

Efeito antioxidante do extrato de coentro e do palmitato de ascorbila na estabilidade oxidativa do óleo de girassol

Antioxidant effect of coriander extract and of ascorbyl palmitate on the oxidative stability of sunflower oil

RIALA6/1148

Priscila Milene ANGELO¹, Neuza JORGE^{1*}

*Endereço para correspondência UNESP, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos Rua Cristóvão Colombo, 2265, Jd. Nazareth CEP 15054-000, São José do Rio Preto, SP/ Brasil, Tel.: (17) 3221-2257 e-mail: njorge@ibilce.unesp.br

¹ Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, SP/ Brasil.

Recebido: 15/10/2007 – Aceito para publicação: 19/03/2008

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a atividade antioxidante do extrato de coentro e de palmitato de ascorbila para determinar as concentrações mais eficazes a serem adicionadas ao óleo de girassol. Foram adicionadas as concentrações de 400, 800, 1.200, 1.600 e 2.000 mg/kg de extrato de coentro e de palmitato de ascorbila nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e 500 mg/kg ao óleo de girassol. A atividade dos componentes antioxidantes foi avaliada por meio da estabilidade oxidativa utilizando Rancimat, cujas concentrações foram determinadas por regressão polinomial. As concentrações de 1.600 mg/kg do extrato de coentro e de 500 mg/kg do palmitato de ascorbila foram as que conferiram melhor estabilidade oxidativa ao óleo de girassol. O extrato de coentro e o de palmitato de ascorbila apresentaram efeito positivo quanto à propriedade de conferir estabilidade oxidativa, o que os tornam como escolhas alternativas na conservação de óleos vegetais.

Palavras-chave. extrato de coentro, palmitato de ascorbila, compostos fenólicos, óleo de girassol, estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

This study was performed for assessing the antioxidant activity of different concentrations of coriander extract and of ascorbyl palmitate, in order to determine those most efficient amounts to be added into sunflower oil. Coriander extract in concentrations of 400, 800, 1,200, 1,600 and 2,000 mg/kg, and ascorbyl palmitate in concentrations of 100, 200, 300, 400 and 500 mg/kg were added into sunflower oil. The antioxidant activity of each concentration was evaluated through oxidative stability using Rancimat equipment, and the concentrations were determined by polynomial regression. The concentrations of 1,600 mg/kg of coriander extract and 500 mg/kg of ascorbyl palmitate were those that presented the best oxidative stability for sunflower oil. The coriander extract and the ascorbyl palmitate showed a positive effect in promoting oxidative stability, which make them an alternative choice for preserving vegetal oil.

Key words. coriander extract, ascorbyl palmitate, phenolic compounds, sunflower oil, oxidative stability.

INTRODUÇÃO

No Brasil, a produção de óleo de girassol tem se expandido consideravelmente, sobretudo nos estados da região Centro Oeste¹. O consumo do óleo de girassol em 1992 era de 11,6 mil toneladas e foi avaliado em 2003 em 62 mil toneladas², sendo este aumento de demanda atribuído à redução de preço em relação ao óleo de soja³.

O óleo de girassol, um dos mais saudáveis em seu

segmento, contém em sua composição o maior teor de ácidos graxos poliinsaturados, sendo mais abundante o ácido linoléico, que é essencial ao organismo e, como não é sintetizado pelo corpo humano, deve ser ingerido através dos alimentos³. Outra característica importante é que este óleo é uma excelente fonte de vitamina E, α -tocoferol⁴.

O retardo ou a prevenção da oxidação lipídica, uma das principais causas de deterioração no processo de aquecimento de óleos vegetais, pode ser realizado pela adição de

antioxidantes, que mantêm a qualidade e prolongam a vida de prateleira do alimento⁵.

No entanto, o emprego de antioxidantes sintéticos na indústria de alimentos tem sido alvo de questionamentos quanto à sua inocuidade. Sendo assim, pesquisas são realizadas para a busca de compostos naturais que apresentem esta propriedade funcional, podendo atuar como alternativa para prevenir a deterioração oxidativa de alimentos e diminuir o uso dos antioxidantes sintéticos.

O palmitato de ascorbila é um antioxidante sintético, derivado do éster de ácido ascórbico, com eficiência em retardar a oxidação lipídica⁶. É frequentemente classificado como antioxidante natural, mas no sentido exato isto não é correto, pois o éster palmitoil não é encontrado em vegetais⁷. O Ministério da Saúde, no Brasil, limita o uso do palmitato de ascorbila a 500 mg/kg como concentração máxima permitida⁸.

Por várias décadas os pesquisadores têm demonstrado um grande interesse em identificar e isolar antioxidantes naturais, devido à rejeição de aditivos sintéticos em alimentos⁹. Dentre as inúmeras fontes de antioxidantes naturais estão incluídos grãos e sementes de oleaginosas¹⁰, de cereais¹¹, sementes de frutas cítricas¹², frutas¹³, legumes¹⁴ e especiarias¹⁵.

