

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

Carotenóides e provitaminas A

Délia RODRIGUEZ-AMAYA

www.ourucum.com.br

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

Carotenóides e provitaminas A

Délia Rodriguez-Amaya*

O estudo dos carotenóides, pigmentos amplamente encontrados na natureza, é um campo de investigação iniciado no século passado, mas que ainda hoje goza de intenso e crescente interesse. Em virtude da diversidade de funções que lhes são atribuídas, o seu estudo reúne pesquisadores das áreas mais variadas como químicos, biólogos, agrônomos, médicos, engenheiros, tecnólogos e nutricionistas. Em relação aos alimentos, pelo menos cinco funções já foram citadas. São corantes naturais responsáveis pela coloração atraente de muitos alimentos, seja como constituinte ou como aditivo. São sequestradores de oxigênio "singlest", propriedade que, de acordo com alguns pesquisadores, os torna protetores de lipídeos contra a oxidação, embora às custas da sua própria destruição. Outros pesquisadores, no entanto, acreditam que são os lipídeos que protegem os carotenóides. Alguns compostos voláteis responsáveis pelo aroma/sabor desejável ou indesejável de alguns alimentos são formados através da degradação oxidativa ou através do metabolismo de carotenóides. É uma propriedade que, quando foi proposta pela primeira vez, não foi levada a sério, mas considerada bem fundamentada atualmente. Alguns carotenóides são precursores de vitamina A, explicando o interesse dos nutricionistas. Ainda em termos de saúde, aumentam os trabalhos que demonstram funções fisiológicas (além da atividade provitamínica A) como inibição de câncer, tumores e úlcera gástrica. Embora estas ainda mereçam maiores estudos, o consumo de alimentos ricos em carotenóides já é amplamente recomendado.

Os carotenóides, na sua maioria, são tetraterpenos (com 40 carbonos) formados por oito unidades de isopreno (C_5H_8). Uma vez que estas unidades são ligadas "cabeça-cauda", com exceção da posição central onde a ligação é do tipo "cauda-cauda", a estrutura é simétrica com reversão do plano de simetria no centro da molécula.

A sua atividade provitamínica A é de grande importância para os países em desenvolvimento, onde a deficiência de vitamina A é considerada um dos problemas nutricionais mais sérios. A vitamina A é um composto exclusivamente de origem animal. Os alimentos vegetais fornecem carotenóides (provitaminas A) que são convertidos pelo nosso organismo em vitamina A. Estima-se que metade da vitamina A da dieta nos Estados Unidos está na forma de provitamina A (1). Na Inglaterra, as provitaminas A de frutas e verduras constituem de um terço até praticamente metade da vitamina A da dieta (2). Em muitos países em desenvolvimento, onde o custo de alimentos de origem animal é alto, a contribuição dos precursores de vitamina A é ainda mais significativa. Um estudo realizado na Guatemala em 1964 (3) chegou a duas constatações importantes: 1) 93% da vitamina A dietária veio de provitaminas e 2) o teor de vitamina A da dieta foi bem abaixo do recomendado.

Deve ser salientado de início que nem todos os carotenóides atuam como precursores de vitamina A. Dos mais de 500 carotenóides cujas estruturas já foram elucidadas, apenas 50 a 60 podem teoricamente ser convertidos em vitamina A. OLSON & LAKSHMANAN (4) citaram 19 e BAUERNFEIND (5) 32 carotenóides capazes de exercer esta função. Alguns exemplos destes carotenóides com suas atividades correspondentes estão apresentados no Quadro 1.

*Departamento de Ciências de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas.

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

QUADRO 1. Atividade provitamínica A de alguns carotenóides.

Carotenóide	Atividade (%)
β -caroteno	100
α -caroteno	52 - 54
γ -caroteno	42 - 50
β -zeacaroteno	20 - 40
Criptoxantina	50 - 60
β -apo-8'-carótenal	72
β -apo-12'-carótenal	120

Referência: BAUERNFEIND (5).

