



Lisboa, Junho de 2003

# Novas Perspectivas sobre Conservação, Processamento e Qualidade de Alimentos

Actas do 6º Encontro de Química de Alimentos - Volume II



**IPIMAR**  
Instituto de Investigação das Pescas e do Mar



**Sociedade Portuguesa de Química**

**INIAP** 

Instituto Nacional de Investigação  
Agrária e das Pescas

## Comissão Organizadora

---

Narcisa Maria Bandarra (Presidente)	IPIMAR (Lisboa)
António Curvelo Garcia	EVN (Torres Vedras)
António Rangel	ESBUCP (Porto)
Graça Miguel	UAL (Faro)
Irene Silveira	FFUC (Coimbra)
Irineu Batista	IPIMAR (Lisboa)
Ivonne Delgadillo	UA (Aveiro)
Jorge Justino	ESAS (Santarém)
José Empis	IST (Lisboa)
Luísa Beirão da Costa	ISA (Lisboa)
Maria João Marcelo Curto	INETI (Lisboa)
Rogério Mendes	IPIMAR (Lisboa)

## Comissão Científica

---

Maria Leonor Nunes (Presidente)	IPIMAR (Lisboa)
António Curvelo Garcia	EVN (Torres Vedras)
Beatriz Oliveira	FFUP (Porto)
Carlos Santos	INETI (Lisboa)
Conceição Martins	UTAD (Vila Real)
Graça Miguel	UAL (Faro)
Irene Silveira	FFUC (Coimbra)
Ivonne Delgadillo	UA (Aveiro)
Jorge Justino	ESAS (Santarém)
José António Teixeira	UMinho (Braga)
José Empis	IST (Lisboa)
Luísa Beirão da Costa	ISA (Lisboa)
Margarida Oliveira	IBET (Lisboa)
Maria de Lurdes Enes Dapkevicius	UAçores (Angra do Heroísmo)
Maria João Marcelo Curto	INETI (Lisboa)
Xavier Malcata	ESBUCP (Porto)

## Ficha Técnica

---

Livro de Actas do 6º Encontro de Química de Alimentos – Vol. II

**Editores:** Maria Leonor Nunes  
Narcisa Maria Bandarra

**ISBN (IPIMAR):** 972-9372-29-2

**ISBN (SPQ):** 972-96065-9-5

**Coordenação e Revisão:** Carla Pestana, Carla Pires e Margarida Monteiro

**Design:** Luís Catalan, Helena Silva, Rogério Mendes, Miguel Cabral e André Oliveira

**Composição Gráfica:** Interlink Comunicação, Lda.

**Impressão:** Vento - Artes Gráficas, Lda

**Depósito Legal:** 197074

**Tiragem:** 500 exemplares

---

Esta publicação reúne as comunicações apresentadas no 6º Encontro de Química de Alimentos, sob a forma de Comunicações orais e em Painel.

A aceitação das comunicações foi feita com base nos resumos apresentados; o texto integral apresentado neste Livro de Actas é da inteira responsabilidade dos respectivos autores.

P097

## ANÁLISE E IDENTIFICAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DO MIRTILO DA MADEIRA (*Vaccinium padifolium*) E DO MIRTILO DOS AÇORES (*Vaccinium cillyndraceum*)

Cabrita, L.<sup>1,2</sup> e Chaves das Neves, H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UBIA, Unidade de Biotecnologia Ambiental, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Univ. Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal.

<sup>2</sup> Biocolour, Lda., Madan Parque - campus FCT/UNL, 2829-516 Caparica, Portugal. luis.cabrita@biocolour.com

---

### RESUMO

Analisaram-se as antocianinas dos mirtilos da Madeira e dos Açores. Os pigmentos foram isolados por cromatografia líquida preparativa bi-dimensional (exclusão molecular vs fase reversa), e identificados por RMN (1H, CAPT, COSY, HSQC, HMBC). Em *V. padifolium* isolou-se e identificou-se a malvidina 3-rhamnósido, um pigmento muito raro, elevando para 26 o total de antocianinas já descritas nesta espécie (3 tri-glicósidos, 6 di-glicósidos e 17 monoglucósidos), das quais 5 são pigmentos novos. Há ainda alguns pigmentos que não puderam ser identificados, ou porque foram isolados em baixíssima quantidade, ou porque se degradaram. Com base em dados cromatográficos e espectroscópicos, conclui-se que os frutos de *V. cillyndraceum* apresentam as mesmas antocianinas que *V. padifolium* mas ainda ficou um pigmento por identificar, que se degradou.