As especiarias possuem uma posição especial em relação a outras fontes naturais, pois são usadas tradicionalmente como ingredientes, o que permite que sejam fácil e diretamente utilizadas, exercendo sua atividade antioxidante nos alimentos.

O coentro (*Coriandrum sativum* L.) pertence à família *Umbelliferae*, é largamente cultivado e consumido na alimentação nacional e internacional. Vários estudos comprovam sua ação antioxidante^{16, 17, 18}, sendo este potencial atribuído à presença de compostos fenólicos.

Tendo em vista os indícios de problemas que podem ser provocados pelo consumo de antioxidantes sintéticos, vários estudos têm sido conduzidos com a finalidade de substituí-los por antioxidantes naturais ou fazer associações entre eles, com o intuito de diminuir sua quantidade nos alimentos¹⁹. Além disso, estudos epidemiológicos sugerem que antioxidantes naturais podem ser benéficos ao organismo humano, prevenindo doenças⁶, porém faz-se necessário submeter estes antioxidantes a testes toxicológicos.

Considerando o elevado consumo de alimentos fritos, o interesse em reduzir as alterações que ocorrem no óleo durante o processo de aquecimento e o estímulo a substituição ou a diminuição do uso de antioxidantes sintéticos, torna-se necessário realizar um estudo da atividade antioxidante do extrato de coentro e palmitato de ascorbila, para determinar as mais eficazes a serem aplicadas no óleo de girassol.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O coentro fresco foi adquirido no comércio local e realizada lavagem em água corrente e retirada das raízes. As

folhas e talos foram dispostos sobre bandejas e secas em estufa com circulação de ar forçada a 45°C, por 48 horas. Após a desidratação, o material foi triturado e, em seguida, passado em tamis de 80 mesh para obtenção de um pó uniforme, sendo este acondicionado em sacos de polietileno e mantido sob congelamento (-18°C).

O extrato de coentro (EC) foi obtido pelo processo de extração aquosa proposto por Melo¹⁷. O coentro desidratado (10g) foi mantido, por 60 minutos, sob agitação permanente, em água destilada (100mL), à temperatura ambiente e, em seguida, a mistura foi centrifugada a 4.000rpm, por 10 minutos. Após a transferência do sobrenadante, o precipitado foi novamente submetido ao processo de extração e os sobrenadantes combinados. Em seguida, o solvente foi removido, sob pressão reduzida a 60°C, com vistas a determinar, por pesagem direta, o teor da matéria seca. O extrato seco foi ressuspenso em 50mL de água destilada e acondicionado em frasco âmbar. Após aplicação de um fluxo de nitrogênio foi fechado e mantido sob congelamento (-18°C) até o momento das análises.

O antioxidante palmitato de ascorbila comercial (PA), GrindoxTM 562, foi utilizado na forma de *blend*, possuindo em sua composição 10% de palmitato de ascorbila (palmitato de vitamina C), 90% de propileno glicol e emulsificante grau alimentício como veículo.

Para a realização deste estudo foi utilizado óleo de girassol refinado, isento da adição de antioxidantes sintéticos e ácido cítrico e, emulsificante mono-diglicerídeo, marca Grindsted Mono-Di Ca 52-B, utilizado para combinar o extrato de coentro com o óleo de girassol.

O antioxidante palmitato de ascorbila e o emulsificante mono-diglicerídeo foram cedidos pela empresa Danisco S/A e o óleo de girassol fornecido pela empresa Bunge Alimentos S/A, Gaspar-SC.

Procedimento experimental

Ao óleo de girassol foram adicionados o extrato de coentro nas concentrações de 400, 800, 1.200, 1.600 e 2.000mg/kg e palmitato de ascorbila nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e 500mg/kg.

A atividade dos antioxidantes em diferentes concentrações foi avaliada através da determinação da estabilidade oxidativa utilizando o equipamento Rancimat, marca Metrohm, modelo 743.

O extrato de coentro foi adicionado ao óleo em combinação com o emulsificante mono-diglicerídeo (1%), enquanto o palmitato de ascorbila foi misturado diretamente ao óleo e, ambos foram aquecidos (40°C) e agitados até completa dissolução.

Métodos

O teor de compostos fenólicos foi determinado no extrato de coentro, por meio do método colorimétrico desenvolvido por Singleton e Rossi²⁰, utilizando o reagente Folin-Ciocalteu. O método se baseia na redução dos ácidos

fosfomolibdico e fosfotúngstico em solução alcalina e a cor azul produzida pela redução do reagente Folin-Ciocalteu pelos fenólicos é medida espectrofotometricamente, no comprimento de onda de 765nm.

