

# ESTUDO COMPARATIVO DE MACRONUTRIENTES, COMPOSTOS BIOATIVOS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE ARROZ-PRETO, VERMELHO E SELVAGEM

Isabel Louro Massaretto<sup>1</sup>; Rosa Maria Cerdeira Barros<sup>2</sup>; Fabiano Cleber Bertoldi<sup>3</sup>; José Alberto Noldin<sup>4</sup>; Ursula Maria Lanfer Marquez<sup>5</sup>

Palavras-chave: arroz pigmentado, composição química, compostos fenólicos, cozimento.

## INTRODUÇÃO

Os tipos pigmentados de arroz, embora sejam consumidos por nichos específicos de mercado, vêm ganhando espaço nas prateleiras dos mercados e na mesa do consumidor. Algumas pesquisas colaboram para a divulgação de propriedades nutricionais diferenciadas destes tipos de arroz em relação ao arroz integral não pigmentado, como o alto teor de proteínas e fibras. Além disso, a coloração do pericarpo dos grãos está vinculada ao acúmulo de compostos fenólicos, tais como antocianinas e proantocianidinas, ausentes nas variedades não pigmentadas. O arroz-preto e o arroz-vermelho possuem uma notável atividade antioxidante que tem sido relacionada a efeitos benéficos à saúde. O arroz-selvagem é frequentemente considerado um tipo de arroz-preto pelo consumidor, mas pertence ao gênero *Zizania* e tem composição nutricional e propriedades sensoriais muito diferentes do arroz-preto. São escassos os estudos comparativos de composição química incluindo os compostos bioativos de arroz-preto, vermelho e selvagem, sobretudo de genótipos produzidos ou comercializados no Brasil. E ainda, são praticamente desconhecidos os efeitos do cozimento do arroz sobre os teores desses fitoquímicos e atividade antioxidante desses grãos. O objetivo deste trabalho foi avaliar as diferenças de composição de macronutrientes, compostos fenólicos e atividade antioxidante do arroz-preto, vermelho e selvagem, antes e após o cozimento.

## MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo foi comparada a composição química de 16 amostras de arroz-preto, nove de arroz-vermelho e seis de arroz-selvagem, todos na forma integral. Algumas amostras de arroz-preto e vermelho foram desenvolvidas e fornecidas pela Epagri e outras adquiridas no comércio da cidade de São Paulo no período de 2009 a 2011. As amostras de arroz-selvagem foram originárias do Canadá no mesmo período. Os grãos crus foram triturados e analisados por métodos oficiais quanto aos teores de resíduo mineral, proteínas, lipídeos e fibra alimentar (AOAC, 1995). Os ácidos graxos foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa a partir dos seus ésteres metílicos correspondentes. O cozimento do arroz foi realizado em biqueira em tempo suficiente para atingir a textura adequada. O arroz cozido foi liofilizado e armazenado em frasco hermético em refrigerador até o momento das análises. As amostras cruas e cozidas foram submetidas à extração em solução metanólica para a determinação dos teores de compostos fenólicos totais (SINGLETON et al., 1999), flavonóides e proantocianidinas (XU & CHANG, 2007) bem como para a avaliação da

<sup>1</sup>Doutoranda em Ciência dos Alimentos, Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, nº 580, Bl.14, São Paulo – SP, 05508-900, isamassaretto@usp.br;

<sup>2</sup>Mestre em Ciência dos Alimentos, Faculdades de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo;

<sup>3</sup>Doutor em Ciência dos Alimentos, Estação Experimental de Itajaí – Epagri;

<sup>4</sup>Ph.D. em Agronomia, Estação Experimental de Itajaí – Epagri; Bolsista do CNPq;

<sup>5</sup>Profa. Dra em Ciência dos Alimentos, Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

atividade antioxidante utilizando os métodos ORAC e DPPH. As antocianinas monoméricas totais do arroz cru e cozido foram extraídas em solução etanólica acidificada e quantificadas por método espectrofotométrico (ABDEL-AAL & HUCL, 1999).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O grão de arroz-selvagem, que tem o dobro do comprimento dos grãos de arroz do gênero *Oryza*, se diferenciou por apresentar alto teor de proteína e baixo teor lipídico (Tabela 1).