Esta metodologia parece ser adequada para analisar misturas de antocianinas de matrizes alimentares complexas. Os mirtilos da Madeira e dos Açores apresentam uma composição em antocianinas muito rica e variada em relação ao mirtilo comum, pelo que podem ser considerados uma boa fonte alimentar de antocianinas e antioxidantes naturais.

### 1. INTRODUÇÃO

Os mirtilo da Madeira e dos Açores são espécies endémicas que fazem parte da Flora Macaronésica. Os seus frutos são consumidos em fresco, usados para a produção de compotas, e na etnofarmacologia local (Vieira, 1992; Rivera e Obón, 1995). Já foi publicada a identificação de 25 antocianinas em *V. padifolium*

---

(Cabrita e Andersen, 1999; Cabrita, Frøystein e Andersen, 2000). Este estudo tem por objectivo acrescentar mais um pigmento à lista de pigmentos anteriormente descrita, a malvidina -3-rhamnósido, e apresentar a composição em antocianinas do mirtilo dos Açores (*V. cillyndraceum*).

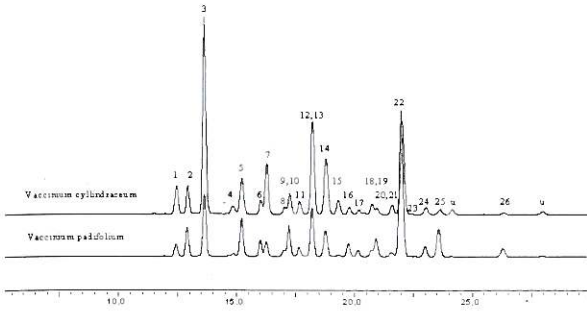
## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

100 g de frutos maduros de mirtilo da Madeira e de mirtilo dos Açores (Faial) foram extraídos com 100 mL de MeOH acidificado com 1% de TFA, no frigorífico a 4°C. Os extractos foram filtrados, concentrados sob vácuo, particionados contra hexano e acetato de etilo. Os extractos foram então adsorvidos numa coluna de Amberlite XAD-7, lavados com água e eluídos com MeOH 0,1% TFA. Os extractos purificados foram então fracionados numa coluna de Sephadex LH-20 (1000 x 50 mm), usando como fase móvel um gradiente de 20 a 60 % de MeOH-H<sub>2</sub>O (acidificada com 0,1% TFA). As fracções foram recolhidas, analisadas numa coluna analítica de fase reversa por HPLC-DAD, e purificadas numa coluna semi-preparativa de fase reversa. As separações analíticas e semi-preparativas em HPLC-DAD (Dionex) foram executadas em colunas de fase reversa Luna C18(2), 3 $\mu$ , 150 x 4,6 mm e Luna C18(2), 5 $\mu$ , 250 x 10 mm, respectivamente. A fase móvel consistiu nos solventes A (Água: Ácido Fórmico, 9:1) e B (Água: Ácido Fórmico:Metanol, 4:1:5), com um gradiente linear de 10 a 100% B em 30 min, e um fluxo de 0,6 mL/min e 5,0 mL/min, respectivamente.

As experiências de RMN foram conduzidas num instrumento Bruker 400 AMX equipado com uma sonda de detecção inversa de 5 mm. Usou-se o sinal do deuteriometil <sup>13</sup>C e o sinal residual de <sup>1</sup>H do solvente (CD<sub>3</sub>OD-CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D; 95:5 v/v) como referências secundárias ( $\delta$  49.0 e 3.4 em relação ao TMS, respectivamente).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

