



ESTABILIDADE DE α -, (γ + β) e δ -TOCOFERÓIS DO ÓLEO DE ARROZ REFINADO SUBMETIDO À TEMPERATURA DE 140°C

Mariângela Hoffmann Bruscatto⁽¹⁾, Rui Carlos Zambiasi⁽²⁾, Vanessa Ribeiro Pestana-Bauer⁽¹⁾; Deborah Otero⁽²⁾; Flávia Paiva⁽²⁾; Ravena Lima⁽²⁾.

¹ Depto. de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - FAEM/UFPel
Campus Universitário – Caixa Postal 354 – CEP 96010-900.
marianhbruscatto@yahoo.com.br

² Depto. de Ciência dos Alimentos, – Curso de Química de Alimentos/UFPel.

1. INTRODUÇÃO

Os antioxidantes têm um importante papel na manutenção do controle dos radicais livres e são obtidos através da alimentação. Existem diversas moléculas naturais que atuam como antioxidantes, sendo que as principais são os isômeros da vitamina E, os α -, γ -, β - e δ - tocoferóis. O α - tocoferol é considerado o antioxidante natural mais abundante distribuído na natureza, encontra-se praticamente em todos os óleos vegetais e apresenta a maior atividade biológica como vitamina E, sendo que a sua atividade biológica é duas vezes superior ao do β - e γ - e cem vezes a do δ - tocoferol (Nolasco et al., 2004; Romero et al., 2007).

O óleo de farelo de arroz tem atraído muita atenção devido à proporção de ácidos graxos saturados e insaturados e pelo elevado nível de componentes bioativos (Hoed et al., 2006; Narayan et al., 2006; Lilitchan et al., 2008). Este óleo possui propriedades de reduzir os níveis de colesterol sanguíneo, reduzir o nível de agregação de placas nas artérias, além de possuir ação anti - carcinogênica (Rogers et al., 1993; Krishna et al., 2001; Abidi, 2003; Ausman et al., 2005; Hoed et al., 2006; Balachandran et al., 2007; Chotimarkorn & Silalai, 2008; Pestana et al., 2008). Além das propriedades nutracêuticas, os componentes bioativos presentes na matéria - insaponificável desempenham um importante papel na estabilidade desse óleo, aumentando o período de validade de muitos alimentos submetidos ao processo de fritura (Wilson et al., 2007; Chotimarkorn & Silalai, 2008).

O objetivo deste estudo foi avaliar a estabilidade de α -, (γ + β)- e δ - tocoferol presentes no óleo de arroz refinado, submetido ao aquecimento em estufa à temperatura de 140°C.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O óleo de arroz utilizado no trabalho foi doado por uma indústria processadora de óleo vegetal da cidade de Pelotas (Irgovel). Três litros de óleo

de arroz refinado foram colocados em b quer de vidro de capacidade de cinco litros, o qual foi submetido ao aquecimento em estufa a 140 C por um período de 1008 horas.

O  leo de arroz foi analisado em intervalos de tempos regulares (0, 48, 240, 336, 432, e 1008h), avaliando o grau de estabilidade de α -, (γ + β)- e δ -tocoferol. O ponto final de coleta foi definido em função da degradação total do α - tocoferol presente na amostra de  leo.

A análise de tocoferóis foi realizada segundo Pestana et al. (2008) utilizando cromatógrafo líquido de alta performance, com coluna de fase reversa (C18), sistema de injeção automática e detector de fluorescência com excitação a 290nm e emissão a 330nm. Durante a análise o fluxo se manteve constante de 1mL.min⁻¹. A fase móvel inicial foi acetonitrila:metanol:isopropanol (50:40:10, v/v/v) por 10min., alterando-se linearmente para acetonitrila:metanol:isopropanol (30:65:5, v/v/v) mantendo-se até 12min e retornando linearmente para a fase móvel inicial, totalizando 15min de análise. As amostras foram quantificadas através da construção de curva de padrões externos a partir de padrões cromatográficos de alto grau de pureza e os resultados expressos em mg de tocoferol 100g⁻¹ de  leo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O conteúdo do α -, (γ + β)- e δ -tocoferol e o conteúdo total dos tocoferóis, expressos em mg.100g⁻¹ de óleo de arroz, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Conteúdo de tocoferóis (mg.100g⁻¹), no óleo de arroz refinado quimicamente submetidos a temperatura de 140 C.

