

A melancia como fonte de licopeno

Watermelon as source of lycopene

Patrícia Y. NIIZU¹
Delia B. RODRIGUEZ-AMAYA^{1*}

RIALA6/958

Niizu, P. Y. e Rodriguez-Amaya, D. B. - A melancia como fonte de licopeno - **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 62(3): 195-199, 2003.

RESUMO. Este trabalho teve como objetivo a quantificação dos principais carotenóides da melancia, variedade Crimson Sweet, produzida nos estados de São Paulo e Goiás. As amostras foram colhidas durante o ano da Central de Abastecimento (CEASA) de Campinas, em um total de cinco frutas analisadas individualmente para cada região. As análises foram realizadas em duplicata, consistindo-se na extração com acetona, partição para éter de petróleo e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com uma coluna C₁₈, Spherisorb ODS2, 3 µm, 4,6 mm x 150 mm, usando eluição isocrática em fase móvel de acetonitrila contendo 0,05% de trietilamina:metanol:acetato de etila (60:20:20), com uma vazão de 0,8 mL/min, utilizando padronização externa. Os cromatogramas demonstraram que a melancia contém quase exclusivamente licopeno, com uma pequena quantidade de β-caroteno. Os teores (µg/g) de licopeno e β-caroteno foram, respectivamente, de 36 ± 5 e 4,7 ± 2,4 para as frutas de São Paulo e de 35 ± 2 e 2,6 ± 1,7 para as de Goiás. As concentrações destes dois carotenóides são semelhantes às encontradas em tomate cultivar Carmen (35 ± 10 µg/g para licopeno e 3,2 ± 0,6 µg/g para β-caroteno), evidenciando a melancia como uma importante fonte de licopeno. As diferenças em termos do local de produção não foram significativas.

PALAVRAS-CHAVE. carotenóides; licopeno; melancia; análise; CLAE.

¹Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos
Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6121
13083-970 Campinas, SP, Brasil

* Endereço para correspondência: FAX (55) -19-3788-2153
e-mail: delia@fea.unicamp.br

INTRODUÇÃO

O consumo de frutas e vegetais tem sido fortemente relacionado com a diminuição do risco de doenças degenerativas e vem sendo recomendado por programas governamentais e não governamentais.

Entre os possíveis fitoquímicos presentes associados a essa proteção estão os carotenóides. Estudos vêm demonstrando a relação dos carotenóides com o fortalecimento do sistema imunológico e com a diminuição do risco de doenças como certos tipos de câncer, doenças cardiovasculares, degeneração macular e catarata^{1,7,10,13}. Dentre os carotenóides, o licopeno vem ganhando destaque devido à sua alta eficiência como antioxidante natural⁴ e sua possível ação contra doenças degenerativas^{3,5,16,21,25}, as evidências sendo mais fortes para câncer de próstata, estômago e pulmão⁵. A fonte de licopeno mais investigada atualmente é o tomate^{5,11,16,23}, mas a busca de outras fontes ocorre em vários países. O licopeno é encontrado também em goiaba vermelha (*Psidium guajava*)^{15,18}, mamão vermelho (*Carica papaya*)⁹ e pitanga (*Eugenia uniflora*)². A melancia (*Citrullus lanatus*) também deve a sua cor ao licopeno e, apesar de consumida largamente no mundo todo, tem sido pouco estudada. Segundo o Programa de Desenvolvimento da Fruticultura¹⁹ (Profruta) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, em 2002, a produção mundial anual de melancia foi de 51.657.568 ton. e a brasileira de 833.666 ton.