Para a quantificação foi construída a curva padrão utilizando o ácido gálico nas concentrações de 0 a 500mg/L, sendo o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9981$, e o resultado expresso em gramas de equivalentes de ácido gálico por 100g de extrato.

As amostras de óleo de girassol contendo extrato de coentro e palmitato de ascorbila em diferentes concentrações foram analisadas empregando o método proposto pela AOCS Cd 12b-92²¹ que utiliza o equipamento Rancimat. A medida da estabilidade oxidativa se baseia na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação.

A determinação foi realizada a 100°C, com fluxo de ar de 20L/h, com utilização de 3g de amostra e volume de água destilada de 60mL nos frascos contendo os eletrodos. Por este método uma curva de condutividade elétrica x tempo é automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste, sendo o período de indução expresso em horas.

Análise estatística

A escolha das concentrações mais eficazes dos antioxidantes foi realizada no delineamento inteiramente casualizado²², em três repetições e, os resultados submetidos à análise de variância para determinar a influência das concentrações na estabilidade dos óleos adicionados dos antioxidantes, extrato de coentro e palmitato de ascorbila, por regressão polinomial. As análises de variância e as regressões polinomiais foram obtidas por meio do programa ESTAT – Sistema para Análises Estatísticas, versão 2.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rendimento e compostos fenólicos

O processo de extração aquoso utilizado permitiu a obtenção de compostos de elevada polaridade, em função do solvente utilizado. O rendimento obtido foi 54,8% de matéria seca.

A extração aquosa apresentou um rendimento significativo, comprovando a eficiência do solvente. Segundo Keinänen²³, a utilização de material previamente desidratado pode maximizar a eficiência do processo de extração, assim como a composição química do substrato e a técnica de extração²⁴.

O teor de compostos fenólicos encontrado foi 0,92g de equivalentes de ácido gálico por 100g de extrato, resultado semelhante ao realizado por Wangenstein, Samuelson e Malterud¹⁸, onde encontraram no extrato aquoso de folhas de coentro 1,06 g de equivalentes de ácido gálico, Melo¹⁷, que também estudou o extrato aquoso de coentro obteve 2.734mg/100 g de fenólicos totais, utilizando como padrão a catequina.

É válido ressaltar que, além dos compostos fenólicos, os vegetais contêm outros inibidores de oxidação, como ácido

ascórbico, ácidos hidroxicarboxílicos e carotenóides, que também podem ser extraídos de acordo com a polaridade do solvente aplicado⁹, e desta forma empregados em óleos vegetais.

Determinação da atividade antioxidante

Para determinar a concentração mais efetiva de cada um dos antioxidantes testados, bem como uma possível ação pró-oxidante, foram aplicadas concentrações de 0, 400, 800, 1.200, 1.600 e 2.000mg/kg de extrato de coentro e de 0, 100, 200, 300, 400 e 500mg/kg de palmitato de ascorbila no óleo de girassol e a atividade antioxidante foi medida por meio da estabilidade oxidativa, utilizando-se o Rancimat a 100°C.

As concentrações utilizadas para o extrato de coentro foram definidas em testes preliminares, sendo o limite de 2.000mg/kg estipulado devido à solubilidade do extrato no óleo. O limite de 500mg/kg para o palmitato de ascorbila foi definido por ser o máximo permitido pela legislação brasileira⁸. E de acordo com Coppen⁷, a solubilidade do palmitato de ascorbila é de 300 – 1.000mg/kg nos óleos vegetais em temperatura ambiente.

Por meio da regressão polinomial, observa-se que a estabilidade oxidativa do extrato de coentro aumentou até a concentração 1.600mg/kg diminuindo em seguida, obedecendo a equação de 2º grau: $Y = -5E-07X^2 + 0,0016X + 8,7196$, onde Y é a estabilidade oxidativa (horas) e X as concentrações (mg/kg) – Figura 1. A estabilidade oxidativa máxima foi de 9,97 horas na concentração de 1.600mg/kg. A concentração de 2.000mg/kg apresentou efeito pró-oxidante, o que indica que o extrato de coentro possui um limite máximo para estabilizar o óleo de girassol, conforme relatado por alguns autores^{29,30,31}.

Em estudo realizado por Ramalho²⁸, as concentrações de α -tocoferol adicionadas ao óleo de soja purificado apresentaram diferença significativa ($P < 0,05$) entre as concentrações de 0 e 600mg/kg, porém as concentrações 600 e 700mg/kg não diferiram entre si, assemelhando-se ao resultado obtidos.