Tempo (h)	α -, tocoferol	(γ + β) -tocoferol	δ -tocoferol	* Σ (α , γ , δ) tocoferóis
Zero	32,84 a	9,91 a	0,77 a	43,52
48	31,19 b	9,88 b	0,75 a	41,82
240	25,05 d	7,93 d	0,61 c	33,59
336	22,46 e	6,69 d	0,54 c	29,69
432	22,27 f	5,79 e	0,54 d	28,60
1008	0 i	1,28 h	0,43 f	1,71

Valores seguidos por letras minúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Os conteúdos de α -, (γ + β)- e δ -tocoferol no óleo de arroz sem aquecimento foram, respectivamente, 32,84mg.100g⁻¹, 9,91mg.100g⁻¹ e 0,77mg.100g⁻¹. Pode-se observar que o α -tocoferol é encontrado em maior concentração no óleo de arroz do que o (γ + β)- e δ -tocoferol, contribuindo com 75,46% do total destes tocoferóis.

O α - tocoferol no óleo refinado quimicamente obteve um pequeno decréscimo (5,02 %) no período de 48 h de aquecimento (Tabela 1). Uma maior degradação foi vista após 432 h de aquecimento, onde apresentou uma redução de 32,19 %; e ao completar 1.008h obteve um decréscimo de 100 % de seu conteúdo inicial. De acordo com Kalucka et al. (2005) e Player et al. (2006), a rápida degradação do α - tocoferol, resulta em reações secundárias do radical tocoferoxil com hidroperóxidos ou ácidos graxos não oxidados para

gerar mais radicais. Segundo o mesmo autor, as reações aumentam a rapidez da oxidação lipídica.

O ($\gamma + \beta$) - tocoferol apresentou uma redução gradativa em todos os períodos de aquecimento, revelando ao completar 432 h de uma degradação de 41,57% e de 87,08 % ao final do período de aquecimento (1.008 h).

O conteúdo de δ - tocoferol no óleo refinado quimicamente mostrou no decorrer do aquecimento uma redução gradativa até atingir o período de 432 h de aquecimento (29,87 %). Após este período a sua degradação foi mais intensa, atingindo, ao completar 1.008 h de aquecimento, uma redução de 44,16 %, o δ -tocoferol praticamente se manteve estável. Sua maior estabilidade quando comparado ao α -tocoferol e ($\gamma + \beta$) -tocoferol pode ser atribuído à baixa capacidade do δ -tocoferol em doar seu hidrogênio ao radical livre, ou seja, devido a sua reduzida atividade antioxidante. Pesquisas realizadas por Player et al. (2006), avaliando a estabilidade de α -, γ - e δ - tocoferol durante a oxidação do óleo de soja a 50 °C demonstraram que o α - tocoferol se degradou mais rapidamente que γ - e δ - tocoferol. Ao final de 1008h obteve-se um somatório total de tocoferóis de apenas 1,71 mg.100g⁻¹, ou seja, restando apenas 3,93% de tocoferóis totais na amostra. De acordo com Kalucka et al., (2005), o δ - tocoferol é mais estável porque não participa tão facilmente como o α - tocoferol de reações secundárias com hidroperóxidos para formar mais radicais em temperaturas mais elevadas.

A degradação dos tocoferóis encontrada neste trabalho teve a seguinte ordem: α -> ($\gamma + \beta$) -> δ -tocoferol, concordando com os resultados apresentados por Player (2006).