O presente trabalho teve como objetivo quantificar os carotenóides majoritários (licopeno e β -caroteno) presentes na melancia, comparando-se frutas de dois estados de grande produção brasileira, São Paulo e Goiás, segundo a Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP). Como objeto de estudo foi escolhido o cultivar Crimson Sweet, por ser o mais produzido no Brasil²⁰.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de melancia (*Citrullus lanatus*) cultivar Crimson Sweet foram coletadas em diferentes épocas durante o ano de 2002, diretamente da Central de Abastecimento (CEASA) de Campinas. Foi analisado para cada procedência um total de cinco frutas maduras escolhidas aleatoriamente de grandes lotes e analisadas individualmente em duplicata. O cultivar Crimson Sweet caracteriza-se por ser uma melancia de coloração verde claro, com listras verde escuro no sentido longitudinal, com formato redondo ovalado de 30-40 cm de comprimento, de 25-35 cm de diâmetro e peso variando de 11 a 14 kg.

O fruto foi quarterado no sentido longitudinal e duas partes opostas foram homogeneizadas em multiprocessador durante 15 segundos, após a remoção da casca e sementes. Amostras de 2,0 a 2,6 g da polpa homogeneizada foram retiradas para análise imediata.

A composição de carotenóides foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando uma metodologia adaptada de Kimura e Rodriguez-Amaya⁸ que

envolve o isolamento por coluna aberta e quantificação dos padrões por espectrofotometria UV/Visível e análise quantitativa das amostras por CLAE, utilizando padronização externa.

A obtenção dos padrões⁸ consistiu em extração de polpa de melancia com acetona gelada, partição para éter de petróleo, e evaporação em evaporador rotativo. Os carotenóides licopeno e β -caroteno foram isolados em coluna aberta recheada com MgO:Hiflosuperpel (1:2), desenvolvida com éter de petróleo contendo porcentagens crescentes de éter etílico (até 8%) e acetona (até aproximadamente 20%). A pureza foi verificada por CLAE e variou de 95 a 98% para o licopeno e de 94 a 96% para o β -caroteno. As concentrações da solução padrão foram corrigidas pelas porcentagens de pureza. A quantificação dos padrões foi realizada com espectrofotômetro UV/Vis.

A extração das amostras foi realizada com acetona gelada, partição para éter de petróleo, concentração em evaporador rotativo seguida por evaporação total utilizando nitrogênio. A etapa de saponificação não foi necessária, uma vez que os principais carotenóides não eram hidróxicarotenóides esterificados. Imediatamente antes da injeção no cromatógrafo, as amostras foram dissolvidas em acetona grau HPLC e filtradas.

A identificação dos carotenóides foi realizada de acordo com Rodriguez-Amaya²², utilizando em conjunto o tempo de retenção, co-cromatografia com carotenóide autêntico, espectro de absorção UV/Visível ($\lambda_{\text{máx}}$ e estrutura espectral fina) obtido com espectrofotômetro (Beckman DU 640) e com detector de arranjo de diodos. A estrutura espectral fina é dada pelo cálculo da razão III/II multiplicada por 100, onde III é a altura do pico correspondente ao maior comprimento de onda e II à do comprimento de onda intermediário, definindo-se o mínimo entre os dois picos como linha de base.

Para a quantificação dos carotenóides por padronização externa, a curva de calibração foi construída com cinco pontos em triplicata e a faixa de concentração utilizada foi de 14 a 65 $\mu\text{g/g}$ para o licopeno e de 3,7 a 8,1 $\mu\text{g/g}$ para o β -caroteno.

O sistema cromatográfico era composto por um módulo de separação Waters (modelo 2690), controlado por um software Millennium (versão 2010). A detecção foi realizada em comprimento de absorção máxima (max plot). A cromatografia de fase reversa ocorreu em uma coluna monomérica C₁₈ (Spherisorb ODS2, 3 μm , 4,6 x 150 mm). A eluição foi isocrática com a fase móvel composta por acetonitrila contendo 0,05% de trietilamina, metanol e acetato de etila na proporção de 60:20:20, com vazão de 0,8 mL/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta um cromatograma típico dos carotenóides da melancia cultivar Crimson Sweet, demonstrando a predominância do licopeno (ψ,ψ -caroteno). Este carotenóide foi identificado pelo seu espectro de absorção na região visível ($\lambda_{\text{máx}}$ a 442, 468, 500 nm em éter de petróleo e a 446, 473, 504 nm na fase móvel; estrutura espectral % III/II = 65), em acordo com um cromóforo de 11 duplas ligações conjugadas, todas na cadeia

