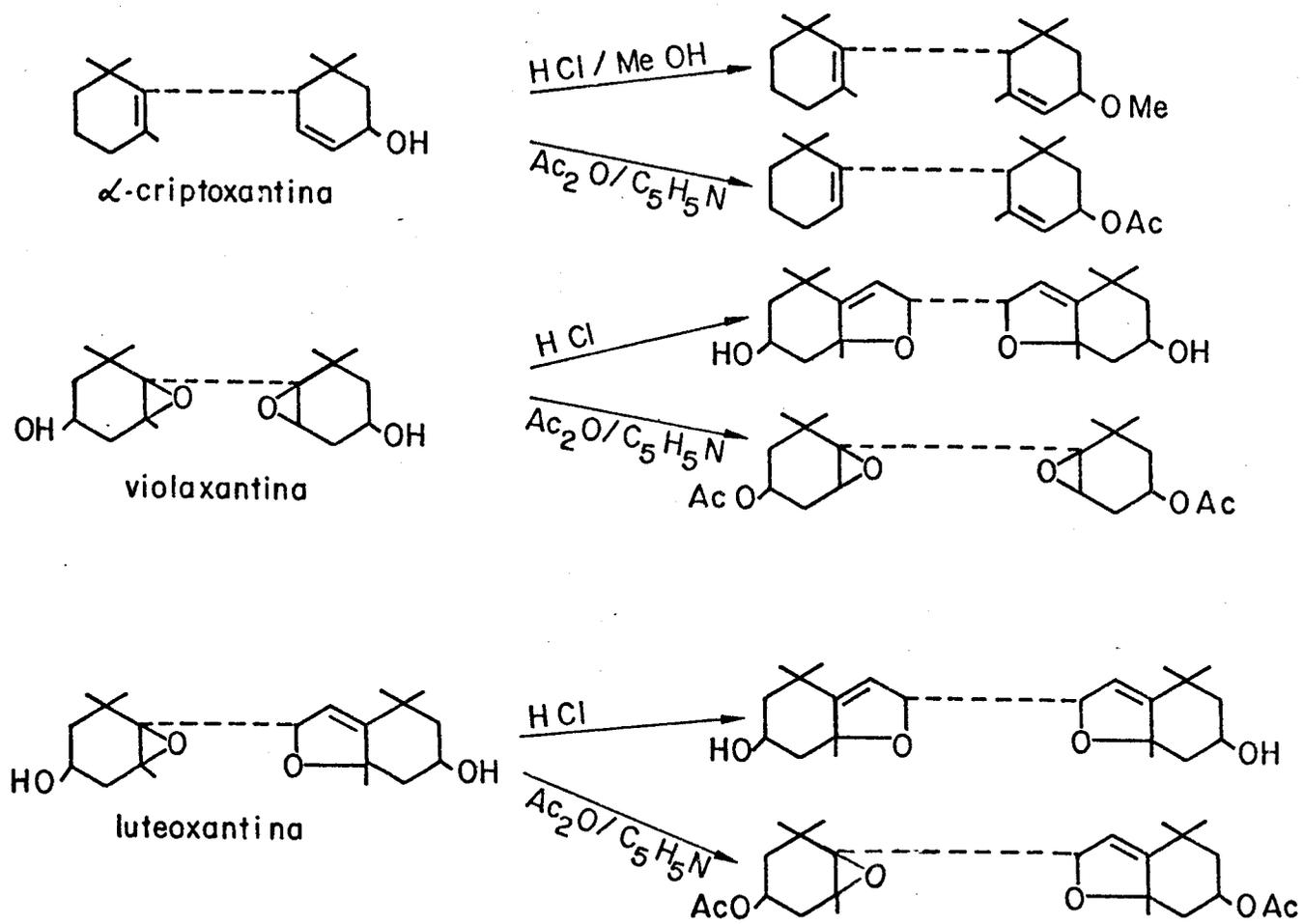


FIGURA 17. Reações químicas dos oxicarotenóides encontrados em manga.

TABELA 4. EFEITO DO PROCESSAMENTO NA COMPOSIÇÃO DOS CAROTENÓIDES ( $\mu\text{g/g}$ ) E VALOR DE VITAMINA A (UI/100g) DE MANGA EM CALDA CULTIVAR TOMMY ATKINS

Constituintes	Fruta fresca <sup>1</sup>	Fruta processada <sup>2</sup>
$\beta$ -caroteno	13,4	14,5
$\zeta$ -caroteno	0,1	0,1
$\alpha$ -criptoxantina	0,4	0,3
violaxantina	2,7	1,6
luteoxantina	1,7	2,4
auroxantina	0,3	0,5
mutatoxantina	0,5	0,3
Total	19,1	19,7
vitamina A	2266	2441

<sup>1</sup> Oito frutas retiradas ao acaso do lote inteiro foram homogeneizadas e amostras duplicatas foram analisadas.

<sup>2</sup> Os valores são média de duas amostras analisadas separadamente.

#### 4.2. Mudanças nos Carotenóides Durante o Processamento de Manga em Calda

A comparação da composição dos carotenóides antes e depois do processamento de manga em calda encontra-se na Tabela 4. Ficou difícil apreciar as mudanças causadas pelo processamento, nesse caso, por duas razões: (1) não foi possível garantir a homogeneidade do produto; (2) a desintegração da ultraestrutura, que protege os carotenóides, foi mínima. O teor de  $\beta$ -caroteno, por exemplo, foi levemente maior na fruta processada que na fruta fresca, provavelmente como uma reflexão da heterogeneidade do produto. De qualquer modo, o resultado indica que a possível perda de  $\beta$ -caroteno nesse tipo de processamento é insignificante. Quanto aos epóxidos houve uma diminuição de 42% de violaxantina (5,6, 5', 6'-diepoxi-3,3'-dihidroxi- $\beta$ -caroteno) enquanto que a luteoxantina (5,6, 5', 8'-diepoxi-3,3'-dihidroxi- $\beta$ -caroteno) e auroxantina (5,8, 5', 8'-diepoxi-3,3'-dihidroxi- $\beta$ -caroteno) aumentaram, mudança esta estruturalmente e quantitativamente compatível com a esperada conversão do grupo 5,6-epóxido a 5,8-epóxido.

#### 4.3. Mudança dos Carotenóides Durante a Estocagem de Manga em Calda

Durante o período de dez meses de estocagem, o conteúdo de  $\beta$ -caroteno não se alterou nas mangas acondicionadas em latas com revestimento interno de resina "epoxy". Do décimo ao décimo quarto mês de estocagem, porém, o teor desse carotenóide

reduziu-se praticamente à metade. Observou-se uma maior tendência, embora ainda pequena (12%), de degradação de  $\beta$ -caroteno nas mangas em latas sem revestimento interno, durante os dez primeiros meses de estocagem, aparentemente pelo maior contato com metais que são conhecidos catalizadores de oxidação. Como no caso anterior, a redução de cerca de 50% do  $\beta$ -caroteno entre o décimo e décimo quarto mês de estocagem foi também constatada nas mangas em latas sem revestimento interno. (Tabelas 5 e 6).

Cabe mencionar que no trabalho realizado no Instituto de Tecnologia de Alimentos (Martin et al., 1971/1972) as mangas Haden em calda embaladas em latas sem verniz, mostraram-se superiores àquelas acondicionadas em latas com verniz, em termos de sabor. Os produtos acondicionados em latas sem verniz mostraram sinais de emplumação, sem que isso afetasse o sabor.

Em consequência do comportamento do  $\beta$ -caroteno, não houve perdas significativas de vitamina A nos primeiros dez dos quatorze meses de estocagem. Houve, porém, uma redução drástica nos últimos quatro meses fazendo com que o valor inicial de vitamina A de 2441 UI/100g se reduzisse a 1517 UI/100g e 1134 UI/100g para as mangas acondicionadas em latas com e sem revestimento in terno, respectivamente.

Apesar das oscilações características de produtos in termediários de degradação, pode ser observada uma tendência da violaxantina em diminuir e da luteoxantina e auroxantina em aumentar, os dois últimos estando inclusive em teores definitivamente maiores que os encontrados na fruta fresca.

TABELA 5. EFEITO DA ESTOCAGEM NA COMPOSIÇÃO DOS CAROTENÓIDES ( $\mu\text{g/g}$ ) E VALOR DE VITAMINA A (UI/100g) DE MANGA EM CALDA (CULTIVAR TOMMY ATKINS) ACONDICIONADA EM LATAS COM REVESTIMENTO INTERNO DE RESINA "EPOXY"<sup>1</sup>

Constituintes	Tempo (meses)					
	0	1	3	7	10	14
$\beta$ -caroteno	14,5	13,8	14,0	13,4	13,5	7,6
$\zeta$ -caroteno	0,1	0,2	0,1	traços	traços	traços
$\alpha$ -criptoxantina	0,3	0,6	0,2	0,2	0,2	0,3
violaxantina	1,6	2,1	1,4	0,8	0,7	0,5
luteoxantina	2,4	3,9	4,2	5,7	3,2	3,5
auroxantina	0,5	0,8	1,2	1,7	1,8	1,9
mutatoxantina	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,2
Total	19,7	21,7	21,6	20,3	19,3	14,0
vitamina A	2441	2350	2350	2233	2267	1517

<sup>1</sup> Os valores são médias de análises individuais de três latas de compota para cada tempo de estocagem.

TABELA 6. EFEITO DA ESTOCAGEM NA COMPOSIÇÃO DOS CAROTENÓIDES ( $\mu\text{g/g}$ ) E VALOR DE VITAMINA A (UI/100g) DE MANGA EM CALDA (CULTIVAR TOMMY ATKINS) ACONDICIONADA EM LATAS SEM REVESTIMENTO INTERNO<sup>1</sup>

Constituintes	Tempo (meses)					
	0	1	3	7	10	14
$\beta$ -caroteno	14,5	12,3	12,2	12,0	12,3	6,7
$\zeta$ -caroteno	0,1	0,1	0,1	traços	traços	traços
$\alpha$ -criptoxantina	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
violaxantina	1,6	1,3	1,2	0,6	0,6	0,4
luteoxantina	2,4	3,6	4,7	6,0	4,0	3,9
auroxantina	0,5	0,5	0,8	1,4	1,7	1,9
mutatoxantina	0,3	0,5	0,5	0,4	0,4	0,2
Total	19,7	18,5	19,7	19,7	18,8	13,3
vitamina A	2441	2067	1951	1951	2067	1134

<sup>1</sup> Os valores são médias de análises individuais de três latas de compota para cada tempo de estocagem.

#### 4.4. Carotenóides da Manga Cultivar Ouro

Sete carotenóides foram identificados na manga cultivar Ouro, cujas características estão resumidas na Tabela 7. Utilizando os mesmos critérios de identificação, com exceção da auroxantina, os mesmos carotenóides encontrados na manga Tommy Atkins foram identificados neste cultivar. Além desses, foi detectado um carotenóide adicional que demonstrou as propriedades do 5,8-monoepoxi- $\beta$ -caroteno. Os máximos de absorção (Figura 18) mostraram-se 20nm mais baixos que os do  $\beta$ -caroteno e sua mancha amarela na camada delgada tornou-se azul quando exposta aos vapores de HCl.

O principal carotenóide encontrado na manga Ouro também foi o  $\beta$ -caroteno, constituindo 76% do total de carotenóides. Além do  $\beta$ -caroteno contribuíram para o valor de vitamina A (3141 UI/100g) os carotenóides 5,8-monoepoxi- $\beta$ -caroteno e  $\alpha$ -criptoxantina, embora em grau muito menor.

Os teores de  $\beta$ -caroteno, tanto no cultivar Tommy Atkins como no cultivar Ouro, não alcançaram os teores relatados por Jungalwala e Cama (1963) e Subbarayan e Cama (1964) para as mangas Alfonso e Badami da Índia, embora a porcentagem em relação ao total de carotenóides seja um pouco superior. Além dessa diferença, as mangas indianas também apresentaram um grande número e quantidade de epóxidos. A presença de epóxidos, porém, deve ser vista com cautela uma vez que eles podem se formar durante as análises, se os devidos cuidados não forem tomados.