Para atuar como precursor de vitamina A, um carotenóide deve ser dotado de um anel β -ionona não substituído com cadeia lateral poliênica de pelo menos 11 carbonos. Assim, dos carotenóides apresentados na Figura 1, β -caroteno tendo dois anéis β -ionona ligados por uma cadeia poliênica de 22 carbonos, possui a maior atividade (100%). O γ -caroteno (com apenas um anel β -ionona) e o α -caroteno (no qual a ligação dupla de um dos anéis está fora de conjugação formando um anel α -ionona) exibem metade da atividade de β -caroteno. A criptoxantina, na qual um dos anéis β -ionona contém um grupo hidroxila, também apresenta 50% de atividade. Licopeno, ζ -caroteno e luteína não têm nenhum valor vitamínico.

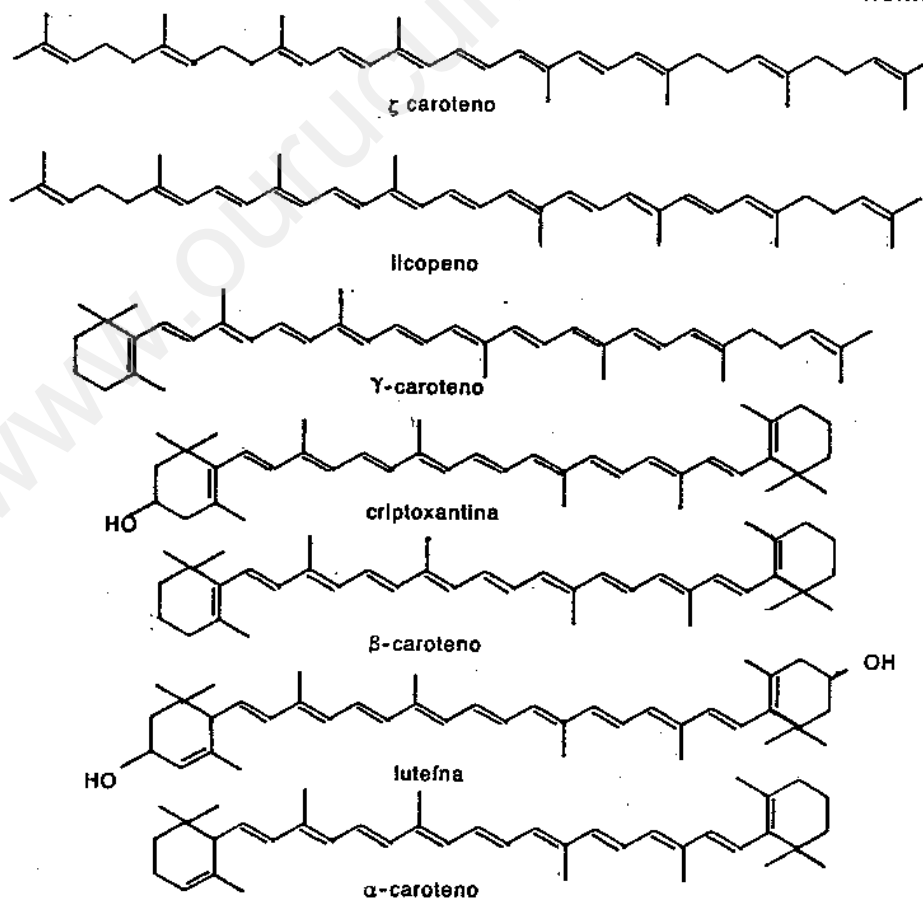


FIGURA 1. Carotenóides típicos de vegetais.

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

O valor de vitamina A é um dos itens integrantes das Tabelas de Composição de Alimentos. Há, porém, um consenso de pesquisadores de carotenóides em alimentos no mundo inteiro quanto à necessidade de reavaliar esses dados (6).

