

TEORES DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ÁCIDOS FENÓLICOS EM GENÓTIPOS PIGMENTADOS E NÃO PIGMENTADOS DE ARROZ (*ORYZA SATIVA*, L.)

Nádia Valéria Mussi de Mira¹, Rosa Maria Cerdeira Barros¹, Moacir Antonio Schiocchet², José Alberto Noldin², Ursula Maria Lanfer-Marquez¹

¹Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Depto. de Alimentos e Nutrição Experimental, Av. Prof. Lineu Prestes, 580, São Paulo, SP, 05508-900; namussi@usp.br; ²EPAGRI/Estação Experimental de Itajaí. C.P. 277, 88301-970, Itajaí, SC

Palavras-chave: arroz integral, compostos fenólicos, ácidos fenólicos, ácido ferúlico

O arroz integral distingue-se do arroz polido pela presença de diversos compostos bioativos presentes nas camadas externas do grão, que constituem o farelo. Dentre eles, os compostos fenólicos vêm recebendo atenção devido à sua elevada capacidade antioxidante contra radicais livres e espécies reativas do oxigênio (Yamadio, Tanimori and Morita, 2007; Nam et al., 2006).

Genótipos de arroz não pigmentados possuem uma gama de substâncias fenólicas características, como os ácidos fenólicos, em especial os ácidos ferúlico, cumárico, e seus glicosídeos, presentes em outras frutas e vegetais, em reduzidas quantidades. O ácido ferúlico pode ser encontrado na forma solúvel (livre ou conjugada) ou insolúvel (Tian e cols, 2005). Estas substâncias vêm sendo apontadas na literatura por exercerem efeitos promotores da saúde (Kim et al., 2006, Tian, Nakamura and Kayahara, 2004).

Já os genótipos com pericarpo pigmentado, como é o caso do arroz-vermelho, podem conter ainda na camada de aleurona, procianidinas e antocianinas, que pertencem à classe dos flavonóides, cuja atividade antioxidante e atividade inibidora de certas enzimas, como a xantina oxidase e da aldose redutase são bem conhecidas (Yamadio, Tanimori and Morita, 2007).

Dados analíticos referentes ao perfil de ácidos fenólicos no arroz são escassos na literatura, parcialmente justificados pelo fato dos mesmos estarem presentes na forma livre, conjugada ou ligada a polissacarídeos da parede celular, o que dificulta a sua quantificação. Os ácidos fenólicos solúveis podem ser recuperados por solubilização em etanol e os compostos fenólicos conjugados ou ligados à parede celular são recuperados apenas por intermédio de hidrólise enzimática ou alcalina, seguido de extração com acetato de etila (Zhou et al., 2004; Tian et al., 2005).

A proposta deste trabalho foi quantificar os compostos fenólicos totais, bem como identificar e quantificar os principais ácidos fenólicos presentes em diferentes genótipos de arroz com pericarpo avermelhado ou preto (pigmentado) ou não pigmentado. Faz parte do escopo do trabalho, quantificar os ácidos fenólicos, livres e conjugados (solúveis) e ligados (insolúveis) visando uma comparação entre os dois grupos de genótipos de arroz.

Foram avaliados os grãos de arroz integral de dez genótipos, sendo cinco cultivares comerciais ou linhagens (não pigmentados) e cinco genótipos pigmentados (pericarpo vermelho ou preto). O material foi fornecido pelo projeto arroz da Epagri, Estação Experimental de Itajaí. As amostras de arroz integral foram moídas e tamisadas em peneira com abertura de 20 mesh, obtendo-se as farinhas, cujos teores de umidade foram determinados em estufa a 105°C até peso constante, permitindo assim, expressar os demais resultados analíticos em base seca. Os compostos fenólicos totais foram quantificados na fração solúvel e na fração insolúvel, após hidrólise alcalina pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu reportado por Singleton et al., (1999), com adaptações.