A discrepância dos teores de  $\beta$ -caroteno, naturalmente, reflete-se nos valores de vitamina A. Num total de trinta variedades de manga, cultivadas em Porto Rico, encontrou-se uma variação de  $\beta$ -caroteno de 417 a 7900 UI/100g (George et al. 1969).

TABELA 7. PROPRIEDADES DOS CAROTENÓIDES DE MANGA CULTIVAR OURO

Fração	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo	Valores de Rf camada delgada sílica gel	Reações químicas
1a	$\beta$ -caroteno	474 447 (424) <sup>1</sup>	0,98	teste <i>trans</i> +
1b	$\zeta$ -caroteno	424 400 378	0,96	
2	5, $\beta$ -monoeoxi- $\beta$ -caroteno	450 424 400	0,96	teste epóxido +
3	$\alpha$ -criptoxantina	471 446 421	0,53	acetilação + metilação +
4	violaxantina	469 442 420	0,17	acetilação + teste epóxido +
5a	luteoxantina	445 422 398	0,10	acetilação + teste epóxido +
5b	mutatoxantina	449 425 399	0,17	acetilação + teste epóxido +

<sup>1</sup> O parêntese significa uma inflexão no lugar de um pico.

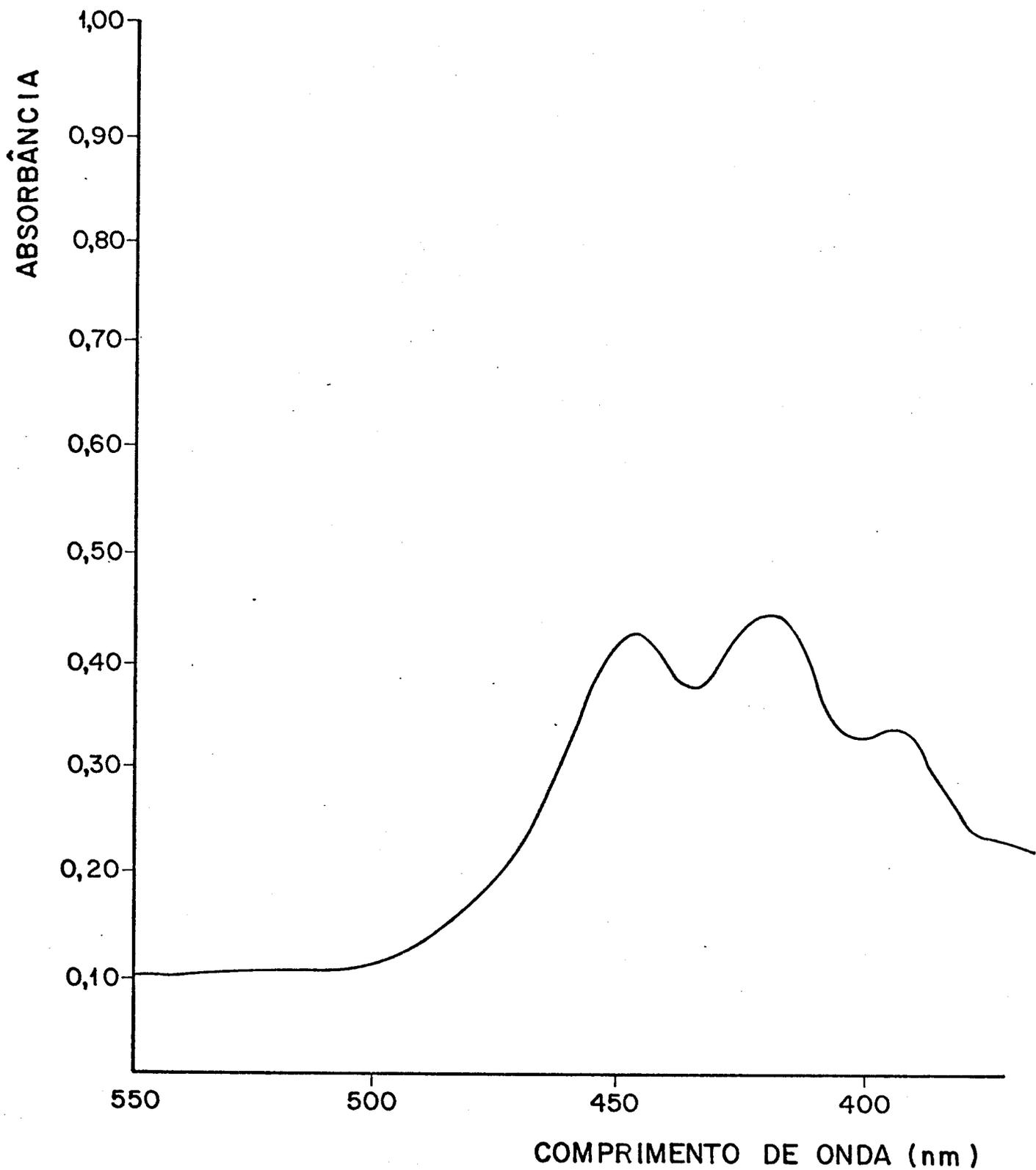


FIGURA 18. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do 5,8-monoepóxi- $\beta$ -caroteno.

Os pesquisadores indianos (Jungalwala e Cama, 1963 e Subbarayan e Cama, 1964) não calcularam o valor de vitamina A. Mas fazendo os cálculos sobre os dados apresentados, o valor de vitamina A ficou em torno de 7000 UI/100g para manga cultivar Alfonso e 4852 UI/100g para o cultivar Badami. Seelig (1973) analisando diversas variedades de mangas indianas chegou a um valor médio de 4800 UI/100g.

#### 4.5. Mudanças nos Carotenóides Durante o Processamento de Purê de Manga

No purê de manga, um produto triturado e mais homogêneo (cultivar Ouro), as alterações provocadas pelo processamento foram mais fáceis de avaliar.

Após o processamento o  $\beta$ -caroteno diminuiu de 18,0 para 15,7  $\mu\text{g/g}$  (perda de 13%). Houve também uma perda de  $\alpha$ -criptoxantina (Tabela 8). O 5,8-monocpoxi- $\beta$ -caroteno, encontrado na fruta fresca, desapareceu, mas no geral a concentração de carotenóides epóxidos aumentou com o processamento. Inclusive houve o aparecimento de auroxantina (0 para 3  $\mu\text{g/g}$ ), alteração esta que não pode ser explicada quantitativamente por epoxidação e/ou transformação de 5,6-epóxido a 5,8-epóxido. A possível explicação está na ocorrência de hidroxilação junto com epoxidação a partir do  $\beta$ -caroteno. A hidroxilação já foi mencionada como uma das etapas da biodegradação (Simpson *et al.*, 1976), mas não na degradação durante o processamento.

Sendo o  $\beta$ -caroteno o principal responsável pelo valor de vitamina A, como foi dito anteriormente, este sofreu uma dimi-

TABELA 8. EFEITO DO PROCESSAMENTO NA COMPOSIÇÃO DOS CAROTENÓIDES ( $\mu\text{g/g}$ ) E VALOR DE VITAMINA A (UI/100 g) DE PURÊ DE MANGA CULTIVAR OURO<sup>1</sup>

Constituintes	Fruta fresca	Fruta processada
$\beta$ -caroteno	18,0	15,7
$\zeta$ -caroteno	0,1	0,1
5,8-monoeoxi- $\beta$ -caroteno	0,1	-
$\alpha$ -criptoxantina	0,6	0,4
violaxantina	2,7	1,8
luteoxantina	1,8	1,5
auroxantina	-	3,0
mutatoxantina	0,5	0,3
Total	23,8	22,8
vitamina A	3141	2649

<sup>1</sup> Os valores são médias de duas amostras de polpa homogeneizada, analisadas individualmente, retiradas antes e depois do processamento.

nuição de 16% com o processamento (3141 para 2649 UI/100g).

#### 4.6. Mudanças nos Carotenóides Durante a Estocagem de Purê de Manga

O conteúdo de  $\beta$ -caroteno no purê de manga acondicionado em latas com revestimento interno de resina "epoxy" praticamente não sofreu alteração, enquanto que no purê colocado em copos de vidro a perda em dez meses foi de aproximadamente 18% (Tabelas 9 e 10).

Como no caso de manga em calda (cultivar Tommy Atkins), nos purês de manga (cultivar Ouro), tanto os acondicionados em latas como em copos, houve uma perda de  $\beta$ -caroteno em torno de 50% do décimo ao décimo quarto mês de estocagem.

Em razão desse comportamento do  $\beta$ -caroteno não ocorreram grandes perdas no valor de vitamina A no purê enlatado, mas uma diminuição de 17% no purê colocado em copos durante os dez primeiros meses de estocagem. Uma redução significativa nos quatro meses seguintes foi observada, fazendo com que o valor inicial de vitamina A de 2649 UI/100g reduzisse a 1342 e 1292 UI/100g no purê embalado em latas e copos, respectivamente.

Há uma controvérsia com relação à embalagem de conservas em vidros com respeito aos carotenóides. Segundo Fellers e Buck (1941) e McConnell *et al* (1945) tanto copos de vidro como latas dão excelentes estabilidade. Já para Gstirner e Saad (1959) a embalagem em vidro pode levar a uma perda de até 33% dos carotenóides totais. Os nossos resultados concordam com a última

TABELA 9. EFEITO DA ESTOCAGEM NA COMPOSIÇÃO DE CAROTENÓIDES ( $\mu\text{g/g}$ ) E VALOR DE VITAMINA A (UI/100g) DE PURÊ DE MANGA (CULTIVAR OURO) ACONDICIONADO EM LATAS COM REVESTIMENTO INTERNO DE RESINA "EPOXY"<sup>1</sup>

Constituintes	Tempo (meses)					
	0	1	3	6	10	14
$\beta$ -caroteno	15,7	15,0	16,4	15,0	15,3	7,9
$\zeta$ -caroteno	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	traços
$\alpha$ -criptoxantina	0,4	0,4	0,2	0,5	0,4	0,3
violaxantina	1,8	1,3	1,0	0,7	0,9	1,0
luteoxantina	1,5	1,4	0,8	0,6	0,7	0,7
auroxantina	3,0	4,0	4,8	5,2	4,7	4,5
mutatoxantina	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1
Total	22,8	22,5	23,5	22,3	22,3	14,5
vitamina A	2649	2533	2766	2542	2591	1342

<sup>1</sup> Os valores são médias de análises individuais de três latas de purê para cada tempo de estocagem.

TABELA 10. EFEITO DA ESTOCAGEM NA COMPOSIÇÃO DE CAROTENÓIDES ( $\mu\text{g/g}$ ) E VALOR DE VITAMINA A (UI/100g) DE PURÊ DE MANGA (CULTIVAR OURO) ACONDICIONADO EM COPOS DE VIDRO<sup>1</sup>

Constituintes	Tempo (meses)					
	0	1	3	6	14	
$\beta$ -caroteno	15,7	14,8	14,9	11,7	13,0	7,5
$\zeta$ -caroteno	0,1	0,1	0,1	0,1	traços	traços
$\alpha$ -criptoxantina	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5
violaxantina	1,8	1,6	1,1	0,8	1,0	1,1
luteoxantina	1,5	0,9	0,6	0,5	0,6	0,5
auroxantina	3,0	4,2	4,5	4,4	4,4	4,1
mutantoxantina	0,3	0,4	0,2	0,2	0,1	0,2
Total	22,8	22,4	21,8	18,2	19,6	13,9
vitamina A	2649	2499	2491	1992	2200	1292

<sup>1</sup> Os valores são médias de análises individuais de três copos de purê para cada tempo de estocagem.

afirmação, já que houve uma perda maior nas mangas embaladas em copos do que em latas com ou sem revestimento interno, podendo ser explicada pela maior exposição à luz.

Com relação aos epóxidos, observamos as mesmas variações ocorridas na manga em calda, embora no purê o acúmulo de carotenóides do tipo 5,8 tenha sido maior. Esses resultados confirmam os obtidos por Dalal (1964), que em seus estudos concluiu que em meio ácido o tipo 5,6 se transforma em 5,8 e este pode ser considerado um produto de degradação.

#### 4.7. Carotenóides do Mamão Cultivar Solo

No mamão cultivar Solo foram identificados seis carotenóides. As características estão apresentadas na Tabela 11.