O valor de vitamina A foi inicialmente calculado com base no conteúdo total de carotenóides, medido pela absorção no comprimento de onda de β -caroteno. Considerando o fato que muitos carotenóides não são precursores de vitamina A e os carotenóides ativos possuem atividades diferentes, é óbvio que este procedimento superestima o valor de vitamina A, especialmente em frutas que contêm quantidades significantes de carotenóides inativos. Por outro lado, os apocarotenais, que possuem alta atividade, mas absorvem em comprimento de onda abaixo do β -caroteno, não são quantificados.

Para ilustrar a ordem de grandeza deste erro, pode-se citar o caso de goiaba tipo vermelha (Quadro 2). Dos sete carotenóides da cultivar IAC-4, somente β -caroteno contribui para o valor de vitamina A, já que o outro carotenóide ativo, γ -caroteno, está presente apenas em traços (7). O pigmento preponderante, licopeno, que constitui 86% da soma geral dos carotenóides, não tem nenhuma atividade provitamínica A. Conseqüentemente, apesar do conteúdo total de $62\mu\text{g/g}$ de carotenóides, o valor de vitamina A é relativamente baixo ($617\text{ UI}/100\text{g}$), contrastando com um estudo anterior que aponta a goiaba vermelha de São Paulo como fonte altamente rica de provitamina A, seguramente por ter incluído o licopeno na quantificação. As goiabas do Nordeste apresentaram teores mais altos de β -caroteno, conseqüentemente, valores mais elevados de vitamina A.

QUADRO 2. Composição de carotenóides ($\mu\text{g/g}$) e valor de vitamina A (UI/100g) de goiaba*.

Constituintes/Valor de vitamina A	Goiaba cultivar IAC-4 São Paulo	Goiaba Recife	Goiaba Fortaleza
β -caroteno	$3,7 \pm 0,7$	$11,9 \pm 5,2$	$5,9 \pm 1,7$
ζ -caroteno	traços	traços	traços
Cis- γ -caroteno	-	traços	-
γ -caroteno	traços	$0,4 \pm 0,3$	traços
Zeinoxantina	$1,0 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,7$	$1,7 \pm 0,2$
Lycopeno**	$53,4 \pm 6,3$	$53,4 \pm 14,1$	$47,5 \pm 11,1$
5,8-epoxi-3,3'-4-triidroxi- β -caroteno	4,0	$2,1 \pm 1,9$	$2,9 \pm 1,1$
5,6,5',6'-diepoxi- β -caroteno	traços	$0,1 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,4$
5,8-epoxi-zeinoxantina	-	$0,2 \pm 0,1$	-
Total	62	70	58
Valor de vitamina A	617	1983	983

*Foram analisados separadamente 4 lotes de goiaba cultivar IAC-4, 3 lotes de goiabas (variedades não definidas) provenientes de Recife e 3 lotes de goiabas (variedades não definidas) provenientes de Fortaleza. Cada lote era composto de 6 frutas.

**A fração de licopeno continha pequenas quantidades de cis-licopeno.

Referência: PADULA & RODRIGUEZ-AMAYA (7).

Para diminuir o erro, a AOAC incluiu no método analítico uma separação de carotenóides apolares dos mais polares. Isso, no entanto, ainda não resolve o problema. Carotenos inativos ou carotenos ativos, mas com atividade menor, podem ser quantificados junto com β -caroteno. Oxicarotenóides, ativos ou não, também são dosados conjuntamente. Existem outros problemas ainda com o método da AOAC (8).

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

Na verdade, pelas evidências crescentes demonstrando que as outras atividades biológicas de carotenóides (como inibição de câncer) não são restritas as provitaminas A, a abordagem correta para a análise é determinar a composição completa de carotenóides e utilizar os dados também para o cálculo de vitamina A, levando em conta somente os carotenóides ativos com suas respectivas atividades.