4. CONCLUSÕES

De acordo com os dados obtidos, o δ -tocoferol foi o composto que apresentou-se mais estável durante o aquecimento. O α -tocoferol teve menor estabilidade durante o aquecimento a 140°C devido a sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIDI, S.L. Tocol-Derived Minor Constituents in Selected Plant Seed Oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.80, n. 4, p. 327-333, 2003.
- AUSMAN, L.M.; RONG, N.; NICOLOSI, R.J. Hypocholesterolemic effect of physically refined rice bran oil: studies of cholesterol metabolism and early atherosclerosis in hypercholesterolemic hamsters. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.16, p.521-529, 2005.
- BALACHANDRAN, C; MAYAMOL, P.N. THOMAS, S.; SUKUMAR, D.; SUNDARESAN, A. An ecofriendly approach to process rice bran for high quality rice bran oil using supercritical carbon dioxide for nutraceutical applications. **Bioresource Technology**, v.99, p.290 -2912, 2008.
- CHOTIMARKORN, C. SILALAI, N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage. **Food Research International**, v.16, p.1-10, 2008.

HOED, V.V.; DEPAEMELAERE,G.; AYALA, J.V.; SANTIWATTANA, P.; VERHÉ, R.; GREYT, W. D. Influence of chemical refining on the major and minor components of rice bran oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.83, n.4, p. 315-321, 2006.

KALUCKA, M.N.; KORCZAK, J.; ELMADFA, I.; WAGNER, K.H. Effect of α - and δ -tocopherol on the oxidative stability of a mixed hydrogenated fat under frying conditions. **European Food Research Technology**. v. 221, p.291-297, 2005.

KRISHNA, A.G.G.; KHATOON, S.; SHIELA, P.M.; SARMANDAL, C.V.; INDIRA, T.N.; MISHARA, A. Effect of refining of crude rice bran oil on the retention of oryzanol in the refined oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.78, n.2, p. 127-131, 2001.

oxidative stability of sa.ower oilprepared from sa.ower seed roasted with different temperatures. **Food Chemistry**, n.84, p. 1–6, 2004.

LILITCHAN, S.; TANGPRAWAT, C.; ARYUSUK, K.; KRISNANGKURA, S.; CHOKMONH, S.; KRISNANGKURA, K. Partial extraction method for the rapid analysis of total lipids and γ -oryzanol contents in rice bran, **Food Chemistry**, v.106 p.752-759, 2008.

NARAYAN, A.V. BARHATE, R.S.; RAGHAVARAO, K.S.M.S. Extraction and purification of oryzanol from rice bran oil and rice bran oil soapstock, **Journal of American Oil Chemists' Society** , v.83, n.8, p. 663-670, 2006.

NOLASCO, S.M.; AGUIRREZÁBALB, L.A.N.; CRAPISTEC, G.H. Tocopherol Oil Concentration in Field-Grown Sunflower Is Accounted for by Oil Weight per Seed. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.81, n.11, p. 1045-1051, 2004.

PLAYER, M. E.; KIM, H. J.; LEE, H.O. MIN, D. B. Stability of α -, γ - or δ - tocopherol during soybean oil oxidation. **Journal of Food Science**, v.71, n.8, p. 456-460, 2006.

PESTANA, V.R.; ZAMBIAZI, R.C.; MENDONÇA, C.R. Farelo de arroz: características, benefícios à saúde e aplicações. **B.CEPPA**, Curitiba v. 26, n. 1, p. 29-40 jan./jun. 2008

ROGERS, E.J.; RICE, S.M.; NICOLOSI, R.J.; CARPENTER, D.R.; Mc CLELLAND, C. A.; ROMANCZYK, L.J. Identification and quantit of γ -orizanol components and simultaneous assessment of tocols in rice bran oil. **Journal of the american Oil chemists Society**, Champaign, v.70, n.3, p.301-307, 1993.

ROMERO, N.; ROBERT, P.; MASSON, L. ORTIZ,J.; GONZALEZ, K.; TAPIA, K.; DOBARGANES, C. Effect of α -tocopherol, α -tocotrienol and Rosa mosqueta shell extract on the performance of antioxidant-stripped canola oil (*Brassica* sp.) at high temperature. **Food Chemistry**, v.104, p. 383-389, 2007.

WILSON, T.A.; NICOLOSI, R. J.; WOOLFREY,B.; KRITCHEVSKY, D. Rice bran oil and oryzanol reduce plasma lipid and lipoprotein cholesterol concentrations and aortic cholesterol éster accumulation to a greater extent than ferulic acid in hypercholesterolemic hamsters. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 3, n.18, p.105 -112, 2007.