As frações 1a e 1b foram identificadas como  $\beta$ -caroteno e  $\zeta$ -caroteno, respectivamente, utilizando os mesmos critérios de identificação descritos para manga.

A fração 2 apresentou o espectro característico de  $\gamma$ -caroteno (Figura 19), e quando colocada em camada delgada eluiu junto com a frente do solvente ( $R_f$  0,88), indicando a ausência de grupos substituintes.

A fração 3 foi identificada como sendo a  $\beta$ -criptoxantina através dos seguintes parâmetros: espectro característico de  $\alpha$ -caroteno (Figura 20), valor de  $R_f$  0,51 (indicando a presença de um grupo hidroxila), reação positiva à acetilação (confirmando a presença de hidroxila) e resposta negativa à reação de metilação (hidroxila em posição não alílica).

TABELA 11.

## PROPRIEDADES DOS CAROTENÓIDES DE MAMÃO CULTIVAR SOLO

Fração	Identificação	Máximos de absorção em éter de petróleo	Valores de Rf camada delgada sílica gel	Reações químicas
1a	$\beta$ -caroteno	474 447 (424) <sup>1</sup>	0,94	teste <i>trans</i> +
1b	$\zeta$ -caroteno	424 399 378	0,92	
2	$\gamma$ -caroteno	496 461 439	0,88	teste <i>trans</i> +
3	$\beta$ -criptoxantina	475 448 422	0,51	acetilação + metilação +
4a	<i>cis</i> -licopeno	495 466 440	0,92	teste <i>cis</i> +
4b	licopeno	499 470 443	0,90	teste <i>trans</i> +

<sup>1</sup> O parêntese significa uma inflexão no lugar de um pico.

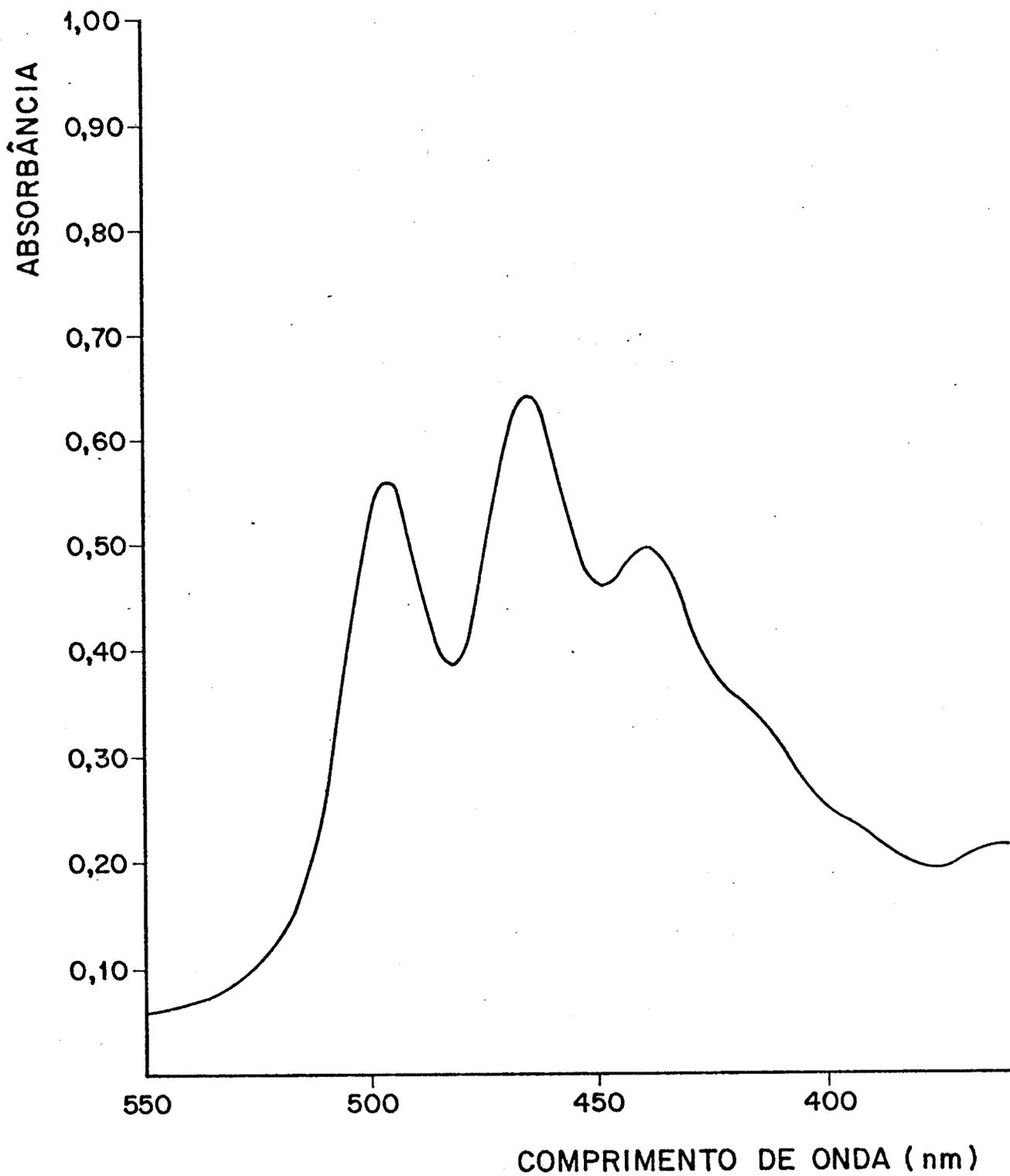


FIGURA 19. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do  $\gamma$ -caroteno

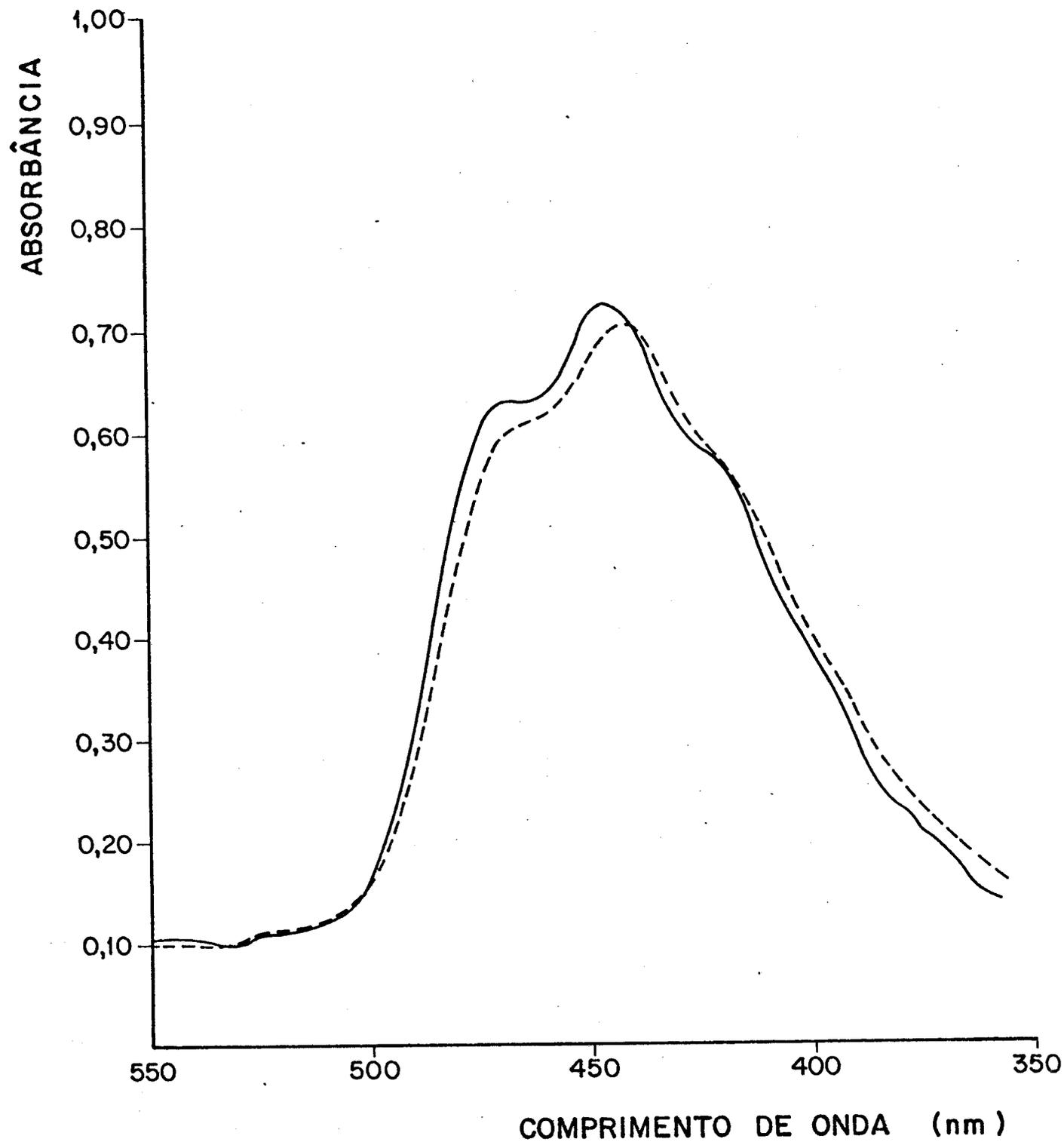


FIGURA 20. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da criptoxantina antes (—) e depois (----) da isomerização catalizada por iodo.

As duas últimas frações foram identificadas como *cis*-licopeno e licopeno através dos seus espectros de absorção e valores de Rf (0,92 e 0,90, respectivamente) na camada delgada desenvolvida com 3% de metanol em benzeno. A forma *trans* foi confirmada após reação com iodo, que resultou num efeito hipso-crômico de 4nm (Figura 21). A caracterização de forma *cis* foi feita com base no seu espectro de absorção 4nm mais baixo que o do licopeno e um efeito batocrômico após a isomerização catalizada pelo iodo (Figura 22).

As estruturas dos carotenóides encontrados no mamão estão apresentadas na Figura 23 e as reações químicas características dos oxicarotenóides na Figura 24.

O principal pigmento é o licopeno, que não exibe atividade provitamínica A, representando 58% do conteúdo total de carotenóides (39,8 µg/g) (Tabela 12). Dos pigmentos encontrados no mamão, os precursores de vitamina A são: β-caroteno (atividade 100%), γ-caroteno (atividade 50%) e criptoxantina (atividade 50%). A soma desses três pigmentos representou 25% do total de carotenóides, dando um valor de vitamina A relativamente baixo; 1060 UI/100g.

#### 4.8. Mudanças nos Carotenóides Durante o Processamento de Purê de Mamão Acidificado

Através da Tabela 12 pode-se comparar a composição dos carotenóides do mamão na fruta fresca e processada.

