

Aplicação de baixas doses de radiação ionizante no fruto brasileiro tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.)

Antonio Luís dos Santos LIMA¹, Keila dos Santos Cople LIMA², Ronoel Luiz de Oliveira GODOY³, Leandro Moreira ARAÚJO⁴, Sidney PACHECO⁵

RESUMO

O tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) é um fruto nativo da Amazônia, de ocorrência principal no estado do Pará, mas também encontrado nos estados do nordeste e do centro-oeste brasileiro. O tucumã é considerado como uma excelente fonte de carotenóides com maior concentração em β -caroteno, precursor da vitamina A, e além dos carotenóides, também é importante fonte de vitamina B2 (riboflavina). Por este motivo, o presente trabalho objetivou analisar os efeitos da irradiação gama sobre o valor nutricional do tucumã. Os frutos de tucumã foram irradiados com as doses de 0,5, 1,0 e 2,0 kGy num irradiador com fonte de césio 137. Foram determinados os teores de carotenóides totais por espectrofotometria. As análises de α e β -caroteno, tiamina, riboflavina foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Foi detectado que o β -caroteno representa 80% dos carotenóides totais e que com uma dose de 2 kGy ocorreram as maiores reduções de β -caroteno, cerca de 7,5% em relação ao controle. Os frutos também apresentaram altos teores de riboflavina de 0,183 a 0,222 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ e mantiveram a estabilidade após o processo de radiação gama, no entanto, os teores de tiamina foram baixos de 0,050 a 0,033 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$, e os frutos irradiados na dose de 2 kGy apresentaram reduções significativas de tiamina, cerca de 34% em relação ao controle.

PALAVRAS-CHAVE: Irradiação gama, Carotenóides, Tiamina, Riboflavina, CLAE.

Application of low doses of ionizing radiation in the Brazilian fruit tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.)

ABSTRACT

The tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) is a native fruit of Amazônia, occurring mainly in the state of Pará, but also found in the Brazilian northeast states and in the Brazilian central-western states. The tucumã is considered an excellent source of carotenoids with a very high concentration of β -carotene, which is a precursor of vitamin A. In addition to carotenoids it is an important source of vitamin B2 (riboflavin) in fruits. This study aimed to analyze the effects of gamma radiation on the nutritional value of tucumã. The fruits were irradiated at doses of 0.5, 1.0 and 2.0 kGy irradiator with a source of cesium 137. The carotenoids were determined by spectrophotometry. The analysis of α and β -carotene, thiamin, riboflavin were carried out by high performance liquid chromatography (HPLC). The β -carotene accounts for 80% of total carotenoids in tucumã, and with a dose of 2 kGy, it showed the highest reduction of β -carotene, about 7.5% in relation to the control. The tucumã fruit showed high levels of riboflavin from 0.183 to 0.222 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$, and maintained stability after the gamma radiation process. However, it had low levels of thiamine from 0.050 to 0.033 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$, and irradiated at a dose of 2 kGy showed significant reductions of thiamine, about 34% in relation to the control.

KEYWORDS: Gamma Irradiation, Carotenoids, Thiamin, Riboflavin, HPLC.

¹ Instituto Militar de Engenharia. santoslima@ime.eb.br

² Instituto Militar de Engenharia. keila@ime.eb.br

³ Embrapa Agroindústria de Alimentos. ronoel@ctaa.embrapa.br

⁴ Instituto Militar de Engenharia. leandro_moreira@yahoo.com.br

⁵ Embrapa Agroindústria de Alimentos. sidney@ctaa.embrapa.br

INTRODUÇÃO

O tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) é um fruto tropical nativo pouco consumido pela população brasileira, mas bem conhecido e apreciado em suas regiões de ocorrência. A população consome o tucumã *in natura*, na forma de sucos, sorvetes, tortas, sanduíches, farinhas e algumas vezes em preparações mais elaboradas, como lasanhas. O grande teor de β -caroteno torna o fruto uma excelente alternativa ao combate da hipovitaminose A (Brasil 2002; Lorenzi *et al.* 2006).

Os carotenóides compõem um dos grupos de pigmentos naturais mais extensamente encontrados na natureza, responsáveis pelas colorações, do amarelo ao vermelho, de flores, folhas, frutas, algumas raízes (cenoura), gema de ovo, lagosta e outros crustáceos, peixes e aves (Britton 1992; Lima *et al.* 2004). Além de serem corantes naturais dos alimentos, os carotenóides apresentam efeitos benéficos à saúde humana como atividade de provitamina A, aumento da resposta imune, redução do risco de doenças cardiovasculares e doenças degenerativas como câncer, degeneração macular e a catarata (Sentanin e Rodriguez-Amaya 2007).