Outro aspecto que dificulta a obtenção de dados é a variação na composição dos carotenóides e, conseqüentemente, do valor de vitamina A, em função de vários fatores. Os fatores mais citados são: 1) variedades cultivadas; 2) condições climáticas ou geográficas; 3) estágio de maturação no tempo da colheita; 4) duração e condições de armazenamento; e 5) cozimento ou processamento. A influência do primeiro, já ilustrada no Quadro 2, pode ser apreciada no Quadro 3, bem como o efeito do clima no mamão "Formosa" e do estágio de maturação na abóbora "menina verde" (9, 15).

QUADRO 3. Carotenóides e valor de vitamina A de algumas frutas e cucurbitáceas brasileiras.

Alimento	Conteúdo total de carotenóides (µg/g)	Carotenóides principais	Número de Provitamina A	Valor de Vit. A (UI/100g)	Nº de outros carotenóides detectados
Mamão					
Comum	11,0	β-criptoxantina	5	1.117	1
Solo Formosa de São Paulo de Bahia	34,8	licopeno	4	1.242	1
Tailândia	60,1	licopeno	3	1.366	2
Manga					
Bourbon	14,3	β-caroteno	3	1.382	4
Haden	13,9	β-caroteno	3	1.153	4
Extrema	30,5	β-caroteno	3	4.305	4
Ouro	24,0	β-caroteno	3	3.073	5
Tommy Atkins	19,2	β-caroteno	2	2.237	5
<i>Cucurbita moschata</i>					
"Menina Verde"					
imatura	5,4	luteína	4	275	9
madura	79,6	β-caroteno	5	8.624	9
"Baianinha"	317,8	β-caroteno	5	43.175	13
<i>Cucurbita máxima</i>					
"Exposição"	46,0	β-caroteno	6	2.875	8
"Jerimum Caboclo"	78,4	luteína	3	3.745	8
<i>Cucurbita</i> híbrido					
"Tetralato"	52,3	luteína		2.956	11
Caja	25,8	β-caroteno	5		
<i>Cyphamandra betacea</i>	24,3	β-criptoxantina	4	1.867	3
		β-criptoxantina	3	2.500	3
Caju					
tipo amarelo	1,4	β-caroteno	4	140	4
tipo vermelho	3,4	β-criptoxantina			
		β-caroteno	4	376	4
		β-criptoxantina			

Referências: CECCHI & RODRIGUEZ-AMAYA (9), RODRIGUEZ-AMAYA *et alii* (10), KIMURA & RODRIGUEZ-AMAYA (11), GODOY & RODRIGUEZ-AMAYA (12), ARIMA & RODRIGUEZ-AMAYA (13, 14), RODRIGUEZ-AMAYA & KIMURA (15).

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

O processo de maturação é acompanhado por uma biossíntese marcante de carotenóides. Na "fruta de São João", por exemplo, o número de pigmentos aumentou de 5 para 14 do estágio imaturo para o maduro, enquanto o conteúdo total aumentou de 6,3 para 22,0 µg/g (16). A criptoxantina, que estava ausente na fruta imatura atingiu 13,7 µg/g na fruta madura. Em alface e chicória, tanto β-caroteno como luteína aumentaram significativamente na passagem da folha nova à folha madura. O acréscimo de 3-4 vezes de β-caroteno significa um aumento da mesma ordem no valor de vitamina A (17).

Devido ao grande número de ligações duplas na sua molécula, os carotenóides são bastante susceptíveis à isomerização e oxidação, sofrendo perdas durante o preparo doméstico, processamento e estocagem. Em sucos comerciais de goiaba, por exemplo, uma diminuição marcante dos carotenóides foi constatada (18). O grau de perda, que é refletido no valor de vitamina A do produto, depende da disponibilidade de oxigênio, temperatura e tempo de cozimento, assim como de outros fatores. Mesmo em tratamentos térmicos brandos, pode ocorrer isomerização de trans-carotenóides (a forma natural) para isômeros cis, resultando na perda de cor (embora pequena) e no valor de vitamina já que a biopotência dos cis-carotenóides é menor (19, 21).

