

COMPOSTOS FENÓLICOS NO ARROZ PARBOILIZADO E SUA CORRELAÇÃO COM A CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

Fabiana Kawassaki¹, Isabel Louro Massaretto², Angela Sueko Mikaro³, Natascha de Sousa Galvão⁴, José Alberto Noldin⁵, Ursula Maria Lanfer Marquez⁶, Juliana Vieira Raimondi⁷

Palavras-chave: arroz integral, parboilização, compostos fenólicos, atividade antioxidante, correlação

INTRODUÇÃO

O arroz integral (*Oryza sativa* L.) é um grão completo. Além do endosperma, constituído basicamente de amido, possui o embrião e o farelo, ricos em nutrientes e compostos bioativos. Dentre estes, os compostos fenólicos contribuem significativamente com a capacidade antioxidante, característica que vem sendo valorizada nos alimentos devido aos seus benefícios à saúde (LIU, 2004; CHUN et al., 2005).

Os compostos fenólicos do arroz pertencem principalmente à classe dos ácidos fenólicos e dos flavonóides e podem encontrar-se na forma livre, conjugada ou ligada a componentes da parede celular. Devido à grande variedade de estruturas químicas, os compostos fenólicos são classificados em solúveis e insolúveis; os solúveis (livres e conjugados) estão compartimentalizados nos vacúolos celulares, enquanto que os insolúveis são geralmente encontrados associados covalentemente a estruturas da parede celular. No arroz, os fenólicos solúveis representam ao redor de 60% dos fenólicos totais e, devido à elevada participação dos fenólicos insolúveis, discute-se na literatura a sua liberação pela ação da microflora intestinal e a sua importância biológica (KARAKAYA, 2004; NACZK e SHAHIDI, 2004).

Processos tecnológicos, em especial os tratamentos térmicos, como a parboilização podem alterar a disponibilidade destes fenólicos e, conseqüentemente, afetar sua atividade antioxidante. Porém, a literatura é escassa. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da parboilização nos teores de compostos fenólicos (solúveis e insolúveis) e na atividade antioxidante, bem como avaliar a sua correlação.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisadas 27 amostras de arroz integral e parboilizado integral fornecidas pela Epagri/Estação Experimental de Itajaí, SC, pertencentes a três cultivares (SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka, Epagri 109) produzidas em três localidades do Estado de Santa Catarina por diferentes produtores em sistema irrigado, na safra de 2008/09. Cada amostra foi subdividida, sendo uma parboilizada e a outra beneficiada como arroz integral.

A parboilização e o beneficiamento das amostras foram realizados em escala laboratorial na Epagri/Estação Experimental de Itajaí nas seguintes condições: os grãos, na proporção água:arroz de 1:1,5 (p/v) com casca foram imersos em banho-maria à 65°C por 6 horas para o encharcamento. Após a drenagem, foram autoclavados à 110°C durante 7 minutos a uma pressão de 0,5 kgf.cm⁻², etapa na qual ocorreu a gelatinização do amido. Em seguida, o arroz foi seco em estufa ventilada a 95°C por 24 horas até atingir teor de umidade ao redor de 13%. Após a secagem, os grãos foram descascados em engenho de provas da marca SUZUKI, embalados e identificados para envio ao laboratório de Análise

¹ Nutricionista, Mestranda em Ciência dos Alimentos, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Depto. de Alimentos e Nutrição Experimental, Av. Prof. Lineu Prestes, nº 580, Bl.14, São Paulo – SP, 05508-900, fmayumi@usp.br;

² Farmacêutica, Doutoranda em Ciência dos Alimentos, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, isamassaretto@usp.br;

³ Tecnóloga em Alimentos, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, sueko_mikaro@hotmail.com;

⁴ Graduanda em Farmácia, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, nsgalvao@hotmail.com;

⁵ Engenheiro Agrônomo, Ph.D., Epagri, Estação Experimental de Itajaí, Itajaí – SC, noldin@epagri.sc.gov.br;

⁶ Farmacêutica, Profa. Dra., Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, lanferum@usp.br;

⁷ Bióloga, Doutoranda em Recursos Genéticos Vegetais, CCA/Universidade Federal de Santa Catarina, jovicvieira@terra.com.br

de Alimentos do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas/USP.

As amostras de arroz integral foram moídas (<0,177mm) imediatamente antes das análises e as amostras de arroz parboilizado integral foram acondicionadas em recipientes herméticos e armazenadas em câmara fria à 4°C por no máximo até três dias após a moagem. A umidade determinada em estufa (AOAC, 1995).

Os compostos fenólicos livres e conjugados (solúveis) foram extraídos com EtOH 80% e a fração ligada (insolúvel) foi tratada em meio alcalino e extraída com acetato de etila, seguindo a metodologia descrita em trabalho anterior (MIRA et al., 2008, 2009). Os compostos fenólicos foram quantificados tanto na fração solúvel, como na insolúvel, pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, adaptado de Singleton et al. (1999). Todas as extrações foram realizadas em triplicata genuína.