O tucumazeiro é uma palmeira espinhosa, geralmente entouceirada com outros caules em número variável, de dois a seis caules. Atinge até 10 m de altura e com 10 a 20 cm de diâmetro, cobertos com espinhos pretos com cerca de 20 cm de comprimento. Cachos com cerca de 1 m e 150 frutos elipsóides verdes que adquirem cor amarelo alaranjada quando maduros. Da amêndoa se extrai óleo comestível com taxa de 30-50% de óleo branco (Lorenzi *et al.* 2006).

O aumento da vida útil do tucumã pode ser possível pela irradiação que constitui hoje uma das formas mais modernas, seguras e eficientes para a conservação de alimentos, pois reduz as perdas naturais causadas por processos fisiológicos de brotamento, maturação e senescência. O método também elimina ou reduz a proliferação de microrganismos, parasitas e pragas, sem causar prejuízo ao alimento ou ainda utilizar produtos químicos com potencial contaminante. O processo de irradiação acarreta alterações químicas mínimas nos alimentos, nenhuma das quais nocivas ou perigosas, motivo pelo qual a Organização Mundial de Saúde recomenda sua aplicação e uso (OMS 1995; OMS 1999; Diehl 2002).

Com este trabalho objetivou-se analisar os efeitos da irradiação gama nas doses de 0,5, 1,0 e 2,0 kGy, fonte de céσιο 137, na concentração de carotenóides totais, α e β -caroteno, tiamina e riboflavina no frutos do tucumã.

MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos do tucumã foram coletados de palmeiras em áreas de pastagens na cidade de Marabá, PA, no mês de fevereiro de 2008, no estádio de maturação pronto para consumo. Após a coleta, os frutos foram refrigerados (7-10

°C) e transportados para o Rio de Janeiro em contêineres isotérmicos, por um período de 20 a 24 horas. Os frutos foram retirados da embalagem de remessa no Laboratório de Preparo de Amostras do Instituto Militar de Engenharia, onde foram selecionados, classificados, pesados e sanitizados em água clorada na proporção 5-10 L de água por 1 kg de fruto, contendo 150 mg L⁻¹ de cloro. Foram acondicionados em embalagens flexíveis de polietileno (PE), adequadamente identificados e armazenados sob congelamento (-18 °C), durante 48 horas. Na véspera da realização das análises, os frutos acondicionados e armazenados sob congelamento foram transferidos para o refrigerador (7-10 °C) com a finalidade de ocorrer o descongelamento por um período de 12 a 16 horas.

Em seguida os frutos foram encaminhados para serem irradiados, com as doses de 0,5, 1,0 e 2,0 kGy, em um irradiador de pesquisa localizado no Centro Tecnológico de Exército – CTEx, Rio de Janeiro, sendo o tempo de exposição calculado considerando-se a atividade atual da fonte, a dose média desejada (Gy), o diâmetro ou altura máxima da amostra, densidade e geometria da amostra, a alta-atenuação e o fator de Build-up. O irradiador utilizado tem capacidade de prover simultaneidade a duas câmaras com volume total de 80 litros, uma taxa de dose máxima igual a 2 kGy h⁻¹ e com boa uniformidade, sendo a razão entre dose máxima e mínima inferior a 20%. O irradiador é do tipo cavidade com fonte de céσιο 137 autorecolhível, controlada por um sistema eletroeletrônico, com portas blindadas móveis (Lima *et al.* 2001).

Os carotenóides totais foram obtidos por espectrofotometria e os carotenos (α -caroteno e β -caroteno), tiamina e riboflavina por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE. Os frutos foram descascados manualmente com facas de aço inoxidável sanitizadas. A extração da polpa do tucumã também foi realizada manualmente. A amostra para análise foi oriunda da mistura e homogeneização da polpa de oito a 10 unidades de frutos.