Os extratos contendo os ácidos fenólicos livres (AFL), conjugados (AFC) e insolúveis (AFI) foram obtidos em triplicata conforme procedimentos descritos por Zhou (2005), com algumas modificações. A análise foi realizada por HPLC em fase reversa,

empregando coluna C18 à temperatura de 38°C, fase móvel constituída de acetonitrila (solvente A) e água acidificada (solvente B) formando gradiente, fluxo de 0,8 mL/min e detector UV-Vis operando em 280nm e 325 nm., de acordo com a metodologia reportada por Tian et al., (2005). A identificação dos picos foi feita por comparação dos tempos de retenção e dos espectros de absorção com padrões de ácidos fenólicos. Foram construídas curvas padrão com sete pontos para os ácidos ferúlico e p-cumárico na faixa de concentração de 4,8 µg/mL a 55 µg/mL.

As cinco populações de arroz-vermelho ou arroz-preto (pigmentados) apresentaram teores de compostos fenólicos totais significativamente maiores do que as cultivares/linhagens não pigmentadas. Os valores foram expressos em equivalentes de ácido ferúlico (AF): 4293 µg eq. AF/g arroz, com uma variação entre 3428 e 5155 µg eq. AF/g arroz, enquanto os genótipos não pigmentados apresentaram em média 980 µg eq. AF/g arroz (Figura 1).

Os teores de ácidos fenólicos foram similares em todas as amostras estudadas, exceto no arroz-preto, representados predominantemente pelos ácidos ferúlico e p-cumárico. Ainda foram detectados em quantidades muito reduzidas os ácidos gálico, protocatecóico e sinápico, conferindo um perfil diferenciado para cada amostra analisada. Os ácidos ferúlico e p-cumárico contribuíram em média com 222,8 e 49,0 µg/g arroz, correspondendo a 79,5% e 20,5%, respectivamente, do total de ácidos fenólicos presentes.

O arroz-preto diferenciou-se das demais amostras por apresentar o teor mais elevado de ácidos fenólicos (744 µg/g arroz) com predominância do ácido protocatecóico (371,6 µg/g arroz), seguido dos ácidos ferúlico, vanílico e p-cumárico.

Com relação à distribuição nas frações, a fração insolúvel contém a maior quantidade de ácido ferúlico, correspondendo a 73,9% do total presente nas amostras. Estes valores são similares ao perfil reportado por Adom & Liu, (2002), no qual o ácido ferúlico, está presente na proporção de 0,1:1:100, nas frações livre, conjugada e insolúvel, respectivamente (Tabela 1).

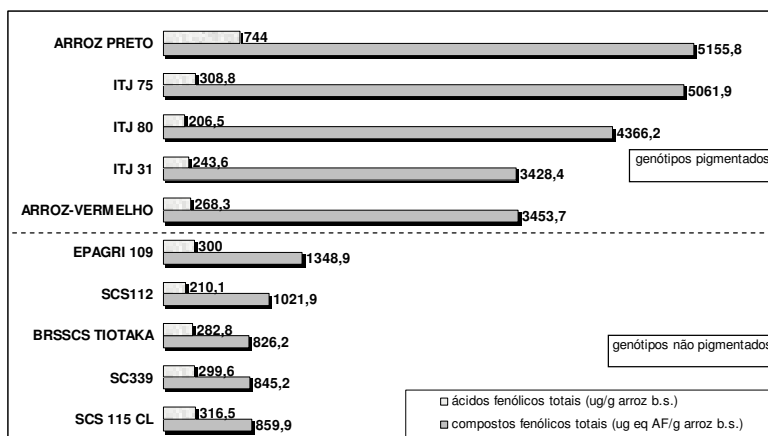


Figura 1 - Teores de ácidos fenólicos totais e compostos fenólicos totais de genótipos pigmentados e não pigmentados de arroz integral

Tabela 1 – Teores de ácido ferúlico e ácido p-cumárico nas frações solúvel e insolúvel de arroz integral