Durante o processamento, o *trans*-licopeno decresceu

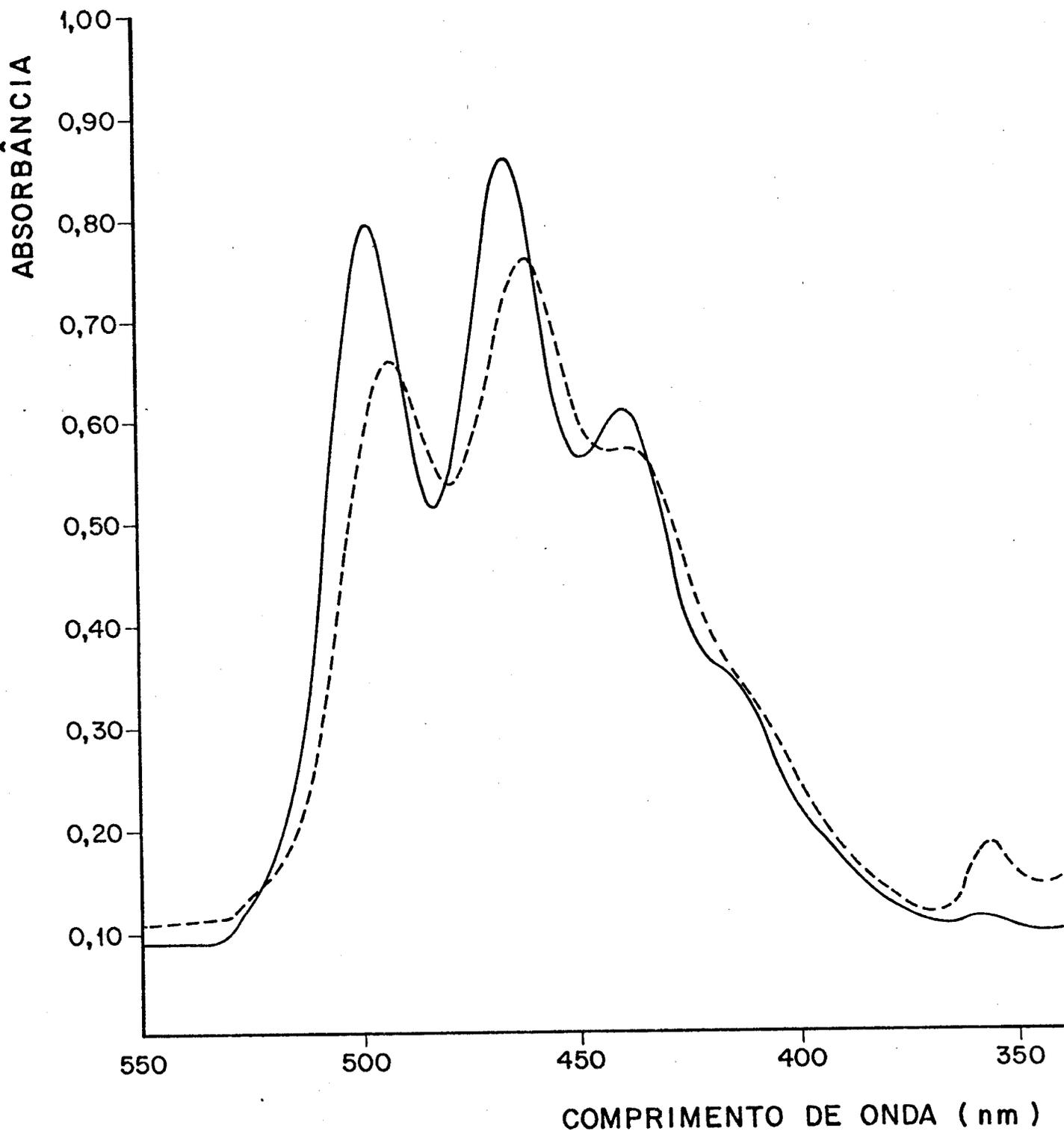


FIGURA 21. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do licopeno antes (—) e depois (----) da isomerização catalizada por iodo.

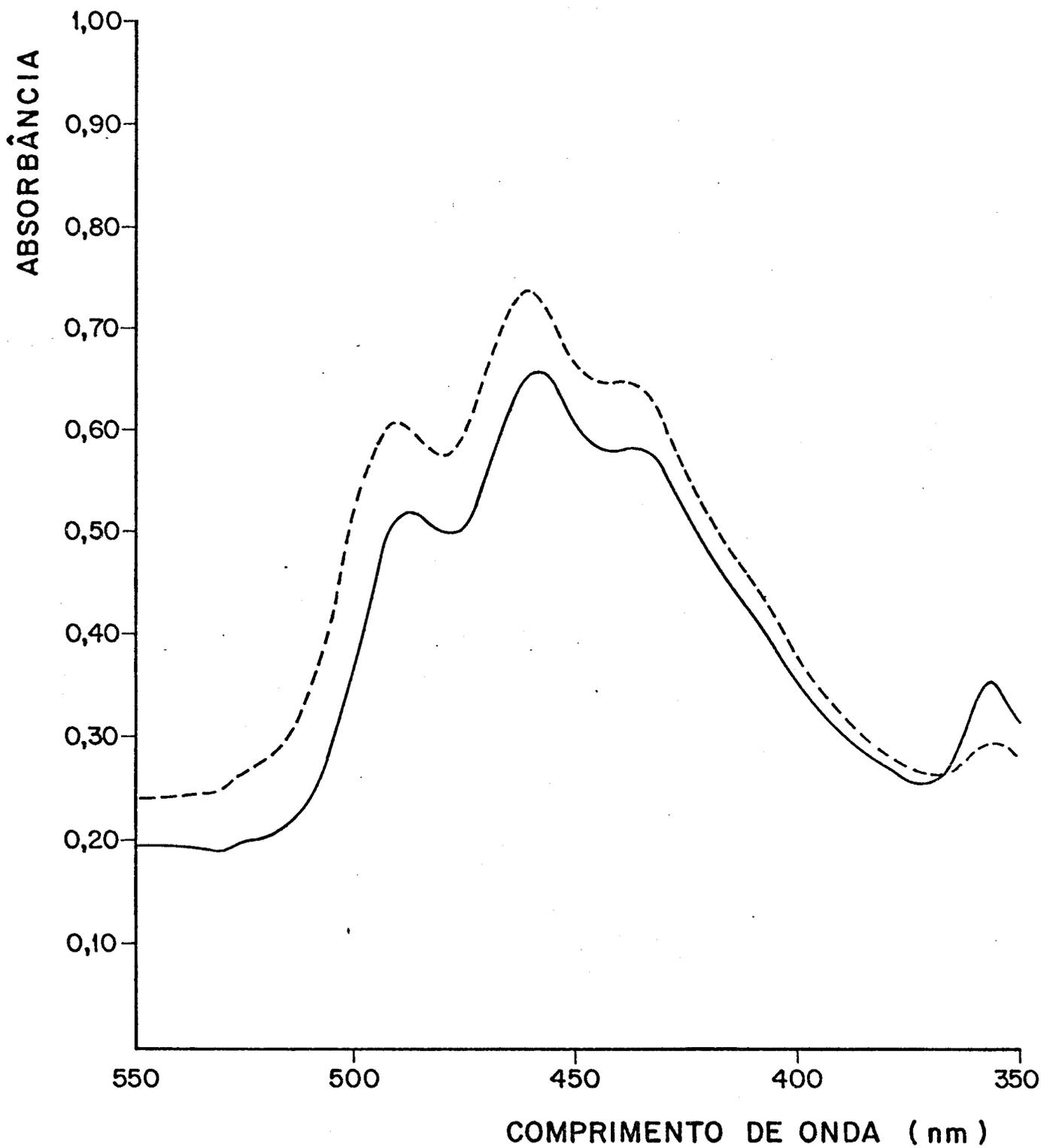
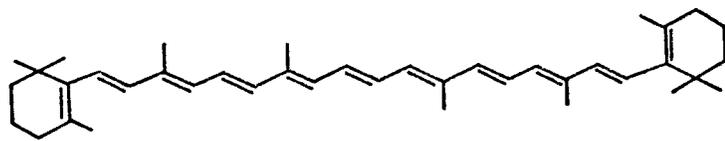
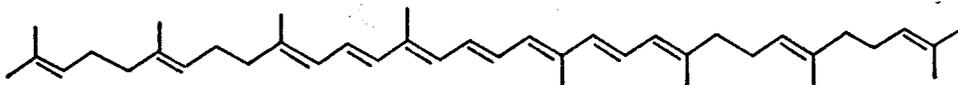


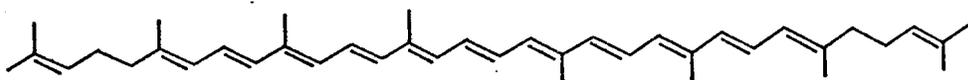
FIGURA 22. Espectro de absorção típico em éter de petróleo do *cis*-licopeno antes (—) e depois (----) da isomerização catalizada por iodo.



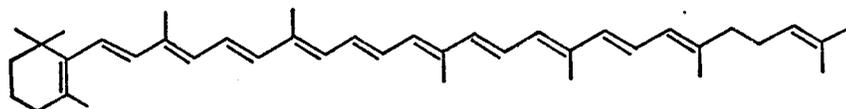
$\beta$ -caroteno



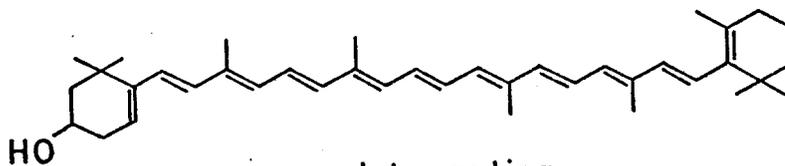
$\zeta$ -caroteno



licopeno



$\gamma$ -caroteno



criptoxantina

FIGURA 23. Estruturas dos carotenóides encontrados em mamão Solo.

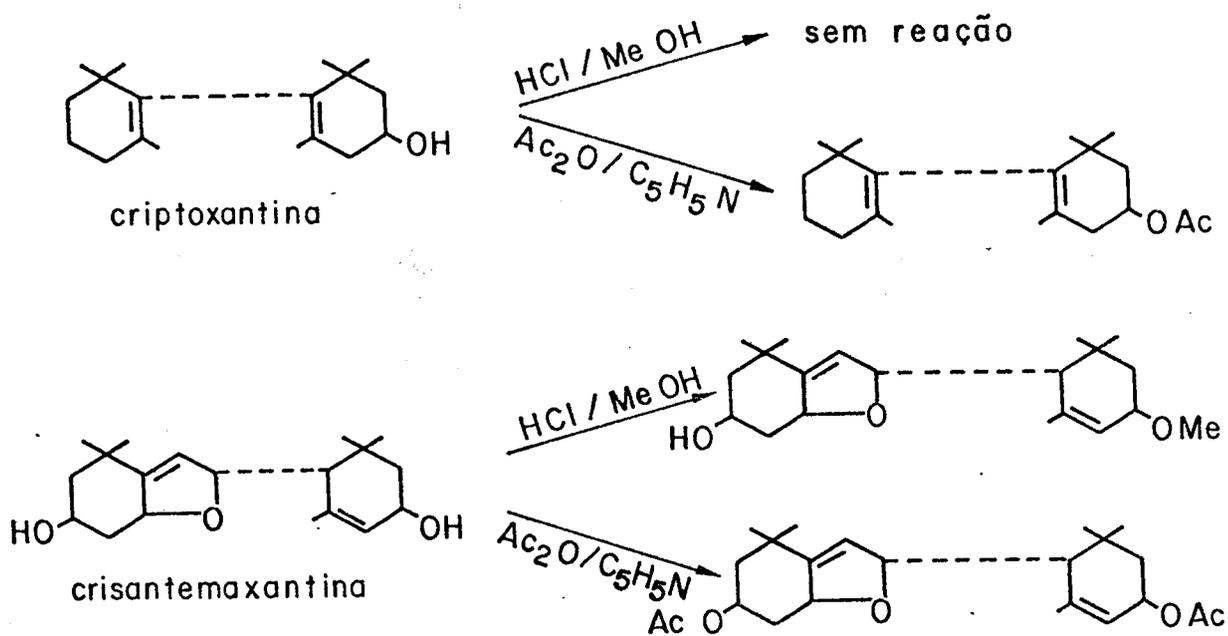


FIGURA 24. Reações químicas dos oxicarotenóides encontrados em mamão.

TABELA 12 EFEITO DO PROCESSAMENTO NA COMPOSIÇÃO DOS CAROTENÓIDES ( $\mu\text{g/g}$ ) E VALOR DE VITAMINA A (UI/100g) DE PURÉ DE MAMÃO CULTIVAR SOLO<sup>1</sup>

Constituintes	Fruta fresca	Fruta processada
$\beta$ -caroteno	2,6	2,3
$\zeta$ -caroteno	1,5	1,4
licopeno	27,9	23,4
<i>cis</i> -licopeno	0,2	1,5
criptoxantina	7,4	5,5
$\gamma$ -caroteno	0,2	0,1
5,8-epoxi-criptoxantina	-	0,2
Total	39,8	34,4
vitamina A	1060	866

<sup>1</sup> Os valores são médias de duas amostras de polpa homogeneizada, analisadas individualmente, retiradas antes e depois do processamento.

de 27,9 a 23,4  $\mu\text{g/g}$  (perda de 19%), enquanto que o *cis*-licopeno aumentou de 0,2 a 1,5  $\mu\text{g/g}$  (aumento de sete vezes).