Os carotenóides foram extraídos com acetona e em seguida sofreram partição para éter de petróleo, sendo concentrados, por meio da evaporação do solvente sob fluxo de nitrogênio, e diluídos em acetona 1 μ L (Lima *et al.* 2004; Magalhães *et al.* 2007). A fase móvel foi transferida para balão volumétrico (100 mL) através de funil com sulfato de sódio anidro e quantificados por espectrofotometria a 450 nm. A análise cromatográfica foi realizada num cromatógrafo HPLC Prominence LC20AT, (Shimadzu, Japão) utilizando coluna cromatográfica C30 3 μ m 4,6 x 250 mm, modelo YMC Carotenoid S-3, (Waters, Estados Unidos da América), sendo a fase móvel o gradiente de Metanol/Metil t-Butil Éter - 80:20 para 10:90 em 28 minutos, com fluxo 0,8 mL min⁻¹ e temperatura de 30 °C.

As análises das concentrações de tiamina e riboflavina foram realizadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizando-se o mesmo cromatógrafo, em diferentes condições cromatográficas como coluna C18 (4,6 x 150 mm e 5 µm), modelo apHera™ 58102AST (Supelco, Estados Unidos da América) detector de fluorescência em 368 nm – 440 nm e 10 min para o tempo de corrida da tiamina; detector de fluorescência em 468 nm – 520 nm e 6 min para o tempo de corrida da riboflavina, 20 µL de volume de injeção, 35 °C de temperatura do injetor, eluição isocrática para a tiamina (60% hexanossulfonato de sódio e 40% metanol) e riboflavina (50% água Milli Q e 50% metanol), vazão de fase móvel igual a 1,0 mL min⁻¹. A água Milli Q foi obtida no equipamento Milli Q Advantage (Millipore, Estados Unidos da América). Os tempos de retenção da tiamina e riboflavina foram de sete e três minutos, respectivamente.

Todas as amostras da polpa de tucumã, controle e irradiados nas diferentes doses, foram analisadas em triplicata para determinação de carotenóides totais, α e β-caroteno, tiamina e riboflavina.

Os resultados obtidos das determinações químicas do tucumã foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias dos tratamentos foram comparados pelo teste *t-Student* para um nível de significância de 5% (Zar 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de carotenóides totais, para amostras de tucumã irradiadas com as doses de 0,5, 1,0 e 2,0 kGy, estão apresentados na Tabela 1.

De acordo com Lima *et al.* (2009), os teores de carotenóides totais encontrados nos frutos de tucumã são comparáveis aos do buriti (*Mauritia flexuosa* L.) (26564 a 37646 µg 100 g⁻¹). Ambos os frutos possuem cerca de quatro vezes mais carotenóides que as cenouras, consideradas a fonte mais conhecida e aceita pelos consumidores (Lima *et al.* 2004). Os carotenóides totais dos tucumãs irradiados não apresentaram decréscimo significativo em relação ao controle segundo análise estatística com nível de confiança de 95%. Tal resultado pode ser atribuído ao efeito protetor do alto teor de óleos apresentado pelo fruto.

Na Figura 1 é apresentado o cromatograma típico do fruto tucumã, onde podem ser identificados e quantificados por CLAE os carotenóides. Em todos os cromatogramas, observa-se a presença de um pico majoritário, o qual representa o β-caroteno. O menor pico representa o α-caroteno.

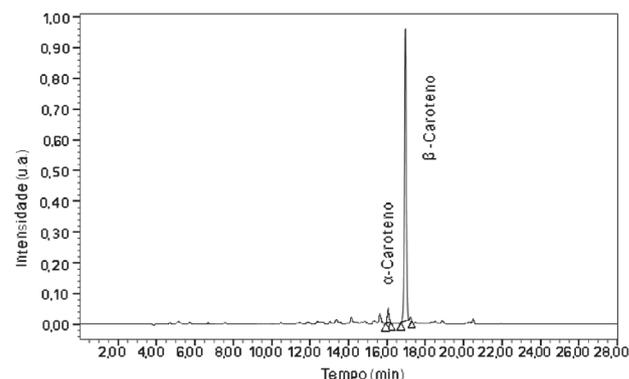


Figura 1 - Cromatograma típico dos carotenóides da polpa de tucumã (*Astrocarium vulgare* Mart.) irradiado com 1,0 kGy

A Figura 2 contém os espectros de absorção, região de UV-Visível de tucumã irradiado com 0,5 kGy, onde as regiões, as intensidades e proporções das bandas em 332, 445 e 473 nm caracterizam o α-caroteno, bem como em 451 e 478 nm o β-caroteno, auxiliando na identificação dos picos cromatográficos, bem como na separação dos isômeros cis e trans do β-caroteno (Kimura e Rodriguez-Amaya 2003).