A atividade antioxidante foi medida em ambas as frações pelos métodos de sequestro do radical estável 1,1-difenil-2-picril-hidrazil (DPPH'), adaptado a partir de Bondet et al. (1997) e Molyneux (2004) e pelo método de ORAC (*Oxygen radical absorbance capacity*), descrito por Ou et al. (2001) e Huang et al. (2002, 2005).

Utilizou-se o teste *t*-Student para amostras dependentes para avaliar o efeito da parboilização sobre os teores de fenólicos e a atividade antioxidante. O coeficiente de correlação entre os teores de compostos fenólicos solúveis e insolúveis e a atividade antioxidante foi determinado pelo teste de Pearson. Na ausência de homogeneidade de variância nos dados, foram aplicados testes não-paramétricos, adotando-se nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de compostos fenólicos solúveis nas 27 amostras de arroz integral variaram entre 428 e 788 mg eq. ácido ferúlico (AF)/kg arroz (base seca), com valor médio de 632 ± 98 mg eq. AF/kg (Figura 1). Na fração insolúvel, a variação foi de 301 a 685 mg eq. AF/kg e valor médio de 520 ± 102 mg eq. AF/kg. A proporção entre solúveis:insolúveis foi em média, de 55:45 confirmando dados anteriores e indicando que os compostos fenólicos insolúveis representam uma parte importante da totalidade. Frequentemente, os teores de compostos fenólicos totais em grãos de cereais são subestimados, uma vez que a fração insolúvel não é analisada.

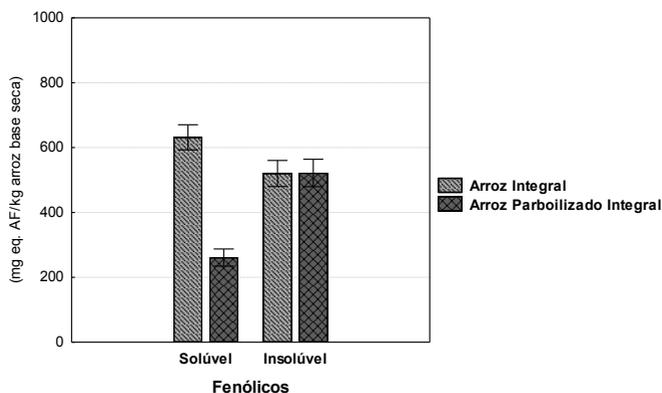


Figura 1. Teores médios de compostos fenólicos nas frações, solúvel e insolúvel, antes e após a parboilização do arroz (n=27). As barras de variação indicam o desvio padrão.

Não foi observada diferença nos teores de fenólicos em relação às cultivares e nem em relação à região de plantio, de modo que todas as amostras foram consideradas replicatas. Estes teores são da mesma ordem de grandeza aos descritos em estudos anteriores realizados em nosso laboratório com 34 amostras de arroz integral da subespécie *indica* provenientes dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Naqueles estudos os teores de fenólicos solúveis + insolúveis variaram de 749 a 1349 mg eq. de AF/kg de arroz numa proporção de 60:40 (MIRA *et al.*, 2008 e 2009).

A parboilização causou uma perda de 59% dos fenólicos da fração solúvel, possivelmente devido à sua maior suscetibilidade a reações de degradação ou complexação durante o tratamento térmico. A fração insolúvel, apesar da variação entre as amostras não foi afetada significativamente, de modo que a fração insolúvel passou a ser majoritária.

A atividade antioxidante nos extratos de fenólicos solúveis e insolúveis de arroz integral avaliada pelo método de DPPH apresentou, em média, $0,92 \pm 0,2$ e $0,47 \pm 0,1$ mmol eq. trolox/kg arroz, respectivamente. A parboilização afetou principalmente a fração solúvel tendo ocorrido uma redução de, em média, 49% da sua atividade antioxidante. Já a fração insolúvel foi pouco afetada (Figura 2).

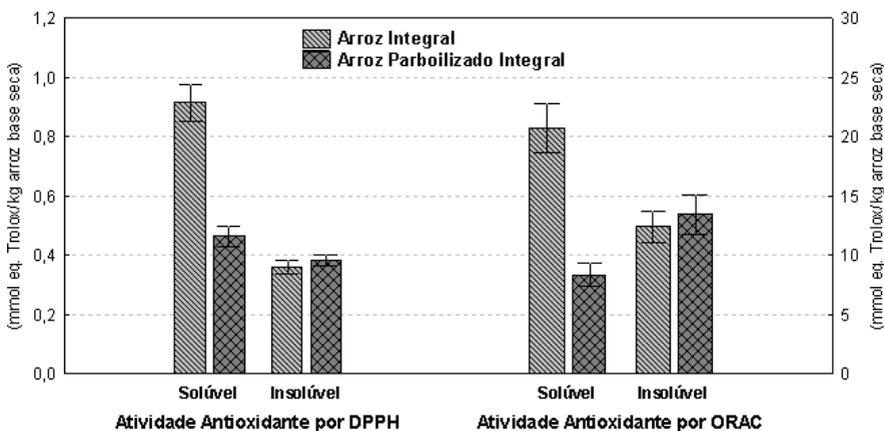


Figura 2. Atividade antioxidante nas frações solúvel e insolúvel, antes e após a parboilização do arroz medida pelos métodos de DPPH e ORAC. Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; n=27.