Padula e Rodriguez-Amaya (1985) relataram que no caso de goiaba, onde o licopeno foi também o pigmento predominante, o isômero *trans* sofreu uma perda de 14% e o *cis*-licopeno aumentou seis vezes no processamento térmico do suco.

A criptoxantina sofreu uma perda de 34% (7,4 à 5,5  $\mu\text{g/g}$ ). Portanto, a perda dessa xantofila (hidroxicarotenóide) foi maior que o pigmento principal, licopeno. Também após o processamento foi observado o aparecimento de um epóxido derivado da criptoxantina (5,8-monoepoxi-criptoxantina), tendo máximos em comprimentos de onda 20nm mais baixo. O  $\beta$ -caroteno diminuiu de 2,6 para 2,3  $\mu\text{g/g}$ , mas essa diferença se encontra dentro do erro experimental desse tipo de análise.

Sendo que, os teores de  $\beta$ -caroteno e  $\gamma$ -caroteno permaneceram praticamente constantes após o processamento, a perda de vitamina A (1060 para 866 UI/100g) foi consequência da degradação da criptoxantina.

#### 4.9. Mudanças nos Carotenóides Durante a Estocagem de Purê de Mamão Acidificado

As mudanças durante o período de estocagem podem ser melhor acompanhadas através da Tabela 13.

Após quatorze meses de estocagem o conteúdo de  $\beta$ -caroteno e *cis*-licopeno permaneceu praticamente constante. O conteúdo de licopeno sofreu uma ligeira diminuição, em torno de 11%

TABELA 13. EFEITO DA ESTOCAGEM NA COMPOSIÇÃO DOS CAROTENÓIDES ( $\mu\text{g/g}$ ) E VALOR DE VITAMINA A (UI/100g) DE PURÊ DE MAMÃO (CULTIVAR SOLO), ACONDICIONADO EM COPOS DE VIDRO<sup>2</sup>

Constituintes	Tempo (meses)					
	0	1	3	6	14	
$\beta$ -caroteno	2,3	2,7	1,9	2,0	1,9	1,8
$\zeta$ -caroteno	1,4	0,9	1,2	0,9	1,1	1,3
licopeno	23,4	22,4	22,0	21,8	19,3	20,8
cis-licopeno	1,5	1,9	1,6	1,4	2,1	1,9
criptoxantina	5,5	5,1	4,8	4,9	5,1	4,0
$\gamma$ -caroteno	0,1	0,2	0,2	0,2	traços	0,2
5,8-epoxi-criptoxantina	0,2	0,6	0,3	0,3	0,2	0,3
não identificado <sup>1</sup>	-	0,1	-	-	-	-
crisatemaxantina	-	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5
auroxantina	-	-	0,8	0,7	1,0	0,8
não identificado <sup>1</sup>	-	-	-	-	3,1	-
Total	34,4	34,2	35,7	32,4	31,5	31,6
vitamina A	866	875	734	758	741	640

<sup>1</sup> Estimativa baseada na absorptividade do  $\beta$ -caroteno.

<sup>2</sup> Os valores são médias de análises individuais de três copos para cada tempo de estocagem.

(de 23,4 para 20,8  $\mu\text{g/g}$ ), e a criptoxantina uma perda de 27% (5,5 para 4,0  $\mu\text{g/g}$ ).

Surgiram, depois de um mês de estocagem, dois novos pigmentos que foram identificados como crisantemaxantina (Figura 25)) e auroxantina. A crisantemaxantina só poderia ser diferenciada do seu epímero, a flavoxantina, por espectrometria de massa. No entanto, optou-se pela identificação como crisantemaxantina pois esta já foi detectada em mamão por outros autores (Subbarayan e Cama, 1964).

No décimo mês de estocagem surgiu um outro carotenóide, que na coluna de "Hyflosupercel"; MgO (2:1) eluiu logo após o  $\zeta$ -caroteno. Possuía características de caroteno pois correu junto com a frente do solvente ( $R_f$  0,91), e mesmo quando em exposição aos valores de HCl concentrado a mancha continuou amarela, eliminando-se a hipótese de epóxido. Apresentou espectro característico de cetocarotenóide (Figura 26), porém não respondeu à reação específica para cetocarotenóide, ou seja, redução com boroidreto de sódio. Dessa forma, não foi possível a sua identificação, mas uma estimativa da concentração foi feita baseada na absorvidade do  $\beta$ -caroteno.

Pode-se supor que esse pigmento seja um produto de degradação intermediário, que ainda possuía uma absorção na região do visível.

Ao final dos quatorze meses de estocagem, o valor inicial de vitamina A de 866 UI/100g passou para 640 UI/100g, representando uma perda de 26%.

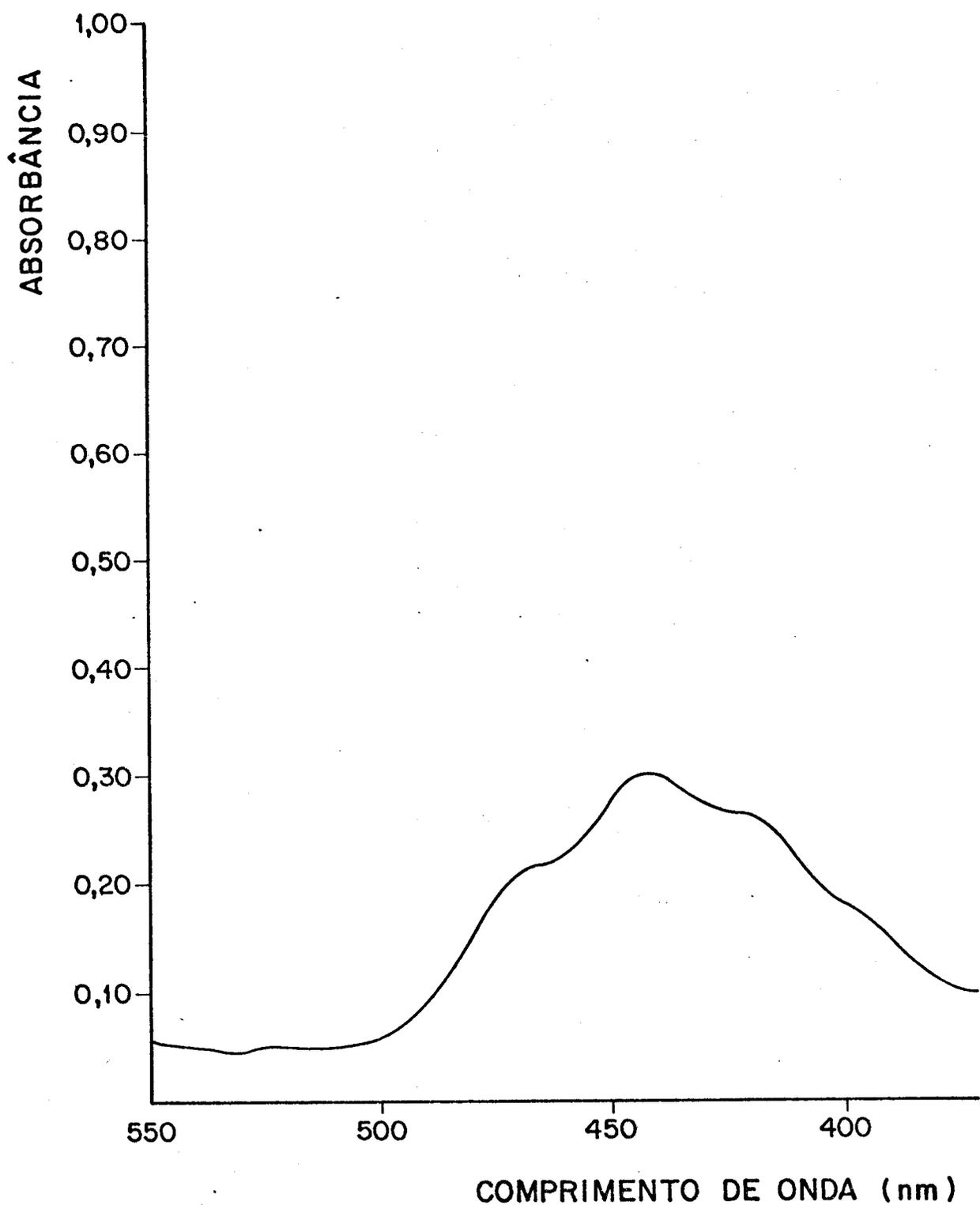


FIGURA 25. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da crisantemaxantina.

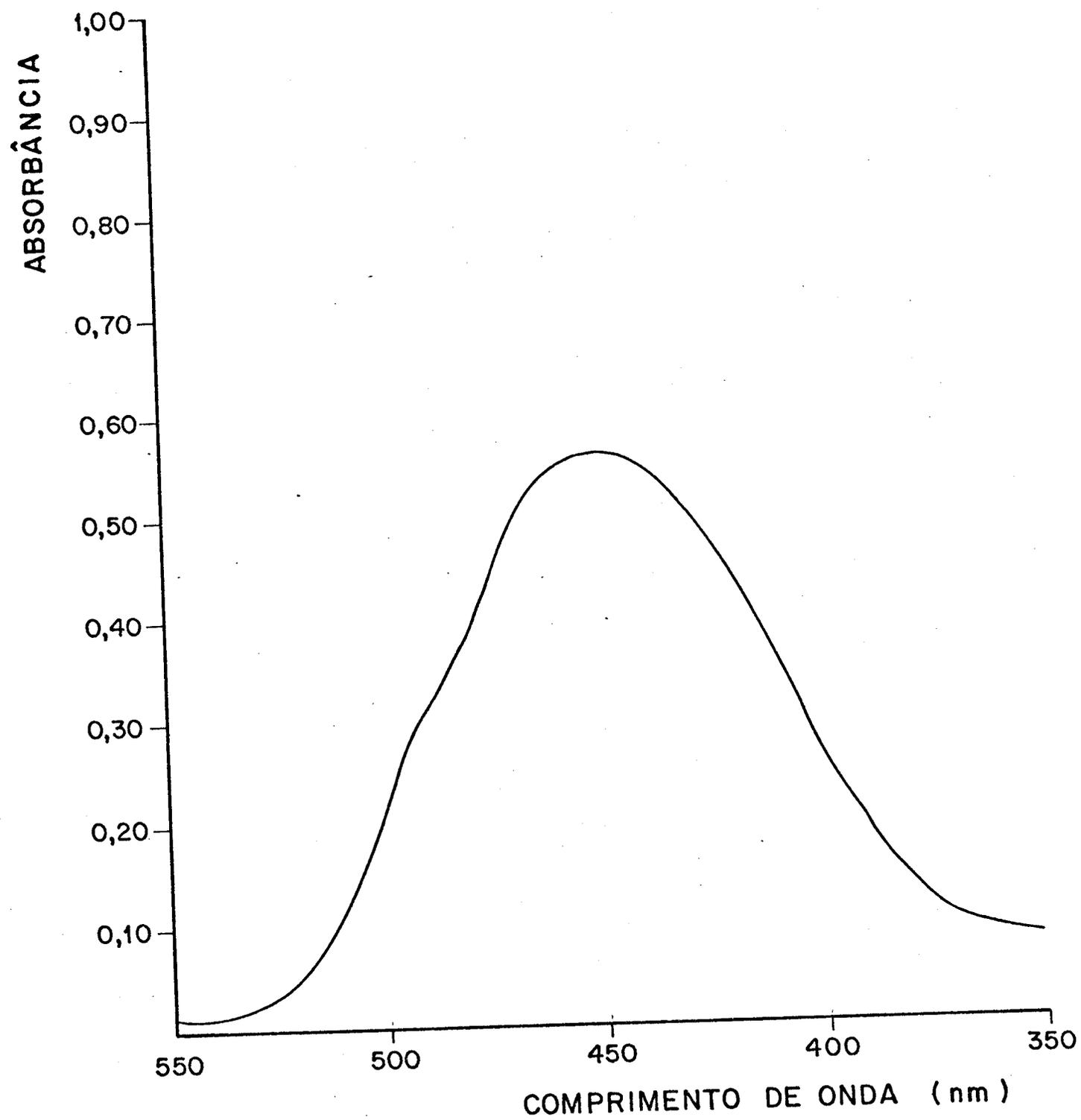


FIGURA 26. Espectro de absorção típico em éter de petróleo da fração não identificada no mamão surgida durante a estocagem.