Embora a sua cor seja completamente mascaradas pela clorofila, carotenóides (luteína, β-caroteno, violaxantina, 5,6-epoxiluteína, α-criptoxantina) são também presentes em folhas verdes. Pelos seus teores altos de β-caroteno, as folhas verdes são entre as fontes ricas de provitamina A (Quadro 4) (17, 22).

QUADRO 4. Composição de carotenóides e valor de vitamina A de hortaliças folhosas*.

Hortaliças	β-caroteno (µg/g)	Valor de vitamina A (UI/100g)
Carmin	110 ± 6	18.381 ± 892
Mentruz	85 ± 19	14.108 ± 3.678
Taióba	67 ± 21	11.230 ± 3.414
Serralha	63 ± 14	10.500 ± 2.312
Salsicha	50 ± 15	8.400 ± 2.533
Rúcula	35 ± 13	5.767 ± 2.200
Coentro	47 ± 5	7.833 ± 850
Agrião	42 ± 10	6.917 ± 1.667
Couve	35 ± 13	5.850 ± 2.150
Almeirão	34 ± 10	5.717 ± 1.617
Beldroéga	30 ± 8	4.993 ± 1.427
Chicória	17 ± 6	2.867 ± 967
Alface		
crespa	14 ± 5	2.417 ± 783
lisa	13 ± 5	2.100 ± 867
Repolho	1 ± 1	133 ± 177
Couve-chinesa	1 ± 1	167 ± 233

*Cada valor é a média de pelo menos cinco amostras analisadas individualmente.
Referências: RAMOS & RODRIGUEZ-AMAYA (17). MERCADANTE & RODRIGUEZ-AMAYA (22).

Pelos seus altos teores de β-caroteno e α-caroteno, os óleos de dendê são as mais ricas fontes de provitamina A no Brasil. Os valores da vitamina A (UI/100g), calculados com a separação de α- e β-caroteno e seus isômeros cis, são 124.040, 36.120, 76.300 e

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

157.680 para os óleos extraídos de *Elaeis guinensis* "tenera", "dura dumpy" e "psifera" e *E. oleifera*, respectivamente (23). Os respectivos conteúdos totais de carotenóides são 1.207.2, 283.2, 660.5 e 1.567.8 μ g/g. É uma riqueza natural que deve ser melhor aproveitada.

Três carotenóides sintéticos se encontram no comércio internacional para uso em alimentos: 1) β -caroteno, introduzido em 1954; 2) β -apo-8'-carotenal, introduzido em 1962, e 3) cantaxantina, introduzida em 1964 (Figura 2) os dois primeiros são precursores de vitamina A.

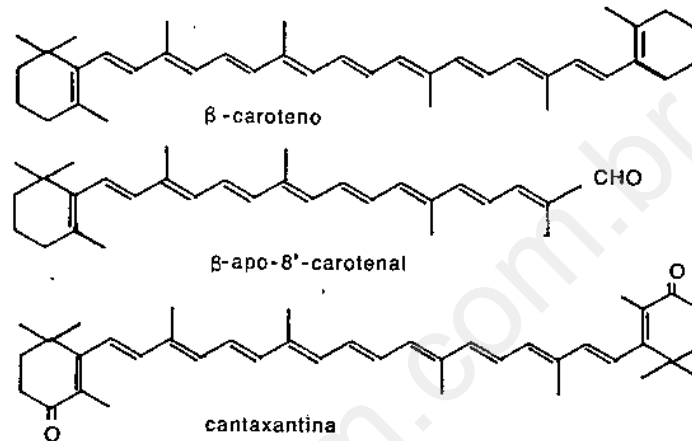


FIGURA 2. Carotenóides sintéticos disponíveis comercialmente.