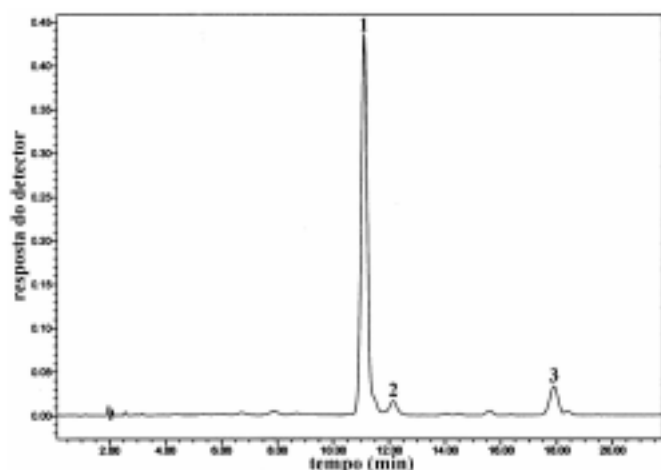


Figura 1. Cromatograma característico dos carotenóides de melancia (*Citrullus lanatus*) Cv. Crimson Sweet. Condições cromatográficas: coluna C₁₈, Spherisorb ODS2, 3 µm, 4,6 x 150 mm; fase móvel: acetonitrila contendo 0,05% de trietilamina, metanol e acetato de etila (60:20:20); vazão: 0,8 mL/min; detector de arranjo de diodos. Identificação dos picos: 1. *trans*-licopeno; 2. *cis*-licopeno; 3. β-caroteno.

poliênica. A ausência de grupos funcionais foi demonstrada pelo comportamento cromatográfico ($t_R = 10,9$ min.). O β-caroteno (β,β-caroteno) em éter de petróleo apresentou λ_{max} a 448 e 476 nm com um ombro a 424 nm, e na fase móvel a 454 e 480 nm, com ombro a 428 nm, tendo pouca estrutura espectral (% III/II = 25), refletindo um cromóforo de 11 duplas conjugadas também, entretanto, com duas duplas em anéis β. O tempo de retenção ($t_R = 17,9$ min.) indica a ausência de substituintes.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos na quantificação de licopeno e β-caroteno. A análise de variância (ANOVA) demonstrou que os resultados obtidos não diferem significativamente ao nível de significância de 5 % entre as duas regiões.

Perkins-Veazie et al.¹⁷, determinou espectrofotometricamente os teores de licopeno em 11 cultivares

Tabela 2. Outras fontes brasileiras de licopeno

Fonte	Cultivar	Origem da amostra	Licopeno (µg/g)	Referência
GOIABA (<i>Psidium guajava</i>)	IAC-4	São Paulo	53 ± 6	15
	Paluma	São Paulo	69 ± 5	18
	Ogawa	São Paulo	58 ± 9	18
MAMÃO (<i>Carica papaya</i>)	Solo	Bahia	21 ± 16	9
	Formosa	Bahia	26 ± 3	9
	Tailândia	Bahia	40 ± 6	9
PITANGA (<i>Eugenia uniflora</i>)		Pernambuco	73 ± 1	2
TOMATE (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	Santa Cruz	São Paulo	31 ± 20	26
	Carmen	São Paulo	35 ± 10	12

Tabela 1. Concentrações dos carotenóides principais em melancias (*Citrullus lanatus*), Cv. Crimson Sweet, provenientes de duas regiões brasileiras

Procedência	Licopeno (µg/g)	β-caroteno (µg/g)
	de polpa)	de polpa)
São Paulo	36 ± 5 a	4,7 ± 2,4 a
Goiás	35 ± 2 a	2,6 ± 1,7 a

Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não houve diferença estatística significativa entre as médias ao nível de significância de 5%.

de melancia, obtendo valores de 36 a 71 µg/g. O menor valor encontrado foi no cultivar Crimson sweet (36 ± 2 µg/g), nível muito similar ao encontrado no presente trabalho. Pelos relatos de maiores teores de licopeno em outras variedades de melancia, deve ser considerada no Brasil a produção de cultivares com maiores teores.