#### 4.10. Variação do pH e $\varphi$ Brix Durante o Processamento e Estocagem

Foram acompanhadas também, durante processamento e estocagem, os valores de pH e  $\varphi$ Brix nos produtos, sem contudo constatar alterações. O pH e  $\varphi$ Brix da manga em calda, purê de manga e purê de mamão ficaram em torno de 3,7 e 22, 3,9 e 31, 3,9 e 13, respectivamente.

#### 4.11. Sistema Modelo

Para confirmar as mudanças nas frutas processadas, materiais biológicos complexos nos quais as alterações são difíceis de acompanhar, um sistema modelo constituído por  $\beta$ -caroteno hidrossolúvel, fornecido pela Roche Produtos Químicos e Farmacêuticos, foi submetido às mesmas condições de pH e tratamento térmico.

O pH da solução de  $\beta$ -caroteno era de 6,3 e foi ajustado com ácido cítrico, ácido principal da manga (Medina, et al., 1981), para 4,1 (pH final do produto processado). Essa simples diminuição de pH provocou uma perda de 5% de  $\beta$ -caroteno.

Em relação ao efeito do tratamento térmico, ficou evidente que a degradação aconteceu principalmente durante o cozimento em ambos pH (Tabela 14). Em pH 6,3 a perda após pasteurização foi de 2 a 4% e no tratamento combinado de pasteurização e cozimento de 11 a 13%, indicando, uma perda de 10% no cozimento. Em pH 4,1 ocorreu uma queda de 20 a 26% durante a pasteurização e cozimento e de 2 a 8% na pasteurização, significando dessa forma que o cozimento foi responsável por uma perda de 18%.

TABELA 14. EFEITO DO PROCESSAMENTO TÉRMICO E PH NA DEGRADAÇÃO DO  $\beta$ -CAROTENO

Tratamento	Concentração de $\beta$ -caroteno ( $\mu\text{g/g}$ )	
	pH 6,3	pH 4,1
Ensaio 1		
Controle	3376	3186
Pasteurização	3308 (2%)	2974 (7%)
Pasteurização + cozimento por 10'	2944 (13%)	2567 (20%)
Ensaio 2		
Controle	8391	8102
Pasteurização	8102 (4%)	7427 (8%)
Pasteurização + cozimento por 10'	7330 (13%)	5978 (26%)
Ensaio 3		
Controle	8102	7764
Pasteurização	7957 (2%)	7619 (2%)
Pasteurização + cozimento por 10'	7234 (11%)	6077 (22%)

1. Os números entre parêntese indicam a porcentagem de perda.

Portanto, o efeito negativo do tratamento térmico se agravou em pH mais ácido.

Os resultados, quanto ao efeito do pH, foram surpreendentes diante das afirmações que uma das vantagens dos carotenóides, como corantes em alimentos, é a sua estabilidade em relação ao pH (Borenstein e Bunnell, 1966; Bauernfeind et al., 1971; Counsell e Webb, 1971; Bauernfeind, 1973; Emodi, 1978; Klaui, 1981). Ranganna e Siddappa (1961) já haviam relatado a deterioração da cor da polpa de manga enlatada causada pela isomerização devido ao pH.

As perdas de carotenóides no sistema modelo foram superiores às observadas nas frutas, indicando a existência de fatores que, de certa forma, protegem os carotenóides.

Foi realizado também um ensaio para verificar o efeito do tempo de cozimento (Tabela 15). Como era esperado, a perda de  $\beta$ -caroteno aumentou à medida que o tempo de cozimento foi prolongado, e foi mais acentuada em meio ácido, onde a perda chegou a 22% durante o cozimento por 15 minutos.

Vários autores (Kemmerer et al., 1945; Deuel, 1951; Gortner e Singleton, 1961; Panalaks e Murray, 1970; Sweeny e Marsh, 1970 e 1971; Chichester e Simpson, 1973; Lee, 1974; Moss e Weedon, 1976; Baloch et al., 1977; Ogunlesi e Lee 1979) afirmaram que o  $\beta$ -caroteno isomerizava para a forma *cis* durante o aquecimento, principalmente em meio ácido. Portanto, várias tentativas foram feitas para isolar possíveis isômeros *cis* re-cromatografando a fração 1 (correspondente ao  $\beta$ -caroteno), obtida após cromatografia em coluna de "Hyflosupercel":MgO (2:1), em vários adsorventes como "Hyflosupercel":MgO (1:1); óxido de alumínio neutro (atividade II e III) e "Hyflosupercel":Ca(OH)<sub>2</sub> (1:1). O último foi recomendado por Ritter e Purcell (1981) para

TABELA 15. EFEITO DO TEMPO DE COZIMENTO NA DEGRADAÇÃO DO  $\beta$ -CAROTENO

Tratamento	Concentração de $\beta$ -caroteno ( $\mu\text{g/g}$ )	
	pH 6,3	pH 4,1
Controle	9549	8246
Pasteurização + cozimento por 5'	8777 (8%)	8680
Pasteurização + cozimento por 10'	8680 (9%)	7123 (14%)
Pasteurização + cozimento por 15'	8071 (16%)	6419 (22%)

<sup>1</sup> Os números entre parêntese indicam a porcentagem de perda.

separação de isômeros. Não foi observado o isômero *cis* do  $\beta$ -caroteno em nenhuma dessas condições. Não pode ser alegado que a não detecção dos isômeros *cis* seja devida à ineficiência das colunas cromatográficas, já que o isômero do licopeno foi isolado com boa resolução, especialmente na coluna de óxido de alumínio e "Hyflosupercel":Ca(OH)<sub>2</sub>. Além disso, em outras amostras analisadas no nosso laboratório, isômeros *cis* do  $\beta$ -caroteno foram separados, como por exemplo em farinha de milho (Tavares e Rodriguez-Amaya, 1985) e fruta do pé de tomate *Cyphomandra betacea* (Rodriguez-Amaya et al., 1983).

A fração 2, após recromatografia em camada delgada de sílica gel desenvolvida com 3% de metanol em benzeno, apresentou Rf de 0,48, indicando ser um carotenóide monohidroxilado. Traços de um dihidroxilado (Rf de 0,12) também foi observado. A presença de hidroxila, bem como sua posição alílica, no carotenóide monohidroxilado (isocriptoxantina), foram confirmadas pela reação positiva à metilação.

Traços de epóxidos do  $\beta$ -caroteno foram também detectados na placa de sílica gel exposta a vapores de HCl, mas a sua quantidade muito pequena impossibilitou o isolamento e a identificação conclusiva.

#### 4.12. Mecanismo de Degradação dos Carotenóides

Além das implicações práticas, os dados obtidos neste estudo forneceram informações e esclarecimentos quanto ao mecanismo de degradação dos carotenóides.

Dos resultados do processamento e estocagem das duas

frutas de composição distinta de carotenóides, foi observado que os carotenóides bicíclicos,  $\beta$ -caroteno e seus derivados hidroxilados (criptoxantina), não apresentaram seus isômeros *cis*, mas converteram-se em epóxidos. Por outro lado, o *trans*-licopeno, um pigmento acíclico, quando presente, transformou-se em *cis*-licopeno durante o processamento e não foi observada a presença de seus derivados epóxidos, nem durante a estocagem. Resultados semelhantes foram obtidos em nosso laboratório no caso de suco de goiaba processado termicamente (Padula e Rodriguez-Amaya, 1985). Nenhum outro trabalho faz esta distinção entre carotenóides cíclicos e acíclicos e o conceito geral é que todos os carotenóides, independente de sua estrutura, sofrem isomerização *cis-trans* (principalmente em meio ácido) e epoxidação.

Os resultados encontrados nas frutas foram confirmados no sistema modelo contendo  $\beta$ -caroteno, no qual foi verificada a epoxidação e a inexistência de isômeros *cis*.

Um exame minucioso dos inúmeros trabalhos (Sweeny e Marsh, 1970 e 1971; Lee, 1974; Baloch et al., 1977; Ogunlesi e Lee, 1979) que relatam a formação de isômeros *cis*, por tratamento térmico, a partir do  $\beta$  e  $\alpha$ -caroteno, demonstra que a identificação foi baseada apenas na ordem de eluição da coluna e na diminuição dos comprimentos de onda dos espectros de absorção, parâmetros inconclusivos uma vez que são também propriedades dos epóxidos derivados desses carotenóides. Não foi realizada a isomerização catalizada por iodo para confirmar a forma isomérica dos carotenóides, nem foram feitos os testes para epóxidos afim de excluir a formação destes no lugar de isômeros.

Tanto os nossos estudos sobre carotenóides de mamão, como o trabalho de Padula e Rodriguez-Amaya (1985) com goiaba,

demonstram que o licopeno tende a degradar (perde de 19% para purê de mamão e 14% para suco de goiaba) mais facilmente que o  $\beta$ -caroteno (praticamente nenhuma perda em ambos os casos) após processamento. Poderia ser alegado que a maior perda de licopeno nas duas frutas foi devida à sua quantidade bem maior que a do  $\beta$ -caroteno. Porém, no purê de manga a perda de  $\beta$ -caroteno, principal carotenóide, foi ligeiramente menor (13%). Esses resultados concordam com Borenstein e Bunnell (1966) que demonstraram a maior susceptibilidade do licopeno em relação ao  $\beta$ -caroteno em sistema modelo. Na estocagem durante os primeiros dez meses o  $\beta$ -caroteno se manteve estável nas três frutas, enquanto que o licopeno deteriorava gradativamente, atingindo uma perda de 15% no mamão e 25% na goiaba. Entretanto o  $\beta$ -caroteno diminuiu drasticamente (50%) após quatorze meses de estocagem, tanto na manga em purê como em pedaços.

As observações descritas acima indicam que os dois tipos de carotenóides seguem rotas diferentes de degradação, com os cíclicos passando pela etapa de oxidação e os acíclicos pelo processo de isomerização antes da degradação. Alternativamente é possível que os cíclicos passem pela isomerização e os acíclicos pela epoxidação, mas numa velocidade tão rápida que não permitiria a detecção dos produtos da reação. De qualquer maneira, fica evidente que a estrutura é um fator decisivo na rota e velocidade da degradação.

Analisando os nossos resultados, em relação ao mamão, fica evidente também que as xantofilas (criptoxantina) são mais susceptíveis (perda de 25% no processamento e 30% durante a estocagem) à degradação que os carotenos ( $\beta$ -caroteno e licopeno). Observando uma perda maior do conteúdo total de carotenos em relação às xantofilas na desidratação de alfafa, Livingston et al.

(1968) já haviam concluído que as xantofilas são mais instáveis. Tais dados parecem contradizer os encontrados por Ramakrishna e Francis (1980) que, utilizando sistemas modelo, verificaram que o  $\beta$ -caroteno era mais facilmente degradado que as xantofilas, assim sugerindo que a estabilidade aumentava com a polaridade. Cabe lembrar que as xantofilas em frutas maduras ocorrem esterificadas com ácidos graxos, assim diminuindo sua polaridade.

O aparecimento de auroxantina (3,3'-dihidroxi-5,8,5',8'-diepoxi- $\beta$ -caroteno) durante o processamento de purê de manga e durante a estocagem de purê de mamão, só pode ser explicada pela hidroxilação e posterior epoxidação do  $\beta$ -caroteno. No seu esquema de degradação de licopeno, Bosković (1979) já havia levantado a hipótese da possível formação de produtos intermediários hidroxilados, sem contudo apresentar evidências para tal suposição. O nosso estudo, utilizando sistema modelo, oferece pela primeira vez uma evidência direta para a hidroxilação de  $\beta$ -caroteno durante o tratamento térmico, formando isocriptoxantina (4-hidroxi- $\beta$ -caroteno).

A estabilidade do  $\beta$ -caroteno durante dez meses na manga em pedaços e no purê de manga tem uma consequência prática importante porque a cor e a atividade provitamínica são mantidas, pelo menos durante esse período, sem adição de qualquer antioxidante. Há uma consequência também em termos de mecanismo de degradação. Concordando com a hipótese de que o mecanismo de degradação é por radicais livres, os primeiros dez meses podem ser considerados como o período de indução, durante o qual algum mecanismo de proteção da própria fruta está em operação (por exemplo a presença de antioxidantes). Esse período é seguido pela perda acelerada do  $\beta$ -caroteno (perda de 50% após quatorze meses

de estocagem) que representa o período de propagação, como acontece com os ácidos graxos.

