

TOCOFERÓIS E γ -ORIZANOL NO ÓLEO DE ARROZ ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE REFINO

Vanessa Ribeiro Pestana⁽¹⁾, Rui Carlos Zambiasi⁽¹⁾, Carla Mendonça⁽¹⁾, Mariângela Bruscatto⁽¹⁾. ¹Universidade Federal de Pelotas, Cx Postal 354, vanessapestana@yahoo.com.br.

O farelo caracteriza-se pelo alto conteúdo de gordura, em torno de 16 e 22%, e por isto é utilizado para extração do óleo de arroz.

O óleo do farelo de arroz apresenta baixo conteúdo em ácido linolênico e alto conteúdo em antioxidantes naturais (fitoquímicos), quando comparado a outros óleos de origem vegetal, fator importante do ponto de vista de estabilidade oxidativa. Devido a esta composição, a utilização do óleo de arroz tem aumentado nos países ocidentais devido ao seu potencial como alimento nutracêutico.

O óleo de arroz apresenta benefícios ímpares a saúde, que em grande parte são atribuídos ao alto nível de matéria insaponificável, cujos fitoquímicos mais importantes são os tocoferóis e tocotrienóis, conhecidos por tocóis, uma família de compostos que apresentam atividade vitamínica; e o γ -orizanol, que constitui-se em uma complexa mistura de éster ferulato com esteróis e álcoois triterpênicos (Fang; Yu; Badger, 2003). A forma majoritária da família dos tocóis encontrada no óleo de arroz, são os α -, γ - e δ -tocóferóis, os quais possuem atividade antioxidante e desempenham um papel de proteção de algumas formas de câncer. Estudos realizados atestam a alta atividade antioxidante do γ -orizanol como agente cardioprotetor, incluindo a habilidade de reduzir o colesterol plasmático, reduzir a absorção de colesterol hepático e prevenir a arteriosclerose (Gavino et al., 2007).

O óleo extraído do farelo de arroz passa por várias etapas de refino para tornar-se apto para o consumo humano, onde são removidos os materiais indesejáveis que interferem nas características físicas, químicas e sensoriais do óleo. As etapas que fazem parte do processo de refino seguem a seguinte seqüência: degomagem (retirada de gomas); neutralização (remoção dos ácidos graxos livres); branqueamento (retirada dos pigmentos); deceramento (remove ceras); desodorização (volatiliza ácidos graxos livres, peróxidos, aldeídos e cetonas). Durante o processo de refino do óleo de arroz podem ocorrer perdas de tocoferóis e γ -orizanol. A alteração do conteúdo destes compostos no óleo durante as etapas do processamento tecnológico despertam interesse sob o ponto de vista analítico e nutricional.

O objetivo deste trabalho foi de avaliar o conteúdo de tocoferóis e γ -orizanol antes e depois do processo de refino do óleo de arroz.

As amostras de óleo de arroz bruto e refinado foram cedidas pela Indústria Irgovel, localizada em Pelotas/RS. Após o recebimento, as amostras foram congeladas a -18°C até o momento das análises. As amostras de óleo de arroz foram retiradas da linha de processamento da indústria Irgovel, por um técnico responsável. Essas amostras de óleo de arroz foram coletadas após a etapa de extração (óleo bruto) e do processo de refino (óleo refinado).

Os padrões utilizados foram δ -tocóferol e γ -tocóferol (Sigma, na pureza de 90% e maior ou igual a 96%, respectivamente); α -tocóferol (Merck de pureza 99%); e γ -orizanol (grau analítico, TCI - Tokyo, Japão). O β -tocóferol não foi avaliado por dificuldade da aquisição deste padrão. Para a determinação dos tocoferóis e dos orizanolis foi utilizando um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência-HPLC (SHIMADZU) constituído por módulo de mistura dos solventes LC-10AT_{VP}, desgaseificador FCV-10AL_{VP}, bomba reodine DGU-14_A, sistema de controle SCL-10A_{VP}, forno da coluna CTO-10AS_{VP}, e amostrador automático SIL-10AF. Utilizou-se uma coluna de separação analítica de fase reversa, Nova-Pak C18 (3,9cm x 150mm x 4 μ m). Utilizou-se o detector espectrofotométrico UV/V SPD-10AV_{VP}, para a identificação dos tocoferóis; e o detector de fluorescência RF-10A_{XL},

para a identificação dos orizanóis. Os dados foram adquiridos e processados com o uso do software Class-VP.

Para a análise dos tocoferóis e γ -orizanol os óleos de arroz foram diluídos com isopropanol:acetoneitrila (7:3, v/v), após centrifugou-se por 6min a 9.000rpm em microcentrífuga NT800 Nova Técnica e na sequência transferiu-se a amostra para o vial do HPLC de 1,5mL.

A análise dos tocoferóis e orizanóis foi baseada na metodologia descrita por Chen e Berman (2005), com pequenas modificações. Para ambas determinações utilizou-se fluxo constante de 1mL min⁻¹. Para análise de tocoferóis a fase móvel inicial de acetoneitrila: metanol: isopropanol (50:40:10, v/v/v) por 10 minutos; alternando-se linearmente para acetoneitrila: metanol: isopropanol (30:65:5, v/v/v); onde manteve-se por 2 min; e aos 12min retornou linearmente para a fase móvel inicial, totalizando 15 min de análise. Para a análise de γ -orizanol a fase inicial foi acetoneitrila:metanol:isopropanol (50:40:10, v/v/v) por 10 min, alterando-se linearmente para acetoneitrila: metanol: isopropanol (30:65:5, v/v/v), amntendo-se por 5min; e aos 20min retornou linearmente para a fase inicial, totalizando 30min de análise.