Outros trabalhos também relataram o teor de licopeno em melancia, entretanto, sem especificação dos cultivares: Holden et al.^{6,27} (49 µg/g); O'Neill et al.¹⁴ (38 µg/g) e Setiawan et al.²⁴ (114 µg/g). Este último valor, porém, pode ter sido uma superestimação uma vez que estes autores acharam este carotenóide em frutas, como abacaxi, onde jamais foi encontrado.

Uma vez que é consumida no mundo todo e praticamente durante o ano inteiro, a melancia torna-se uma fonte importante de licopeno. Para fins comparativos, outras fontes brasileiras de licopeno encontram-se na Tabela 2. O conteúdo de licopeno encontrado na melancia cultivar Crimson Sweet é menor do que na goiaba (*Psidium guajava*) e pitanga (*Eugenia uniflora*), maior do que no mamão (*Carica papaya*), e equivalente ao do tomate (*Lycopersicon esculentum*).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRONEX/CNPq nº 662307/1996-8 pelo apoio financeiro.

Niizu, P. Y. e Rodriguez-Amaya, D. B. - Watermelon as source of lycopene - **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 62(3): 195 - 199, 2003.

ABSTRACT. This work had the objective of quantifying the principal carotenoids of the watermelon, cultivar Crimson Sweet, obtained from two producing states: São Paulo and Goiás. The samples were purchased during the year from the Central Distribution Center (CEASA) of Campinas, totalling five fruits analysed individually for each region. The analyses, carried out in duplicate, consisted of extraction with acetone, partition to petroleum ether and quantification by high performance liquid chromatography (HPLC) (C₁₈ column, Spherisorb ODS2, 3 µm, 4.6 mm x 150 mm; isocratic elution, mobile phase of acetonitrile containing 0.05% triethylamine:methanol:ethyl acetate (60:20:20); flow rate of 0.8 mL/min), using external standardization. The HPLC chromatogram revealed that the watermelon analyzed contained almost exclusively lycopene, with a small amount of β-carotene. The lycopene and β-carotene contents (µg/g) were, respectively, 36 ± 5 and 4.7 ± 2.4 for the fruits from São Paulo, and 35 ± 2 and 2.6 ± 1.7 for those from Goiás. The concentrations of these two carotenoids resembled those found in tomato, cultivar Carmen (35 ± 10 µg/g for lycopene and 3.2 ± 0.6 µg/g for β-carotene), showing watermelon to be an important source of lycopene. The difference in terms of place of production was not significant.