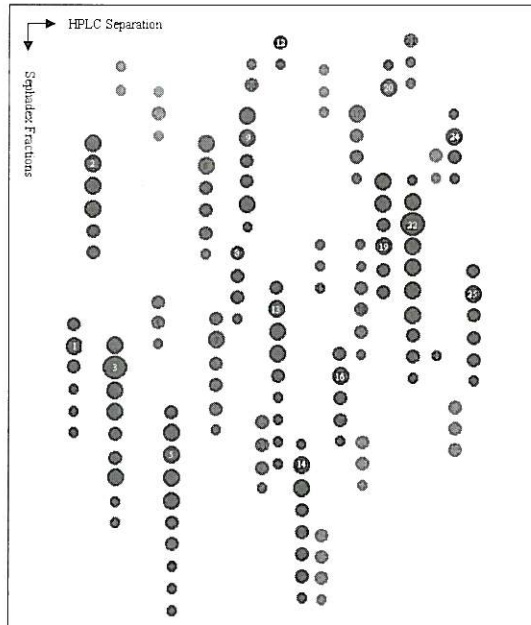
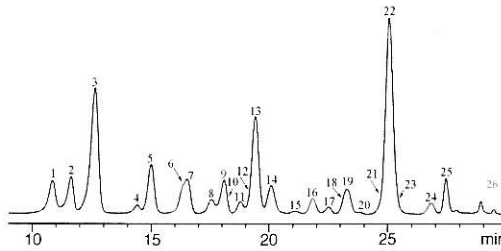
Isolaram-se 26 pigmentos dos mirtilos da Madeira e dos Açores. A análise dos cromatogramas de HPLC-DAD (detecção a 520 $\pm$ 20 nm) mostra que os perfis antocianínicos das espécies Macaronésicas são muito semelhantes entre si.



- Identificação dos picos:
- |             |              |
|-------------|--------------|
| 1 dp 3-gal  | 14 dp 3-rham |
| 2 dp 3-samb | 15 pn 3-gal  |
| 3 dp 3-glc  | 16 pt 3-ara  |
| 4 cy 3-gal  | 17 pn 3-samb |
| 5 dp 3-ara  | 18 pn 3-glc  |
| 6 cy 3-samb | 19 mv 3-gal  |
| 7 cy 3-glc  | 20 mv 3-samb |
| 8 pt 3-gal  | 21 pn 3-tri  |
| 9 pt 3-samb | 22 mv 3-glc  |
| 10 cy 3-tri | 23 pn 3-ara  |
| 11 cy 3-ara | 24 mv 3-rut  |
| 12 pt 3-tri | 25 mv 3-ara  |
| 13 pt 3-glc | 26 mv 3-rham |

**Legenda:**

dp delphinidina, cy cianidina, pt petunidina, pn peonidina, mv malvidina  
 glc glucose, gal galactose, ara arabinose, samb sambubiose, rut rutinose, tri triglicósido



#### 4. CONCLUSÃO

A composição em antocianinas dos mirtilos da Madeira e dos Açores é muito complexa e semelhante, mas pode ser distinguida por HPLC. Além das 25 antocianinas anteriormente analisadas, identificou-se mais um monoglucósido, a malvidina 3-rhamnósido. É um pigmento muito raro, apenas descrito em *Anagallis arvensis*.

Com base na análise da representação bidimensional da separação, pode-se verificar que existem pelo menos mais três pigmentos (identificados a cinzento), possivelmente correspondentes aos rhamnósidos de cianidina, petunidina e peonidina.

#### 5. REFERÊNCIAS

- CABRITA, L.; ANDERSEN, Ø.M., 1999. Anthocyanins in blue berries of *Vaccinium padifolium*. *Phytochemistry* **52**:1693-1696.
- CABRITA, L.; FRØYSTEIN, N.Å., ANDERSEN, Ø.M., 2000. Anthocyanin trisaccharides in blue berries of *Vaccinium padifolium*. *Food Chemistry* **69**: 33-36.
- RIVEIRA, D., OBÓN, C., 1995. The ethnopharmacology of Madeira and Porto Santo Islands, a review. *Journal of Ethnopharmacology* **46**: 73-93.
- VIEIRA, R., 1992. Flora da Madeira: o Interesse das Plantas Endémicas Macaronésicas. Serviço Nacional de Parques, Reservas e Conservação da Natureza (SNPRCN), Lisboa.

#### AGRADECIMENTOS

LC agradece à Fundação para a Ciência e Tecnologia, Portugal, pela bolsa PRAXIS XXI BPD/1639/2000. Agradecimentos ao Sr. Victor Sérgio (Univ. Madeira) e à Eng<sup>a</sup> Sónia Bettencourt pelas amostras de mirtilos da Madeira e dos Açores, respectivamente. Agradece-se também à Eng<sup>a</sup>. Benvinda Jesus e Dulce Lopes pelo apoio técnico.