## 5. CONCLUSÕES

- O principal carotenóide encontrado em manga é o  $\beta$ -caroteno, compreendendo 76% e 70% de um total de carotenóides de 23,8 e 19,1  $\mu\text{g/g}$  para o cultivar Ouro e Tommy Atkins, respectivamente. Os outros carotenóides presentes são  $\zeta$ -caroteno,  $\alpha$ -criptoxantina, violaxantina, luteoxantina, auroxantina e mutatoxantina para o cultivar Tommy Atkins. Com exceção à auroxantina, os mesmos carotenóides são encontrados na manga Ouro, além do 5,8-monoeoxi- $\beta$ -caroteno. Devido ao alto teor de  $\beta$ -caroteno a manga apresenta um alto valor de vitamina A, 2266 e 3141 UI/100g para a manga Tommy Atkins e Ouro, respectivamente.

- No mamão o pigmento principal é o licopeno, que representa 58% do total de carotenóides de 39,8  $\mu\text{g/g}$ . Os outros carotenóides identificados, além do licopeno, são:  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno,  $\gamma$ -criptoxantina e *cis*-licopeno. O valor de vitamina A encontrado é bem menor (866 UI/100g) se comparado ao da manga, já que o licopeno não possui atividade provitamínica.

- A perda de  $\beta$ -caroteno no processamento de manga em pedaços pode ser considerada insignificante. Entretanto no purê a diminuição desse carotenóide ficou em torno de 13%.

- No purê de mamão o processamento térmico resultou em uma perda de 19% de licopeno e 34% de criptoxantina.

- O  $\beta$ -caroteno manteve-se constante até dez meses e sofreu uma perda drástica (50%) no décimo quarto mês de estocagem à temperatura ambiente, tanto na manga em purê como em pedaços.

- A perda de  $\beta$ -caroteno foi maior na manga embalada em latas sem revestimento interno que nas latas revestidas com resina "epoxy", e maior ainda em copos.

- A estrutura do carotenóide é um fator decisivo na rota e velocidade da degradação. O carotenóide acíclico (licopeno) isomeriza durante o processamento térmico e o cíclico ( $\beta$ -caroteno e criptoxantina) transforma-se em derivados epóxidos durante o processamento e estocagem. O  $\beta$ -caroteno parece ser mais estável que o licopeno e as xantofilas, o que implica na manutenção da atividade provitamínica.

- A hidroxilação também acontece como etapa intermediária da degradação durante o processamento e provavelmente durante a estocagem, um fato ainda não relatado na literatura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AOAC, 1980. "Official Methods of Analysis". 13th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.
2. BALOCH, A.K., BUCKLE, K.A. e EDWARDS, R.A., 1977. Effect of processing variables on the quality of dehydrated carrot. J. Food Technol 12:285.
3. BAUERNFEIND, J.C., BRUBACHER, C.B., KLAUI, H.M. e MARUSICH, W.L., 1971. Use of carotenoids. Chapter XI. Em: "Carotenoids" (ISLER, O. ed) p. 743, Birkhauser, Basel.
4. BAUERNFEIND, J.C., 1972. Carotenoid vitamin A precursors and analogs in foods and feeds. J. Agric. Food Chem. 20(3):456.
5. BAUERNFEIND, J.C., 1973. The IFT World Directory and Guide. IFT, Chicago, Ill.
6. BENZ-AZIZ, A.; BRITTON, G. e GOODWIN, T.W., 1973. Carotene epoxides of *Lycopersicon esculentum*. Phytochemistry 12: 2759.
7. BORENSTEIN, B., 1972. Stabilized carotene compositions. U.S. Patent 3.039.877. Citado em BORENSTEIN, B. e BUNNELL, R.H. 1966. Carotenoids: properties, occurrence and utilization in foods. Advan. Food Res. 15:195.

8. BORENSTEIN, B. e BUNNELL, R.H., 1966. Carotenoids: properties, occurrence and utilization in foods. *Advan. Food Res.* 15:195.
9. BOSKOVIČ, M.A., 1979. Fate of lycopene in dehydrated tomato products: carotenoid isomerization in food system. *J. Food Sci.* 44(1):84.
10. CAMPBELL, C.W., 1973. The 'Tommy Atkins' mango. *Florida State Horticultural Society.* 86:348.
11. CECCHI, H.M. e RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. 1981a. Carotenoid composition and vitamin A value of fresh and pasteurized cashew-apple (*Anacardium occidentale* L) juice. *J. Food Sci.* 46:147.
12. CECCHI, H.M. e RODRIGUEZ-AMAYA, D.B., 1981b. Carotenóides e valor de vitamina A em suco de maracujá processado. *Cienc. e Cult.* 33:72.
13. CHAN, H.T., Jr. e CAVALETTO, C.G. 1982. Aseptically packaged papaya and guava puree: changes in chemical and sensory quality during processing and storage. *J. Food Sci.* 47:1164.
14. CHAN, H.T., Jr. KUO, M.T.H. e CAVALETTO, C.G. 1975. Papaya puree and concentrate: changes in ascorbic acid, carotenoids and sensory quality during processing. *J. Food Sci.* 40:701.

15. CHICHESTER, C.O. e McFEETERS, R. 1971. Pigment degeneration during processing and storage. Em "The Biochemistry of Fruits and their Products" (HULME, A.C. ed.) vol. 2, p. 107. Academic Press, London.
16. COLE, E.R. e KAPUR, N.S. 1957a. The stability of lycopene I - Degeneration by oxigen. J. Sci. Food. Agric. 8:360.
17. COLE, E.R. e KAPUR, N.S. 1957b. The stability of lycopene II - Oxidation during heating of tomato pulps. J. Sci. Food. Agric. 8:366.
18. COUNSELL, J.N. e WEBB, G.K. 1971. The flavour industry. 2:519. Citado em: Carotenoids as Food Colors. Chapter 2, p. 156. Em: "Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors (BAUERNFEIND, J.C. ed.) Academic Press, London.
19. CURL, A.L. e BAILEY, G.F. 1956. Comparison of carotenoids of valencia orange juice peel and pulps. J. Agric. Food Chem. 4:156.
20. CZYHRINCIW, N. 1969. Tropical fruit technology. Adv. Food Res. 17:153.
21. DALAL, K.B. e SALUNKHE, D.K. 1964. Thermal degradation of pigments and relative biochemical changes in canned Apricots and Cherries. Food Technol. 18:1198.

22. DAVIS, W.B. 1949. Estimation of the color of tomato paste  
Anal. Chem. 21:1500.
23. DAVIES, B.H. 1976. Carotenoids. Em "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments", vol. 2, p. 38. Academic Press, London
24. DE LA MAR, R.R. e FRANCIS, F.J. 1969. Carotenoid degradation in bleached paprika. J. Food Sci. 34:287.
25. DEUEL, H.J., Jr. 1951. Carotenoids and related compounds Chapter VI. "The Lipids, their Chemistry and Biochemistry". vol. I. Interscience Publishers, New York.
26. DEUEL, H.J., Jr. 1957. Biochemistry, Biosynthesis, Oxidation, Metabolism and Nutritional Value. "The Lipids, their Chemistry and Biochemistry" vol. III. Interscience Publishers, New York.
27. EL-TINAY, A.H. e CHICHESTER, C.O. 1970. Oxidation of  $\beta$ -carotene. Site of initial attack. J. Org. Chem. 35:2290.
28. EMODI, A. 1978. Carotenoids properties and applications. Food Technol. May, p. 38.
29. ERDMAN, J.G. e DAN, W.C. 1954. Ionene: A thermal degradation product of  $\beta$ -carotene. Science 35:808.

30. FELLERS, C.R. e BUCK, R.E. 1941. Retention of vitamins C and A in glass-packed foods. Food Res. 6(2):135.
31. FONSECA, H., NOGUEIRA, J.N. e LEME, J., Jr. 1972. Solo 64(2):53. Em Carotenoids as Food Colors (KLAUI, H. e BAUERNFEIND, J.C.) Chapter 2. Em: "Carotenoids ans Colorants and Vitamin A Precursors" (BAUERNFEIND, J.C. ed.) 1981. Academic Press, London.
32. FONSECA, H., NOGUEIRA, J.N. e MARCONDES, A.M.S. 1969. Teor de ácido ascórbico e  $\beta$ -caroteno em frutas e hortaliças brasileiras. Arch. Latinoamer. Nutr. 19:9.
33. FRANCO, G. 1982. Nutrição "Texto básico e tabela de composição química dos alimentos". Livraria Ateneu.
34. GEBHARDT, S.E., ELKINS, E.R. e HUMPHREY, J. 1977. Comparison of two methods for determining the vitamin A value of clingstone peaches. J. Agric. Food Chem. 25:469.
35. GEORGE, L.M.I., RIVERA, A.L.C., BENERO, J.R. e PENNOCK, W. 1969. Provitamin A and vitamin C contents of several varieties of mango (*Mangifera indica* L.) grown in Puerto Rico. J. Agric. Univ. of Puerto Rico. 53(2):100.
36. GOLDBLISTL, S.A., KAUEL, M. e LUSK, G. 1963. Freeze dehydration of foods. Food Technol. 17(2):139.

37. GOODWIN, T.W. 1952. "The Comparative Biochemistry of the Carotenoids". Citado em GOODWIN, T.W. 1976. vol. 1. Distribution of carotenoids. Em "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments" (GOODWIN, T.W., ed.) Academic Press, London.
38. GOODWIN, T.W. 1954. "Carotenoids, their Comparative Biochemistry". Citado em GOODWIN, T.W. 1976. vol. II. Carotenoids. Em "Carotenoids and Biochemistry of Plant Pigments" (GOODWIN, T.W., ed.) Academic Press, London.
39. GOODWIN, T.W. 1976. Distribution of carotenoids. Em "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments". vol. 1. (GOODWIN, T.W., ed.) Academic Press, London.
40. GORTNER, W.A. e SINGLETON, V.L. 1961. Carotenoids pigments of pineapple fruit II. Influence of fruit ripeners, handling and processing on pigment isomerization. J. Food Sci. 26:53.
41. GROSS, J., GABAI, M., LIFSHETZ, A. e SKLARZ, B. 1973. Carotenoids in pulp, peel and leaves of *Persea americana*. Phytochem. 12:2259.
42. GSTIRNER, F. e SAAD, S.N.T. 1959. Citado em KLAUI, H. e BAUERNFEIND, J.C. 1981. Carotenoids as food colours. Em "Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors" (BAUERNFEIND, J.C., ed.). Academic Press, London.

43. HOLDSWORTH, S.D. 1979. Fruits. Em "Effects of Heating on food-stuffs". p. 273. Applied Sci. Publishers Ltd, London.
44. HUET, R. 1979. Extration, Dosage et Stabilisation des Carotenoids d'agrumes. Fruits. vol. 34, n° 7-8, p. 479.
45. HULME, A.C. 1971. The mango. Em: "The Biochemistry of fruits and their Products" (HULME, A.C., ed.) Academic Press, London.
46. JOHN, J., SUBBARAYAN, C. e CAMA, H.R. 1970. Carotenoids in 3 stages of ripening of Mango. J. Food. Sci. 35:262.
47. JUNGALWALA, F.B. e CAMA, H.R. 1963. Carotenoids in mango (*Mangifera indica*) fruit. Indian J. Chem. 1(1):36.
48. KEMMERER, A.R., FRAPS, C.S. e MEINKE, W.W. 1945. Constituents of the crude carotene of certain human foods. Food Res. 10:66.
49. KEARSLEY, M.W. e RODRIGUEZ, N. 1981. The stability and use of natural colours in foods: a thocyanin,  $\beta$ -carotene and riboflavin. J. Food Technol. 16:421.
50. KIMURA, S. e SHIODA, K. 1963. Citado em CHICHESTER, C.O. e McFEETERS, R. 1971. Em "The Biochemistry of Fruits and their Products". (HULME, A.C., ed.) Academic Press, London.
51. KLAUI, H. e BAUERNFEIND, J.C. 1981. Carotenoids as food colors. Em: "Carotenoids as colorants and vitamin A Precursors" (BAUERNFEIND, J.C., ed.) Academic Press, New York.