KEY WORDS. carotenoids; lycopene; watermelon; analysis; HPLC

REFERÊNCIAS

1. Astorg, P. Food carotenoids and cancer prevention: an overview of current research. **Trends Food Sci. Tech.**, 8: 406-413, 1997.
2. Cavalcante, M.L.; Rodriguez-Amaya, D.B. Carotenoid composition of the tropical fruits *Eugenia uniflora* and *Malpighia glabra*. In: Charalambous, G. editor. **Food Science and Human Nutrition**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; 1992. p. 643-650.
3. Clinton, S.K. Lycopene: chemistry, biology, and implications for human health and disease. **Nutr. Rev.**, 56: 35-51, 1998.
4. Di Mascio, P.; Kaiser, S.; Sies, H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Arch. Biochem. Biophys.**, 274(2): 532-538, 1989.
5. Giovannucci, E. Tomatoes, tomato-based products, lycopene, and cancer: review of the epidemiologic literature. **J. Natl. Cancer Inst.**, 91: 317-331, 1999.
6. Holden, J.M. et al. Carotenoid content of U.S. foods: an update of the database. **J. Food Comp. Anal.** 12: 169-196, 1999.
7. Hughes, D.A. Dietary carotenoids and human immune function. **Nutrition**, 17: 823-827, 2001.
8. Kimura, M.; Rodriguez-Amaya, D. B. A scheme for obtaining standards and HPLC quantification of leafy vegetable carotenoids. **Food Chem.**, 78 (3): 389-398, 2002.
9. Kimura, M.; Rodriguez-Amaya, D. B.; Yokoyama, S.M. Cultivar differences and geographic effects on the carotenoid composition and vitamin A value of papaya. **Lebens Wissen Technol.**, 24: 415-418, 1991.
10. Krinsky, N.I. Carotenoids as antioxidants. **Nutrition**, 17: 815-817, 2001.
11. Le Maguer, M.; Shi, J. Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 40(1): 1-42, 2000.
12. Niizu, P.Y.; Rodriguez-Amaya, D.B. (resultados ainda não publicados)
13. Olson, J.A. Carotenoids and human health. **Arch. Latinoam. Nutr.**, 49(1): 7S-11S, 1999.
14. O'Neill, M. E. et al. A European carotenoid database to assess carotenoid intakes and its use in a five-country comparative study. **Brit. J. Nutr.**, 85: 499-507, 2001.
15. Padula, M.; Rodriguez-Amaya, D. B. Characterisation of the carotenoids and assessment of the vitamin A value of Brazilian guava. **Food Chem.**, 20: 11-19, 1986.
16. Paetau, I. et al. Chronic ingestion of lycopene-rich tomato or lycopene supplements significantly increases plasma concentrations of lycopene and related tomato carotenoids in humans. **Am. J. Clin. Nutr.**, 68: 1187-1195, 1998.
17. Perkins-Veazie, P. et al. Lycopene content differs among red-fleshed watermelon cultivars. **J. Sci. Food. Agric.**, 81: 983-987, 2001.
18. Porcu, O.M.; Rodriguez-Amaya, D.B. Goiaba (*in natura*) e produtos processados como fonte de licopeno. Resumo apresentado no **5º Encontro de Química dos Alimentos**, Porto, Portugal, 2001.
19. Programa de Desenvolvimento da Fruticultura. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, [http://www.agricultura.gov.br/sarc/profruta/html/mercadocap4a.htm]. 21 junho 2003.

20. Queiróz, M.A. et al. Recursos genéticos e melhoramento de melancia no nordeste brasileiro. **Embrapa**, [http://www.cpatsa.embrapa.br/livrorg/melancia.doc]. 7 abril 2003.
21. Rao, A.V.; Agarwal, S. Role of lycopene as antioxidant carotenoid in the prevention of chronic diseases: a review. **Nutr. Res.**, 19: 305-323, 1999.
22. Rodriguez-Amaya, D.B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington DC: ILSI Press. 1999. 64 p.
23. Sanjiv, A; Rao, A.V. Tomato lycopene and its role in human health and chronic diseases. **Can. Med. Assoc. J.**, 163: 739-744, 2000.
24. Setiawan, B. et al. Carotenoid content of selected Indonesian fruits. **J. Food Comp. Anal.**, 14: 169–176, 2001.
25. Stahl, W.; Sies, H. Perspectives in biochemistry and biophysics. Lycopene: a biologically important carotenoid for humans? **Arch. Biochem. Biophysics**, 336: 1-9, 1996.
26. Tavares, C.A.; Rodriguez-Amaya, D.B. Carotenoid composition of Brazilian tomatoes and tomato products. **Lebens Wissen Technol.**, 27: 219-224, 1994.
27. USDA-NCC. Carotenoid database for US foods 1998 [on line]. **USDA**, [www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/]. 21 abril 2003.

Recebido em 08/05/2003 ; Aprovado em 08/10/2003