A atividade antioxidante nos extratos de fenólicos solúveis e insolúveis de arroz integral avaliada pelo método ORAC foi de, em média, 21 ± 5 e 12 ± 3 mmol eq. trolox/kg arroz, respectivamente. A parboilização causou perda de 59% da atividade antioxidante da fração solúvel, enquanto na fração insolúvel não houve alteração significativa (figura 2).

Apesar dos valores absolutos entre os métodos DPPH e ORAC diferirem em mais de 20 vezes, a % de perda da atividade antioxidante na fração solúvel foi similar.

Os extratos de arroz parboilizado integral foram considerados como sendo diluições dos extratos de arroz integral para a aplicação do teste de correlação, uma vez que a parboilização resultou em perda tanto nos teores de compostos fenólicos quanto na atividade antioxidante do arroz.

A correlação entre os teores de fenólicos solúveis e a atividade antioxidante pelo método de DPPH e ORAC foi alta ($r=0,86$; $p<0,001$ e $r=0,83$; $p<0,001$ e, respectivamente) tanto no arroz integral como no arroz parboilizado integral, de modo que quanto maior os teores de fenólicos solúveis, maior a atividade antioxidante.

A correlação da atividade antioxidante com os fenólicos insolúveis foi média ($r=0,55$; $p<0,01$) quando associado ao método de DPPH e fraca ($r=0,37$; $p<0,01$), quando a atividade antioxidante foi medida pelo método ORAC.

CONCLUSÃO

A parboilização reduz os teores de compostos fenólicos e a atividade antioxidante medida pelos métodos de DPPH e ORAC, sendo a fração solúvel a mais afetada pelo processo. Hipotetiza-se que parte desta fração seja degradada em função do tratamento térmico. Os compostos fenólicos insolúveis correspondem a aproximadamente 45% dos fenólicos totais e a parboilização do arroz praticamente não afeta, nem os teores e nem a atividade antioxidante desta fração. No arroz não parboilizado a atividade antioxidante se deve majoritariamente aos fenólicos solúveis, enquanto no arroz parboilizado, as frações, solúvel como insolúvel, contribuem quase equitativamente com a capacidade antioxidante.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio financeiro (Edital Universal processo n. 471271/2008-0), à Epagri/Estação Experimental de Itajaí, pelo envio das amostras e à CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC. **Official methods of analysis of AOAC**, 16th ed., Arlington, VA: AOAC International, 1995.
- BONDET, V.; BRAND-WILLIAMS, W.; BERSET, C. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH* free radical method. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie (LWT)**, v.30, p.609-615, 1997.
- CHUN, O.K.; KIM, D.O.; SMITH, N.; SCHROEDER, D.; HAN, J.T.; LEE, C.Y. Daily consumption of phenolics and total antioxidant capacity from fruit and vegetables in the American diet. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.85, p.1715-1724, 2005.
- HUANG, D.; OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; FLANAGAN, J.; PRIOR, R. High-throughput assay of oxygen radical absorbance capacity (ORAC) using a multichannel liquid handling system coupled with microplate fluorescence reader in 96-well format. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.4437-4444, 2002.
- HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.6, p.1841-1856, 2005.
- KARAKAYA, S. Bioavailability of phenolic compounds. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.44, p.453-464, 2004.
- LIU, R.H. Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: mechanism of action. **The Journal of Nutrition**, v.134, p.3479S-3485S, 2004.
- MIRA, N.V.M.; BARROS, R.M.C.; SCHIOCCHET, M.A.; NOLDIN, J.A.; LAFER-MARQUEZ, U.M. Extração, análise e distribuição dos ácidos fenólicos em genótipos pigmentados e não pigmentados de arroz (*Oryza sativa* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.4, p.995-1003, 2008.
- MIRA, N.V.M.; MASSARETTO, I.L.; PASCUAL, C.S.C.I.; LANFER-MARQUEZ, U.M. Comparative study of phenolic compounds in different Brazilian rice (*Oryza sativa* L.) genotypes. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.22, p.405-409, 2009.
- MOLYNEUX, P. The use of the stable free radical diphenylpicryl-hydrazil (DPPH) for estimating antioxidant activity. **Journal of Science and Technology**, v.26, n.2, p.211-219, 2004.
- NACZK, M.; SAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v.1054, p.95-111, 2004.
- OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p.4619-4626, 2001.
- SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMMELA-RAVENSON, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods of Enzymology**, v.299, p.152-178, 1999.