A análise estatística dos teores de nutrientes revelou que as 16 amostras de arroz-preto poderiam ser agrupadas de acordo o formato dos grãos. Dentre elas, 11 eram de grãos muito longos e finos com relação comprimento/largura (C/L) de 3,65 e apresentavam teores maiores de proteínas, lipídeos e minerais do que as cinco amostras de arroz-preto de grãos com C/L=2,24, considerados médios. Os grãos de arroz-vermelho com C/L intermediária (3,38) tiveram teor de nutrientes estatisticamente iguais aos do arroz-preto de grãos médios. Os teores de nutrientes mais elevados em grãos muito longos e finos podem ser explicados pela maior área superficial destes grãos que resulta em maior quantidade de farelo. Assim, esses genótipos podem representar um novo subtipo de grãos longos.

**Tabela 1.** Teores médios de proteína, lipídeos e resíduo mineral em arroz-preto, vermelho e selvagem.

Amostras	Proteína (Nx5,75)	Lipídeos	Resíduo Mineral
	(g/100g, base seca)		
Preto C/L=3,65 (n=11)	9,8 <sup>a,b</sup> ± 0,8	3,6 <sup>a</sup> ± 0,3	1,8 <sup>a</sup> ± 0,1
Preto C/L=2,24 (n=5)	8,8 <sup>b</sup> ± 0,4	2,7 <sup>b</sup> ± 0,2	1,7 <sup>a,b</sup> ± 0,1
Vermelho C/L=3,38 (n=9)	8,9 <sup>b</sup> ± 0,5	2,6 <sup>b</sup> ± 0,2	1,5 <sup>b</sup> ± 0,1
Selvagem (n=6)	12,9 <sup>a</sup> ± 0,4	0,9 <sup>c</sup> ± 0,1	1,6 <sup>b</sup> ± 0,1

Médias ± desvio padrão com letras diferentes na coluna indicam diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Kruskal Wallis.

Os maiores teores de ácidos graxos foram encontrados no arroz preto de grãos longos e finos devido ao maior teor lipídico dessas amostras. Em termos percentuais, 80% dos ácidos graxos do arroz-preto e vermelho corresponderam aos ácidos oléico e linoléico, e cerca de 20% ao ácido palmítico. Embora o arroz-selvagem apresente baixo teor lipídico, o conteúdo do ácido  $\alpha$ -linolênico foi maior do que nas demais amostras e representou 13% do total de ácidos graxos nesse grão (Tabela 2).

**Tabela 2.** Composição média de ácidos graxos em arroz-preto, vermelho e selvagem.

Amostras	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
	palmítico	esteárico	oléico	linoléico	$\alpha$ -linolênico
(g/100g, base seca)					
Preto C/L=3,65 (n=11)	0,70 <sup>a</sup> ± 0,06	0,07 <sup>a</sup> ± 0,01	1,33 <sup>a</sup> ± 0,17	1,46 <sup>a</sup> ± 0,11	0,05 <sup>b</sup> ± 0,01
Preto C/L=2,24 (n=5)	0,46 <sup>b</sup> ± 0,03	0,05 <sup>a,b</sup> ± 0,01	1,02 <sup>b</sup> ± 0,07	1,10 <sup>b</sup> ± 0,06	0,04 <sup>b</sup> ± 0,00
Vermelho C/L=3,38 (n=9)	0,50 <sup>b</sup> ± 0,08	0,05 <sup>a,b</sup> ± 0,01	1,09 <sup>a,b</sup> ± 0,12	0,95 <sup>b</sup> ± 0,09	0,04 <sup>b</sup> ± 0,00
Selvagem (n=6)	0,24 <sup>c</sup> ± 0,03	0,02 <sup>b</sup> ± 0,00	0,26 <sup>c</sup> ± 0,05	0,31 <sup>c</sup> ± 0,05	0,12 <sup>a</sup> ± 0,04

Médias ± desvio padrão com letras diferentes na coluna indicam diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Kruskal Wallis.