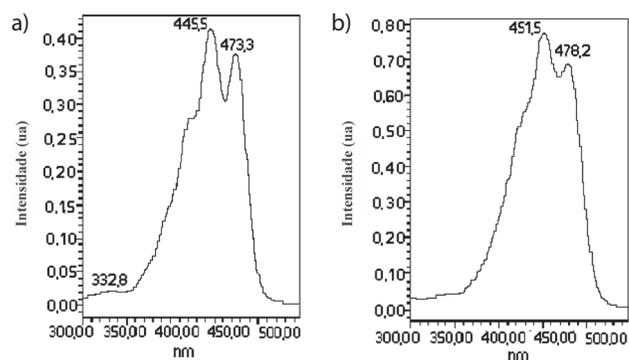


Figura 2 - Espectros de α-caroteno (a) e β-caroteno (b) de tucumã (*Astrocarium vulgare* Mart.) irradiado com 0,5 kGy.

Tabela 1 - Concentrações de carotenóides totais, α-caroteno, β-caroteno, tiamina e riboflavina em 100 g de polpa de tucumã (*Astrocarium vulgare* Mart.) submetido à radiação gama.

Doses	Carotenóides totais (µg 100 g ⁻¹)	α-Caroteno (µg 100 g ⁻¹)	β-Caroteno (µg 100 g ⁻¹)	Tiamina (µg 100 g ⁻¹)	Riboflavina (µg 100 g ⁻¹)
Controle (0,0 kGy)	40261 ± 1934,6	1790,4 ± 107,5	32608,7 ± 1504,7	0,050 ± 0,008	0,183 ± 0,034
0,5 kGy	39054 ± 1504,7	1855,3 ± 150,5	30661,5 ± 1375,7	0,036 ± 0,006	0,205 ± 0,030
1,0 kGy	36728 ± 1805,7	1613,6 ± 129,0	30568,0 ± 1160,8	0,045 ± 0,006	0,220 ± 0,025
2,0 kGy	37239 ± 1633,7	1720,6 ± 116,1	28594,0 ± 988,8 *	0,033 ± 0,004 *	0,222 ± 0,038

* há diferença significativa (p < 0,05), por análise, para o produto controle.

Os teores de α -caroteno e β -caroteno para as amostras controle e irradiadas encontram-se na Tabela 1. Na Tabela 2 encontram-se os valores correspondentes de α -caroteno e β -caroteno convertidos para retinol. O cálculo do retinol foi realizado levando em consideração que o Equivalente de Atividade de Retinol (RAE) corresponde a 1 μ g de retinol ou 12 μ g de β -caroteno ou 24 μ g de α -caroteno (Campos e Rosado 2005).

Tabela 2 - Valores de Equivalente de Atividade de Retinol (RAE) em 100g de polpa de tucumã (*Astrocarium vulgare* Mart.) submetido à radiação gama.

Doses	Equivalente de Atividade Retinol (μ g 100 g ⁻¹)
Controle	2792
0,5 kGy	2632,43
1,0 kGy	2614,33
2,0 kGy	2454,33

Através dos resultados do teste ANOVA com nível de significância de 95%, pode-se verificar que não houve redução nos níveis de α -caroteno nos frutos. Já para o β -caroteno, segundo o mesmo teste estatístico, houve redução da concentração na dose de 2,0 kGy em relação ao controle (Tukey Test para 95% NC). Lima *et al.* (2004), em estudos com cenouras irradiadas, também observaram a redução dos carotenóides majoritários com o aumento de dose de radiação e propuseram uma rota de degradação dos carotenóides através de oxidação e quebra das ligações químicas em α e β iononas, compostos conhecidos atualmente por químicos e aromistas como responsáveis pelo aroma em vegetais. A degradação dos carotenóides majoritários e a auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados nos alimentos podem ocorrer devido à oxidação direta ou por efeitos indiretos de radicais livres. Na oxidação ocorre o ataque do oxigênio singlete ¹O₂, oxigênio de alta energia, ao carbono adjacente à dupla ligação, do grupo α -metileno (CH₂), ou diretamente reage com a dupla ligação, resultando na formação de hidroperóxidos. Os radicais livres são moléculas que possuem vida muito curta e são altamente reativos, enquanto buscam um aceptor para seu elétron livre não-pareado. A energia das radiações, os metais, o oxigênio, a temperatura e a luz são conhecidos como catalisadores das reações de degradação dos carotenóides e dos ácidos graxos insaturados nos alimentos (Bobbio e Bobbio 1995; Coultate 2004; Uenojo *et al.* 2007).