Genótipos	Ácido ferúlico (µg/g amostra b.s.)			Ácido p-cumárico (µg/g amostra b.s.)		
	AFL	AFC	AFI	AFL	AFC	AFI
SCS 115 CL	4,2±0,40	48,1± 6,61	199,9±8,74	1,9±0,32	11,7±3,30	50,7±3,82
SC 339	3,6±0,95	34,5±5,23	188,6±12,5	1,6±0,37	6,5±0,31	65,5±6,30
SCSBRS						
TIOTAKA	4,2±0,47	38,2±7,99	183,9±23,2	1,6±0,14	5,9±1,20	49,0±9,34
EPAGRI 109	12,7±2,2	32,5±7,66	178,7±27,5	2,4±0,61	12,1±3,57	48,6±8,13
SCS 112	n.d.	22,1± 7,51	131,8±17,1	n.d.	7,4 ± 1,9	48,8±8,66
ARROZ-VERMELHO	n.d.	67,3±12,76	166,1±8,49	n.d.	9,0±3,02	25,9±1,52
ITJ 31	n.d.	71,8±5,92	121,1±38,0	n.d.	24,4±2,48	26,3±8,00
ITJ 80	n.d.	45,7±11,02	128,6±2,51	n.d.	10,6±2,58	21,6±0,64
ITJ 75	n.d.	92,2±14,46	148,6±10,2	n.d.	35,5±7,43	32,5±2,99
ARROZ-PRETO	n.d.	102,5±24,4	188,3±50,5	n.d.	17,2±4,78	33,2±22,3

n.d.- não detectado, AFL (ácidos fenólicos livres, solúveis), AFC (ácidos fenólicos conjugados, solúveis), AFI (ácidos fenólicos ligados, insolúveis)

Os resultados deste trabalho mostram que os genótipos de arroz com pericarpo pigmentado são similares entre si em relação ao conteúdo de ácidos fenólicos, mas se diferenciam pelo seu alto conteúdo em compostos fenólicos totais, representados por procianidinas e antocianinas. Já o genótipo de arroz-preto, além do alto teor de compostos fenólicos totais, apresentou valores de ácidos fenólicos, três vezes superior aos dos demais genótipos, tendo o ácido protocatecóico como o ácido fenólico predominante.

A fração insolúvel que contém os ácidos fenólicos (ligados) representa uma parte importante da totalidade dos ácidos fenólicos, sendo o ácido ferúlico o maior representante em todos os genótipos estudados, exceto no arroz-preto, onde predomina o ácido protocatecóico, como já mencionado anteriormente. Investigações sobre a atividade antioxidante, cinética de ação e absorção do ácido ferúlico ligado se fazem necessárias, a fim de contribuir com a elucidação dos possíveis efeitos biológicos no organismo humano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adom, K.K. & Liu, R. Antioxidant activity of grains. **J. of Agric. and Food Chem.**, v.50, p.6182-87, 2002
- Kim, K-H., Tsao, R., Yang, R. and Cui, S.W. Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and effect of hydrolysis conditions. **Food Chem.**, v. 95, p.466-73, 2006.
- Nam, S.H., Choi, S.P., Kang, M.Y., Koh, H.J., Kozukue, N. and Friedman, M. Antioxidative activities of bran extracts from twenty one pigmented rice cultivars. **Food Chem.**, v.94, p.613-20, 2006.
- Singleton, V.L. et al., Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Foli-Ciocalteu reagent. **Methods Enzymol.** v.299, p.152-78, 1999.
- Tian S., Nakamura, K. and Kayahara H., Análisis of phenolic compounds in white rice, brown rice, and germinated brown rice. **J. of Agric. and Food Chem.**, v.52, p. 4808-13, 2004.
- Tian, S., Nakamura, K., Cui, T. and Kayahara, H. High-performance liquid chromatographic determination of phenolic compounds in rice. **J. of Chromatography A**, v.1063, p.121-28, 2005.

Yamadio, R., Tanimori, S. and Morita, N. Identification of phenolic compounds isolated from pigmented rices and their aldose reductase inhibitory activities. **Food Chem.**, v.101, p.1616-25, 2007.

Zhou, K. **Phytochemical profiles and antioxidant properties of wheat**. Faculty of the graduate School of the University of Maryland, Degree of Doctor of Philosophy, 2005, 152p.

Zhou, Z et al., The distribution of phenolic acids in rice. **Food Chem.**, v.87, p. 401-6, 2004.

Agradecimentos: Ao CNPq pela bolsa PDJ 154413/2006-2 e Aux. Financ. Ed. Universal 472473/2006-9.