52. KRISHNAMURTHY, G.V.; JAIN, N.L. e BHATIA, B.S. 1960. Changes in the physico-chemical composition of mangoes during ripening after picking. Food Sci. India 9(8):277.
53. KRISHNAMURTHY, S. e SUBRAMANYAN, H. 1973. Pre-and post-harvest physiology of the mango fruit: A review. Tropical Sci. 15:167.
54. LEE, W.G. 1974. Carotene stereoisomerization in sweet potatoes as affected by rotating and still retort canning processes. J. Food Sci. 39:1188.
55. LIVINGSTON, A.L., KNOWLES, R.E.; NELSON, J.W. e KOHLER, G.O. 1968. Xanthophyll and carotene loss during pilot and industrial scale alfafa processing. J. Agric. Food Chem. 16(1):84.
56. LOVRIČ, T., SABLİK, Z., BOSKOVIČ, M. 1970. *Cis-trans*-isomerisation of lycopene and colour stability of foamat dried tomato powder during storage. J. Sci. Food Agric. 21(2)641.
57. MADER, J. 1953. Beta-carotene: Thermal degradation. Science 34:533.
58. MARTIN, M.E., SWEENEY, J.P., CILPIN, G.L. e CHAPMAN, V. J. 1960. Factors affecting the ascorbic acid and carotene content of broccoli. Agric. Food. Chem. 8(5)387.

59. MARTIN, Z., GEROMEL, E.J., BLEINROTH, E. W., ANGELUCCI, E. e PUPO, L.M. 1971/72. Influência do sistema de tratamento térmico e da embalagem no processamento da manga Haden em calda. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos. 4:127.
60. McCONNELL, J.E.W.; ESSELEN, W.B., Jr. e GUGGENBERG, N. 1945. Citado em KLAUI, H. e BAUERNFEIND, J.C. 1981. Carotenoids as food colors. Em "Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors". (BAUERNFEIND, J.C. ed.) Academic Press, London.
61. MEDINA, J.C.; BLEINROTH, E.W.; MARTIN, Z.J.; QUAST, D.G.; HASHIZUME, T.; FIGUEIREDO, N.M.S.; MORETTI, V.A; CANTO, W.L. e BICUDO, L.C., NETO. 1981. "Manga, da cultura ao processamento e comercialização". Série Frutas Tropicais nº 8, ITAL.
62. MEDINA, J.C.; GARCIA, J.L.M.; SALOMON, E.A.G.; VIEIRA, L.F.; REWESTO, O.V.; FIGUEIREDO, N.M.S. e CANTO, W.L. 1980. Mamão, da cultura ao processamento e comercialização. Série Frutas Tropicais. nº 7, ITAL.
63. MEYERS, P.S. e BLICH, D. 1981. Characterization of astaxanthin pigments from heat-processed crawfish waste. J. Agric. Food Chem. 29:505.

64. MIERS, J.C.; WONG, F.F., HARRIS, J.G. e DIETRICH, W.C. 1958. Factors affecting storage stability of spray-dried tomato powder. Food Technol. 12:542.
65. MORGA, N.S., LUSTRE, A.O., TUNAC, M.M., BALAGOT, A.H. e SORIANO, M.R. 1979. Physico-chemical changes in Phillipine carabao mangoes during ripening. Food Chem, 15:225.
66. MOSS, G.P. e WEEDON, B.C.L. 1976. Chemistry of the carotenoids. Chapter 3. Em "Chemistry and Biochemistry of Pigments". vol. 1 (GOODWIN, T.W., ed.) Academic Press, London.
67. MUDAMBI, S.R. e RAJAGOPAL, M.V. 1977. Effect of heat on the  $\beta$ -carotene content of Nigerian palm oil. J. Food Sci. 42 (5):1414.
68. NAS-NRC 1980. Recommended dietary allowances. 9th ed. National Academy of Sciences, Washington, D.C.
69. NOBLE, A.C. 1975. Investigation of the color changes in heat concentrated tomato pulp. J. Agric. Food Chem. 23(1):48.
70. NOGUEIRA, J.N.; SOBRINHO, J.S.; VENCOSVKY, R. e FONSECA, H. 1978. Efeito do armazenamento nos teores de ácido ascórbico e beta-caroteno em goiaba (*Psidium guajava* L.) liofilizada. Arch. Latinamer. Nutr. 28:363.
71. OGUNLESI, A.T. e LEE, C.Y. 1979. Effect of thermal processing on the stereoisomerisation of major carotenoids and vitamin A value of carrots. Food Chem. 4:311.

72. PADULA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. e MORAES, M.A.C. 1983. Comparasion of the carotenoid composition and general properties of tje processed juice of guava cultivar IAC-4 and comercial juice. Ciênc. Tecnol. Aliment. 3:109.
73. PADULA, M. e RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. 1985. Characterisation of the carotenoids and assessment of the vitamin A value of Brazilian guavas. Food Chemistry, London, no prelo.
74. PANALAKS, T. e MURRAY, T.K. 1970. The effect of processing on the content of carotene isomers in vegetables and peaches. J. Inst. Can. Food Technol. 3(4):145.
75. PAYUMO, E.M.; PILAC, L.M. e MANIQUIS, P. 1970. The effect of temperature and time of storage on the nutritive value and acceptability of fortified canned mango nectar. Phil. J. Sci. 96(4):877.
76. POLGAR, A. e ZECHMEISTER, L. 1942. Isomerisation of  $\beta$ -carotene. Isolation of a stereoisomer with incresead adsorption affinity. J. Am. Chem. Soc. 64:1856.
77. PURCELL, A.E.; WALTER, W.M., Jr. e THOMPCKINS, W.T. 1969. Relationship of vegetable color to physical state of the carótenes. J. Agr. Food Chem. 17(1):41.
78. RAMASARMA, G.B. e BANERJEE, B.N. 1940. Changes in the carotene and ascorbic acid content of mangoes during ripening. J. Indian Inst. Sci. 23A:1.

79. RAMASARMA, G.B.; RAO, S.D. e HAKIM, D.N. 1946. Carotenoid pigments of Badami mango fruit. *Biochem.* 40:647.
80. RAMAKRISHNAN, T.V. e FRANCIS, F.J. 1979. Stability of carotenoids in model aqueous systems. *J. Food Qual.* 2:177.
81. RAMAKRISHNAN, T.V. e FRANCIS, F.J. 1980. Autoxidation of carotenoids in their relative polarity. *J. Food Qual.* 3:25.
82. RANGANNA, J. e SIDDAPPA, G.S. 1961. Effect of processing on the Absorption spectra of carotenoid pigments of Badami mango. *Food Technol.* 15:204.
83. RITTER, E. and PURCELL, A.E. 1981. Citado em: Carotenoid analytical methods. Em "Carotenoid as Colorants and Vitamin A Precursors" (BAUERNFEID, J.C., ed.) Academic Press, London.
84. RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; BOBBIO, P.A. e BOBBIO, F.O. 1983. Carotenoid composition and vitamin A value of the Brazilian Fruit *Cyphomandra betacea*. *Food Chem.* 12:61.
85. RODRIGUEZ, D.B.; RAYMUNDO, L.C.; TUNG-CHING LEE; SIMPSON, K. L. e CHICHESTER, C.O. 1976. Carotenoid pigment changes in ripening *Momordica charantia* fruits. *Ann. Bot.* 40:615.
86. SADAMA, J.C. e AHMAD, B. 1946. Observations in the carotenoids pigments of the mango fruit. *Indian J. Med. Res.* 34:69.

87. SADAMA, J.C. e AHMAD, B. 1949. Metabolism of the carotenoid pigment of the mango during the development of the fruit. Indian J. Med. Res. 37:193.
88. SEELIG, R.A. 1973. Mangoes, fruit and vegetable facts and pointers, United Fresh Fruit and Vegetable Association. 2 ed.
89. SIDDAPPA, G.D. e BHADIA, B.S. 1956. Role of pH the canning of mangoes. Effect of adding acid or other fruit to the canned product. Food Res. 21:163.
90. SIMPSON, K.L. e CHICHESTER, C.O. 1981. Metabolism and nutritional significance of carotenoids. An. Rev. Nutr. 1:351.
91. SIMPSON, K.L.; LEE, T.C.; RODRIGUEZ, D.B. e CHICHESTER, C.O. 1976. Metabolism in senescent and stored tissues. Em: "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments" (GOODWIN, T.W., ed.) Academic Press, London.
92. SINGLETON, V.L.; GORTNER, W.A. e YOUNG, H.Y. 1961. Carotenoid pigments of Pineapple fruit I Acid-Catalyzed Isomerisation of the pigments. J. Food Sci. 26:49.
93. SISTRUNK, W.A. e CASH, J.N. 1970. Ascorbic acid and color changes in summer squash as influenced by blanch, pH and other treatments. J. Food Sci. 35(5):645.

94. STEFANOVICH, A.F. e KAREL, M. 1982. Kinetics of beta-carotene degradation at temperatures typical of air drying of foods. *J. Food Process. and Preserv.* 6(4):227.
95. SUBBARAYAN, C. e CAMA, H.R. 1964. Carotenoids in *Carica papaya* (Papaya fruit). *Indian J. Chem.* 2(11):451.
96. SWEENEY, J.P. e MARSH, A.C. 1970. Vitamins and other nutrients, separation of carotene stereoisomers in vegetables. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 53(5):937.
97. SWEENEY, J.P. e MARSH, A.C. 1971. Effect of processing on provitamin A in vegetables. *J. Amer. Diet. Assoc.* 59:238.
98. TAVARES, C. e RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. 1985. Dados ainda não publicados. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.
99. THOMAS, P. 1975. Effect of post-harvest temperature on quality, carotenoids and ascorbic acid content of Alphonso mangoes on ripening. *J. Food Sci.* 40:704.
100. TICHENOR, D.A.; MARTIN, D.C. e WELLS, C.E. 1965. Carotenoid content of frozen and irradiated sweet corn. *Food Technol.* 19(3)406.

101. URI, N. 1961. Mechanism of antioxidation. Em: "Autoxidation of Antioxidants". vol. I (LUNDBERG, W.O., ed.) Interscience Publishers, New York.
102. VALADON, L.R.G. e MUMMERY, R.S. 1981. Effect of canning and storage on carotenoids (vitamin A activity) and vitamin C in Spanish and Turkian oranges. J. Sci. Food Agric.32:737.
103. WECKEL, K.G.; SANTOS, B.; HERMAN, E.; La FERRIERE, L. e GABELMAN, W.H. 1962. Carotene components of frozen and processed carrots. Food Technol. 16(8):91.
104. WONG, F.F. e BOHART, G.S. 1957. Observations on the color of vacuum-dried tomato juice powder during storage Food Technol. 11:293.
105. WOOLFE, M.L. 1979. Pigments. Em: "Effects of Heating on Foodstuffs". (Priestley, R.J., ed.) Applied Science publishers, London.
106. YAMAMOTO, H.Y. 1964. Comparasion of the carotenoids in yellow and red fleshed *Carica papaya*. Nature 7:1049.
107. ZECHMEISTER, L. 1949. Stereoisomeric provitamin A. Em: "Vitamins and hormones". vol. 7. Academic Press, New York, p. 57.

108. ZECHEMEISTER, L. 1962. "*Cis-trans* Isomeric carotenoids vitamin A and anylpolyenes". Citado em KLAUI, H. e BAUERNEFEIND, J.C. 1981. Carotenoids as food colors. Em: "Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors (BAUERNEFEIND, J.C., ed.) Academic Press, London.
109. ZECHEMEISTER, L.; Le ROSEN, A.L.; SCHROEDER, W.A; POLGAR, A. e PAULING, L. 1943. Spectral characteristics and configuration of some stereoisomeric carotenoids including prolycopene and pro- $\gamma$ -carotene. J. Am. Chem. Soc. 65:1940.
110. ZECHEMEISTER, L. e POLGAR, A. 1943. *Cis-trans* isomerization and spectral characteristics of carotenoids and some related compounds. J. Am. Chem. Soc. 65:1522.