A fibra do arroz é predominantemente do tipo insolúvel e correspondeu de 71 a 95% da fibra total (Tabela 3). Embora não tenha sido significativa a diferença nos teores de fibra nos quatro grupos de amostras, observou-se uma tendência de maior teor de fibra total no arroz-preto de grãos longos e finos.

**Tabela 3.** Composição média em fibra alimentar em arroz-preto, vermelho e selvagem.

Amostras	Fibra solúvel	Fibra insolúvel	Fibra total
	(g/100g, base seca)		
Preto C/L=3,65 (n=7)	0,8 <sup>a</sup> ± 0,2	4,4 <sup>a</sup> ± 0,3	5,2 <sup>a</sup> ± 0,4
Preto C/L=2,24 (n=5)	0,8 <sup>a</sup> ± 0,4	3,7 <sup>a</sup> ± 0,3	4,5 <sup>a</sup> ± 0,4
Vermelho C/L=3,38 (n=5)	0,4 <sup>a</sup> ± 0,4	4,2 <sup>a</sup> ± 1,2	4,6 <sup>a</sup> ± 1,4
Selvagem (n=3)	0,5 <sup>a</sup> ± 0,2	4,4 <sup>a</sup> ± 0,5	4,9 <sup>a</sup> ± 0,4

Médias ± desvio padrão com letras diferentes na coluna indicam diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Kruskal Wallis.

O arroz-preto, independentemente do formato do grão, apresentou os maiores teores de compostos fenólicos totais e de flavonóides devido à presença de antocianinas, pertencentes à classe dos flavonóides e que lhe conferem a cor escura (Tabela 4). No arroz-vermelho, as proantocianidinas são os flavonóides predominantes e são responsáveis pela cor vermelha do grão. O arroz-selvagem apresentou os menores teores de compostos fenólicos e flavonóides; as antocianinas e proantocianidinas estavam presentes em quantidades insignificantes.

**Tabela 4.** Teores médios de compostos fenólicos em arroz-preto, vermelho e selvagem.

Amostras	Compostos fenólicos totais	Flavonóides	Antocianinas	Proantocianidinas
	mg/100g arroz base seca			
	eq. ác. ferúlico	eq. catequina	eq. glic. cianidina	eq. catequina
Preto C/L=2,24 (n=5)	419,6 <sup>a,b</sup> ± 60,4	375,7 <sup>a</sup> ± 33,8	317,2 <sup>b</sup> ± 31,3	n.d.
Preto C/L=3,65 (n=7)	459,5 <sup>a</sup> ± 86,2	397,4 <sup>a</sup> ± 45,6	386,6 <sup>b</sup> ± 97,5	n.d.
Vermelho C/L=3,38 (n=5)	371,4 <sup>b</sup> ± 60,0	217,2 <sup>b</sup> ± 32,8	<LQ	146,8 ± 28,2
Selvagem (n=3)	215,4 <sup>c</sup> ± 17,3	106,0 <sup>c</sup> ± 4,4	<LQ	<LQ

Médias ± desvio padrão com letras diferentes na coluna indicam diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Kruskal Wallis. LQ = limite de quantificação. n.d.= não determinado.

A estabilidade dos compostos fenólicos totais frente ao cozimento do arroz foi diferente de acordo com a coloração dos grãos (Tabela 5). A redução do teor de flavonóides, tanto no arroz-preto como no vermelho, foi de 50% enquanto que no arroz-selvagem não houve alteração significativa. A redução no teor de compostos fenólicos totais foi menor no arroz-preto (26%) porque a degradação das antocianinas resulta na liberação de ácidos fenólicos contabilizados no teor total de compostos fenólicos. No arroz-vermelho houve uma redução de 60% dos fenólicos totais e no arroz-selvagem não houve alteração.