Foram encontrados baixos teores de tiamina no fruto tucumã, resultado semelhante ao obtido por Franco (2007), mostrando que estes frutos não são fontes de tiamina. Na Figura 3 é apresentado o cromatograma típico da tiamina.

As concentrações de tiamina foram determinadas por CLAE e encontram-se na Tabela 1.

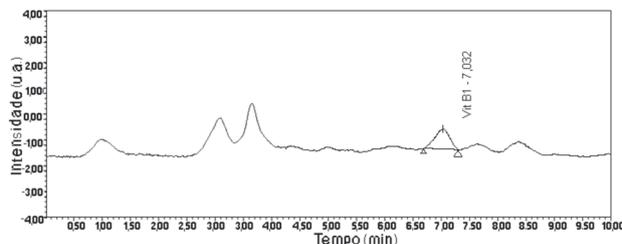


Figura 3 - Cromatograma típico da tiamina da polpa de tucumã (*Astrocarium vulgare* Mart.) irradiado com 1,0 kGy.

A tiamina pode ser degradada com o calor e na presença de agentes oxidantes ou ácidos. Com os resultados da análise estatística, 95% de nível de confiança, verificou-se que o processo de irradiação reduziu os teores de tiamina nos frutos irradiados. O Teste de Tukey comprovou que a redução de tiamina nos frutos foi mais significativa na dose de 2,0 kGy.

O tucumã contém um teor elevado de riboflavina para um alimento de origem vegetal. As principais fontes naturais de riboflavina são leite, fígado, rim, levedura, queijo, verduras, peixe e ovos. A vitamina B2 é de fácil absorção, e tal como outras vitaminas do complexo B, não é armazenada no organismo e deve ser reposta regularmente através de alimentos integrais ou suplementos. O Comitê de especialistas da Organização Mundial da Saúde e da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (OMS/FAO) fixou as necessidades nutricionais da riboflavina em 0,55 mg por 1.000 calorias para todos os grupos etários e condições fisiológicas (Franco 2007), sendo atendido com aproximadamente 250 g da polpa de tucumã. Na Tabela 1 encontram-se os resultados das concentrações médias de riboflavina nas amostras do tucumã controle e irradiado. Na Figura 4, é apresentado o cromatograma típico da riboflavina.

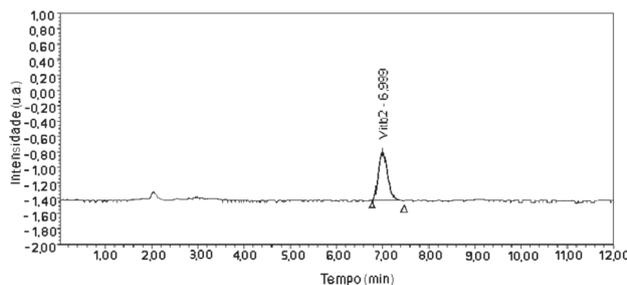


Figura 4 - Cromatograma típico da riboflavina da polpa de tucumã (*Astrocarium vulgare* Mart.) irradiado com 1,0 kGy.

Ao contrário da tiamina, a riboflavina não é destruída pelo calor, oxidação ou ácidos. A energia fornecida pela irradiação se mostrou insuficiente para promover variação significativa nos teores de riboflavina segundo o teste ANOVA com 95% NC.

CONCLUSÕES

Nos frutos de tucumã podem-se verificar altos níveis de carotenóides, sendo o β -caroteno majoritário, com 80% do total de carotenóides. O processo da radiação influenciou, significativamente, os teores de β -caroteno para a dose de 2,0 kGy, com redução de cerca de 7,5% em relação ao controle. Já a concentração de α -caroteno não sofreu reduções pelo processo de irradiação.

Os teores de riboflavina detectados nos frutos de tucumã foram considerados elevados para alimentos de origem vegetal. Não houve diferença significativa nos níveis de riboflavina entre a amostra controle e as irradiadas. Os frutos de tucumã podem ser considerados como uma boa fonte de riboflavina.

A redução de tiamina na polpa dos frutos foi mais significativa na dose de 2,0 kGy, cerca de 34% em relação ao controle. A dose de 1,0 kGy foi a mais indicada para o tratamento dos frutos.