Os pigmentos principais de extratos naturais de carotenóides estão apresentados na Figura 3: Bixina de urucum, capsantina e capsorubina de oleoresina de páprika e crocin de açafrão. Estes compostos são bastante diferentes dos carotenóides comuns, são encontrados exclusivamente nas fontes mencionadas e não possuem atividade provitamínica A.

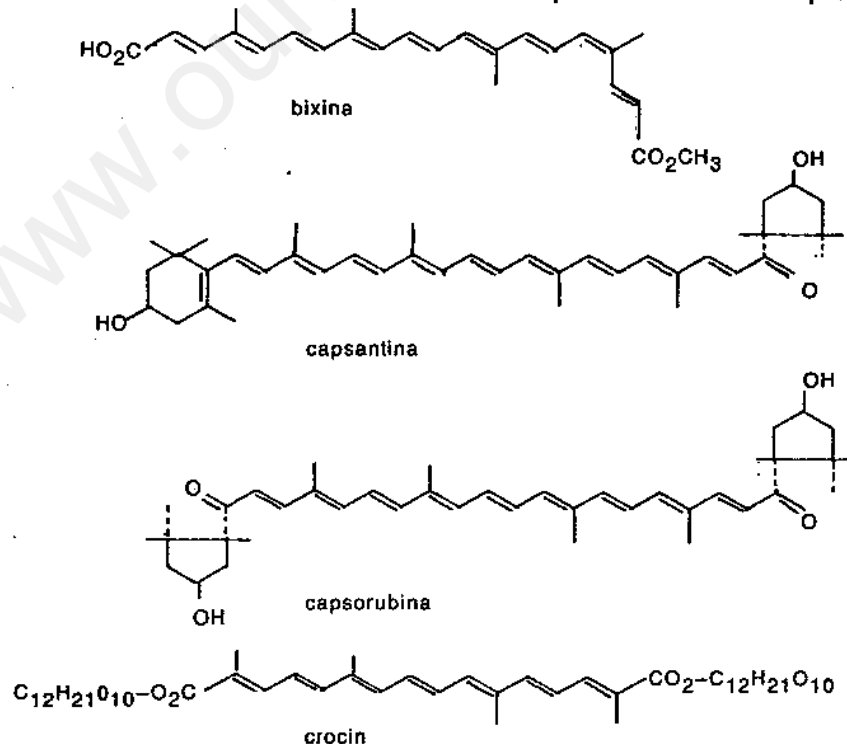


FIGURA 3. Carotenóides principais de extratos naturais disponíveis comercialmente.

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

Para finalizar, cabe enfatizar que os carotenóides são constituintes naturais ou são adicionados como corantes de alimentos. Somente alguns deles são precursores de vitamina A. No entanto, aumentam as evidências que mesmo aqueles que não são dotados de atividade provitamínica A, podem exercer funções ou ações biológicas.