**Tabela 5.** Efeito do cozimento do arroz nos teores de compostos fenólicos totais e flavonóides em arroz-preto, vermelho e selvagem.

Amostras	Compostos fenólicos totais		Flavonóides	
	mg eq. ác. ferúlico/ 100g arroz base seca		mg eq. catequina/ 100g base seca	
	cru	cozido	cru	cozido
	Arroz-preto (n=12)	476,7 <sup>a</sup> ± 15,8	350,2 <sup>b</sup> ± 9,0	414,0 <sup>a</sup> ± 7,7
Arroz-vermelho (n=8)	349,0 <sup>a</sup> ± 9,5	140,8 <sup>b</sup> ± 3,0	215,6 <sup>a</sup> ± 4,9	104,6 <sup>b</sup> ± 2,5
Arroz-selvagem (n=3)	214,4 <sup>a</sup> ± 4,7	217,5 <sup>a</sup> ± 5,1	105,5 <sup>a</sup> ± 1,4	88,3 <sup>a</sup> ± 1,6

Médias ± desvio padrão com letras diferentes na linha indicam diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Wilcoxon.

O arroz-preto cru também teve a maior atividade antioxidante apresentando uma forte correlação com os teores de compostos fenólicos totais (r=0,869; p<0,05) e flavonóides (r=0,939; p<0,05) (Tabela 6). O cozimento resultou em perda de, no mínimo, 40% da

atividade antioxidante no arroz-preto e vermelho, enquanto no arroz-selvagem não houve redução significativa.

**Tabela 6.** Efeito do cozimento na atividade antioxidante em arroz-preto, vermelho e selvagem.

Amostras	ORAC		DPPH'	
	mmol eq. trolox/100g arroz base seca			
	cru	cozido	cru	cozido
Arroz-preto (n=8)	19,1 <sup>a</sup> ± 2,2	9,8 <sup>b</sup> ± 0,9	2,2 <sup>a</sup> ± 0,2	1,3 <sup>b</sup> ± 0,2
Arroz-vermelho (n=8)	8,0 <sup>a</sup> ± 1,1	4,7 <sup>b</sup> ± 0,7	1,7 <sup>a</sup> ± 0,3	0,6 <sup>b</sup> ± 0,2
Arroz-selvagem (n=4)	6,8 <sup>a</sup> ± 0,8	5,5 <sup>a</sup> ± 0,4	0,9 <sup>a</sup> ± 0,1	0,7 <sup>a</sup> ± 0,0

Médias ± desvio padrão com letras diferentes na linha indicam diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Wilcoxon.

## CONCLUSÃO

O arroz-selvagem apresenta qualidade nutricional diferente do arroz-preto e vermelho, devido ao seu maior teor protéico, menor teor lipídico e maior teor do ácido graxo  $\alpha$ -linolênico. Além dos aspectos genéticos e das condições de manejo durante o cultivo do arroz do gênero *Oryza*, o formato do grão integral parece influenciar o valor nutricional deste cereal. Os grãos longos e finos favorecem o acúmulo de proteínas e lipídeos devido à maior área superficial e maior proporção de farelo. O arroz-preto tem os maiores teores de compostos fenólicos totais e de flavonóides, representados principalmente pelas antocianinas. Além disso, é o tipo de arroz que apresenta a maior atividade antioxidante. O cozimento dos grãos tem impacto diferente em cada tipo de arroz em relação aos teores de fenólicos, sendo que o arroz-preto cozido preserva os maiores teores desses fitoquímicos e a maior atividade antioxidante.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão de bolsa de doutorado e à FAPESC pelo apoio financeiro para o desenvolvimento do projeto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AAL, E.S.M.; HUCL, P. A rapid method for quantifying total anthocyanins in blue aleurone and purple pericarp wheats. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 350-354, 1999.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC), **Official Methods of analysis**. 14 ed., 1995.

SINGLETON, V.L. et al. 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.

XU, Z.; CHANG, S.K.C. A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents. **Journal of Food Science**, v. 72, p.167-177, 2007.