A irradiação se mostrou um processo promissor para a conservação de frutos nativos. O tucumã é uma boa fonte de riboflavina, carotenóides totais e de β -caroteno, podendo ser utilizado no combate as hipovitaminoses, carências nutricionais do Brasil.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Embrapa Agroindústria de Alimentos, ao Centro Tecnológico do Exército, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação Carlos Chagas de Amparo a Pesquisa no Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Bobbio, P.A.; Bobbio, F.O. 1995. *Chemistry of Food Processing*. Second Edition, Varela Ltda, São Paulo, Brazil. 151pp. (in Portuguese).
- Brazil, Ministry of Health. 2002. *Brazilian Regional Foods. Northern Region: Fruit*. Brasília, Brasil. 140 pp. (in Portuguese).
- Britton, G. 1992. Carotenoids, p. 141-148. In: Hendry, G.F. (Eds). *Natural foods colorants*. Blackie, New York, USA.
- Campos, F.M.; Rosado, G.P. 2005. New factors for conversion of provitamin A. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25(4): 571-578 (in Portuguese, with abstract in English).
- Coultate, T.P. 2004. *Food. The Chemistry of its Components*. Third Edition, Artmed Editora S.A, Porto Alegre, Brasil. 368 pp. (in Portuguese).
- Diehl, J.F. 2002. Food Irradiation-Past, Present and Future. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(1): 211-215.
- Franco, G. 2007. *Table of Chemical Composition of Foods*. Revised and updated. Nona Edição, Atheneu, Rio de Janeiro, Brazil. 307 pp. (in Portuguese).
- Kimura, M.; Rodriguez-Amaya, D.B. 2003. Establishment of the Chromatographic Conditions for Analysis of Carotenoids in Foods by HPLC: a Science or an Art. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 37(2): 74-81. (in Portuguese, with abstract in English).
- Lima, K.S.C.; Grossi, J.L.S.; Lima, A.L.S.; Alves, P.F.M.P.; Coneglian, R.C.C.; Godoy, R.L.O.; Sabaa-Srur, A.U. 2001. Effects of Ionizing Radiation in Postharvest Quality of Carrots (*Daucus carota* L.) cv. Nantes. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 21(2): 202-208. (in Portuguese, with abstract in English).
- Lima, K.S.C.; Lima, A.L.S.; Freitas, L.C.; Della-Modesta, R.C.; Godoy, R.L. 2004. The Effect of Low Dose Irradiation in Major Carotenoids in Carrots Ready to Eat. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 24(2): 183-193 (in Portuguese, with abstract in English).
- Lima, A.L.S.; Lima, K.S.C.; Coelho, M.J.; Silva, J.M.; Godoy, R.L.O.; Pacheco, S. 2009. Evaluation of gamma irradiation effects on carotenoids, ascorbic acid and sugar contents of buriti fruit (*Mauritia flexuosa* L.). *Acta Amazonica*, 39(3): 649-654 (in Portuguese, with abstract in English).
- Lorenzi, H.; Bacher, L.B.; Lacerda, M.T.C.; Sartori, S.F. 2006. *Brazilian Fruit and Exotic Cultivated*. Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda, São Paulo, Brazil. 640 pp. (in Portuguese).
- Magalhães, L.A.M.; Lima, M.P.; Marinho, H.A.; Ferreira, A.G. 2007. Identification of bergenin and carotenoids in the uchi (*Endopleura uchi*, Humiriaceae) fruit. *Acta Amazonica*, 37(3): 447-450 (in Portuguese, with abstract in English).
- Organização Mundial de Saúde. 1995. *Inocuidade e idoneidade nutricional de los alimentos irradiados*. World Health Organization, Genebra. 172 pp.
- Organização Mundial de Saúde. 1999. *High-dose irradiation: wholesomeness of food irradiated with doses above 10kGy*. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Study Group, technical report series n. 890. World Health Organization, Genebra.
- Sentanin, M.A.; Rodriguez-Amaya, D.B. 2007. Carotenoid levels in papaya and peach determined by high performance liquid chromatography. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27(1): 13-19 (in Portuguese, with abstract in English).
- Uenojo, M.; Maróstica Júnior, M.R.; Pastore, G.M. 2007. Carotenoids: properties, applications and biotransformation in flavor compounds. *Química Nova*, 30 (3): 616-622 (in Portuguese, with abstract in English).
- Zar, J.H. 1996. *Biostatistical Analysis*. Third Edition, Prentice Hall, New Jersey, USA.

Recebido em 29/01/2010

Aceito em 04/12/2010