Referências Bibliográficas

1. WITSCHI, J.C.; HOUSER, H.B. & LITTELL, A.S. Preformed vitamin A, caroten, and total vitamin A activity in usual adult diet. *Journal of the American Dietetic Association*, Chicago, 57: 13-16, 1971.
2. THOMPSON, S.Y. Occurrence, distribution and absorption of provitamin A. *Proceedings of the Nutrition Society*, London, 24: 136, 146, 1965.
3. FLORES, M.; GARCIA, B.; FLORES, Z. & LARA, M.Y. Annual patterns of family and children's diet in three Guatemalan Indian communities. *British Journal of Nutrition*, London, 18: 281-293, 1964.
4. OLSON, J.A. & LAKSHMANAN, M.R. Enzymatic transformation of vitamin A; with particular emphasis on carotenoid cleavage. *In: DELUCA, H.F. & SUTTIE, J.W., eds. The fat-soluble vitamins*. Madison, University of Wisconsin Press, 1970. p. 213-226.
5. BAUERNFEIND, J.C. Carotenoid vitamin A precursors and analogs in foods and feeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 20: 456-473, 1972.
6. RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Os carotenóides como precursores de vitamina A. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 19: 227-242, 1985.
7. PADULA, M. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Characterization of the carotenoids and assessment of the vitamin A value of Brazilian guavas. *Food Chemistry*, London, 20: 11-19, 1986.
8. RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; KIMURA, M.; GODOY, H.T. & ARIMA, H.K. Assessment of provitamin A determination by open column chromatography – visible absorption spectrophotometry. *Journal of Chromatography Science*, Niles, Illinois, 26: 624-629, 1988.
9. CEGCHI, H.M. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenoid composition and vitamin A value of fresh and pasteurized cashew-apple (*Anacardium occidentale* L.) juice. *Journal of Food Science*, Chicago, 46: 147-149, 1981.
10. RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; BOBBIO, P.A. & BOBBIO, F.O. Carotenoid composition and vitamin A value of the Brazilian fruit *Cyphomandra betacea*. *Food Chemistry*, London, 12: 61-45.
11. KIMURA, M. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Cultivar differences, geographic effects and influences of exogenous ethylene on the carotenoid composition and vitamin A value of papaya. *In: International Symposium on Carotenoids, 8 Book of Abstracts*. Boston, 1987, p.60.
12. GODOY, H.T. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenoid composition of commercial mangas from Brazil. *Lebensmittel-Wissenschaft u. Technologis*, Zurich, In press.

Seminário: Corantes Naturais para Alimentos

13. ARIMA, H.K. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenoid composition and vitamin A value of commercial Brazilian squashes and pumpkins. *Journal of Micronutrient Analysis*, London, 4: 177-191, 1988.
14. ARIMA, H.K. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenoid composition and vitamin A value of squashes and a pumpkins from northeastern Brazil. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion*, Guatemala, 1989. In press.
15. RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. & KIMURA, M. Composição de carotenóides e valor de vitamina A em caja (*Spondian lutra*). In: Encontro Nacional de Analistas de Alimentos, 4. Belo Horizonte, 1988.
16. RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; RAYMUNDO, L.C.; LEE, T.C.; SIMPSON, K.L. & CHICHESTER, C.O. Carotenoid pigment changes in ripening *Momordica charantia* fruits. *Annals of Botany*, London, 40: 615-624, 1976.
17. RAMOS, D.M.R. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Determination of the vitamin A value of common Brazilian leafy vegetables. *Journal of Micronutrient Analysis*, London, 3: 147-155, 1987.
18. PADULA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. & MORAES, M.A.C. Comparison of the carotenoid composition and general properties of the processed juice of guava IAC-4 and commercial juices. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 3: 109-116, 1983.
19. CECCHI, H.M. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenóides e valor de vitamina A em suco de maracujá processado. *Ciência e Cultura*, São Paulo, 33: 72-76.
20. PADULA, M. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Changes in individual carotenoids and vitamin C an processing and storage of guava juice. *Acta Alimentaria*, Budapest, 16: 209-216, 1987.
21. GODOY, H.T. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Changes in individual carotenoids on processing and storage of mango (*Mangifera indica*) slices and puree. *International Journal of Food Science and Technology*, London, 22: 451-460.
22. MERCADANTE, A.Z. & RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Composição de carotenóides e valor de vitamina A em hortaliças folhosas nativas brasileiras. In: Encontro Nacional de Analistas de Alimentos, 4. Belo Horizonte, 1988.
23. TRUJILLO, J.A.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; ESTEVES, W. & PLONIS, G.F. Carotenoid composition and vitamin A values of oils from four Brazilian palm fruits. In: American Oil Chemistry Society Annual Meeting, 80. Cincinnati, 1989.