Para a análise estatística dos resultados foi realizada a análise de variância (ANOVA), e comparação de médias pelo teste de Tukey, ambos ao nível de 5% de probabilidade, através do programa Statistica 6.0.

O conteúdo do α -, γ - e δ -tocoferol, conteúdo total dos tocoferóis e γ -orizanol, expressos em mg.100g⁻¹ de óleo, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Conteúdo de tocoferóis, expressos em mg.100g⁻¹, nos óleos de arroz.

Oleo de arroz	α -tocoferol	γ -tocoferol	δ -tocoferol	* $\Sigma(\alpha, \gamma, \delta)$ tocoferóis	γ -orizanol
Bruto	16,11 a	9,73 a	0,49 a	26,33	1240,72a
Refinado	21,54 b	7,74 a	0,38 a	29,66	28,97b

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

*significa somatório de α -, γ - e δ -tocoferol.

O conteúdo de α -tocoferol apresentou um pequeno aumento durante o processamento do óleo, o que poderia ser atribuído ao aumento proporcional da quantidade deste tocoferol na massa do óleo, devido à retirada da goma, da borra e da cera nos respectivos processos, degomagem, neutralização e deceramento. Portanto, observa-se que o α -tocoferol apresentou-se estável frente as temperaturas utilizadas nas etapas de refino, e também não solubilizou-se na água de lavagem utilizada na degomagem e neutralização.

O γ - e δ -tocoferol apresentaram um pequeno decréscimo durante o processamento, embora não sendo significativo.

O total de tocoferóis apresentou-se 12,65% superior no óleo refinado do que no óleo bruto, o que esta relacionado ao aumento de 33,71% do conteúdo de α -tocoferol durante o processamento do óleo de arroz.

Desai et al (1988) relatam conteúdo de α -tocoferol entre 17 e 33mg.100g⁻¹ de óleo refinado de arroz, valores mais próximos ao encontrados neste estudo.

A distribuição relativa dos tocoferóis, em percentual, nas etapas do refino do óleo de arroz, estão apresentados na Figura 1.

O α -tocoferol foi o componente que apresentou maior conteúdo no óleo de arroz bruto e refinado, contribuindo com cerca de 61-73% do total de tocoferóis, seguido pelo γ -tocoferol (26-37%) e pelo δ -tocoferol (1-2%).

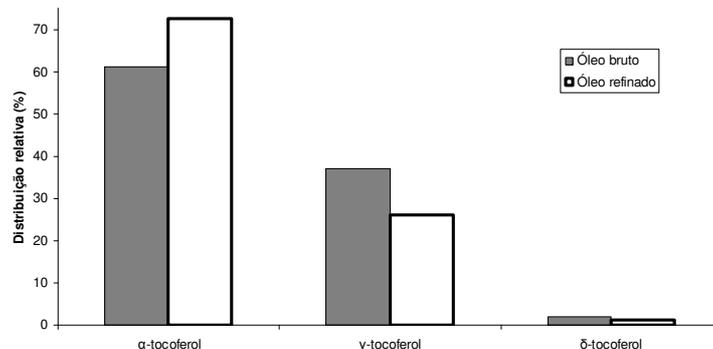


Figura 1. Distribuição relativa de tocoferóis, em percentual, no óleo de arroz bruto e refinado.

O conteúdo de γ -orizanol no óleo de arroz bruto analisado neste estudo, apresenta-se dentro do encontrado por Scavariello (1997) que foi de $1.220\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$.

O conteúdo de γ -orizanol no óleo de arroz bruto foi de $1240,72\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$, durante o processamento ocorreu uma redução de cerca de 98% de γ -orizanol, restando apenas $28,97\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ no óleo de arroz refinado, resultado este que está de acordo com o encontrado por Rogers et al. (1993) que descreve um conteúdo de γ -orizanol no óleo de arroz refinado quimicamente de 10 a $80\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$.

Conclui-se que entre os tocoferóis analisados o α -tocopherol é o que está em maior concentração, seguido pelo γ -tocopherol e δ -tocopherol. O processo de refino não proporcionou perdas significativas de tocoferóis, porém cerca de 98% do γ -orizanol foi perdido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- FANG, N.; YU, S.; BADGER, T.M. Characterization of triterpene alcohol and sterol ferulates in rice bran using LC-MS/MS. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.51, p. 3260-3267, 2003.
- GAVINO, Victor C.; AGUILAR-GARCIA, Carlos; GAVINO, Grace; BARAGAÑO-MOSQUEDA, Mercedes; HEVIA, Patricio. Correlation of tocopherol, tocotrienol, c-oryzanol and total polyphenol content in rice bran with different antioxidant capacity assays. **Food Chemistry**, v.102, p.1228–1232, 2007.
- CHEN, M.-H; BERGMAN, C.J. A rapid procedure for analysing rice bran tocopherol, tocotrienol and γ -orizanol contents. **Journal of Food and Analysis**, n.18, p. 139-151, 2005.
- DESAL, Indrajit D.; BHAGAVAN, Hemmige; SALKELD, Richard; OLIVEIRA, Jose E. Dutra de. Vitamin E content of crude and refined vegetable oils in Southern Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.1, n.3, p.231-238, 1988.
- SCAVARIELLO, Eiete Malfatti Serra. **Recuperação de γ -orizanol dda borra de neutralização de óleo de farelo de arroz**. Campinas, 73f. 1997. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- ROGERS, E.J.; RICE, S.M.; NICOLOSI, R.J.; CARPENTER, D.R.; Mc CLELLAND, C.A.; ROMANCZYK, L.J. Identification and quantitation of γ -orizanol components and simultaneous assessment of tocopherols in rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v.70, n.3, p.301-307, 1993.

Agradecimentos: ao CNPQ pelo financiamento e a IRGOVEL pela doação das amostras.