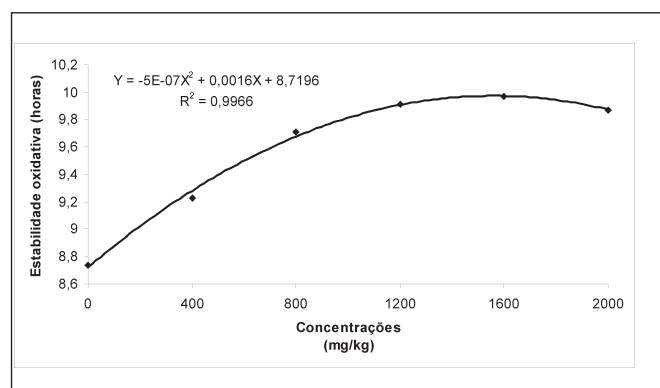


Figura 1. Estabilidade oxidativa do óleo de girassol em diferentes concentrações do extrato de coentro.

Para o palmitato de ascorbila, a estabilidade oxidativa aumentou proporcionalmente as concentrações, não demonstrando, deste modo, efeito pró-oxidante e obteve-se a seguinte equação de 1º grau: $Y = 0,046X + 10,829$, onde Y é a estabilidade oxidativa (horas) e X as concentrações (mg/kg) – Figura 2. De acordo com a análise de variância para o palmitato de ascorbila, as regressões, quadrática e cúbica, foram significativas ($P < 0,01$), porém o coeficiente de determinação da regressão linear ($R^2 = 0,9695$) foi maior que 0,9 sendo portanto, utilizada para explicar o comportamento do antioxidante palmitato de ascorbila.

Beddows, Jagait e Kelly²⁹ estudaram diferentes concentrações de palmitato de ascorbila no óleo de girassol e verificaram que quanto maior a concentração, maior foi o período de indução e, conseqüentemente, o fator de proteção.

O aumento do período de indução por meio da adição de um antioxidante tem sido relacionado à sua eficiência, que é expresso como fator de proteção ou índice antioxidante, isto é, a razão entre o período de indução de um óleo na presença do antioxidante e o período de indução do mesmo óleo na ausência do antioxidante³⁰. E quanto maior o valor do fator de proteção, melhor a atividade antioxidante³¹.

Na Tabela 1 são apresentados os fatores de proteção

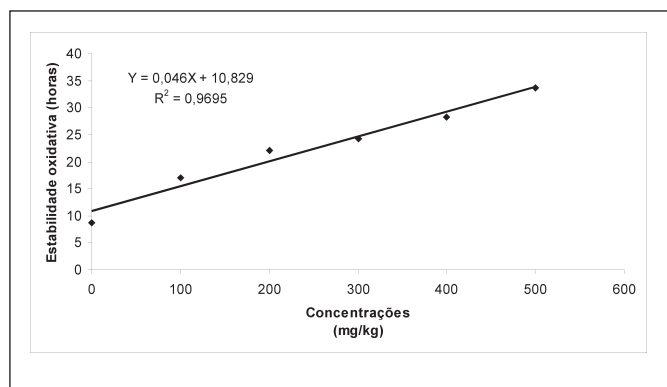


Figura 2. Estabilidade oxidativa do óleo de girassol em diferentes concentrações do palmitato de ascorbila.

Tabela 1. Fatores de proteção para os antioxidantes testados no óleo de girassol.

Concentrações mg/kg	Fator de proteção	
	Extrato de coentro	Palmitato de ascorbila
100		1,94
200		2,52
300		2,78
400	1,06	3,24
500		3,85
800	1,11	
1.200	1,13	
1.600	1,14	
2.000	1,13	

para todas as concentrações dos antioxidantes testadas, observando-se melhor eficiência do palmitato de ascorbila. É importante ressaltar que o palmitato de ascorbila utilizado neste estudo possui pureza de 10%, enquanto o extrato de coentro apresenta 0,92% de compostos fenólicos.

Com base na estabilidade oxidativa e no fator de proteção encontrado, a ordem da atividade antioxidante foi 500mg/kg PA > 400mg/kg PA > 300mg/kg PA > 200mg/kg PA > 100mg/kg PA > 1.600mg/kg EC > 2.000mg/kg EC = 1.200mg/kg EC > 800mg/kg EC > 400mg/kg EC. Portanto, os fatores de proteção mais elevados para o extrato de coentro e palmitato de ascorbila foram obtidos nas concentrações de 1.600 e 500mg/kg, respectivamente.

CONCLUSÃO

Entre as concentrações avaliadas dos antioxidantes neste estudo, 1.600mg/kg de extrato de coentro e 500mg/kg de palmitato de ascorbila promoveram maior estabilidade oxidativa ao óleo de girassol medida por meio do Rancimat.

O extrato de coentro, devido à sua atividade antioxidante, apresenta-se como uma alternativa natural para ser aplicado em óleos vegetais, pois além de não utilizar solventes tóxicos para a sua obtenção é de baixo custo.

A adição do palmitato de ascorbila ao óleo de girassol mostrou efeito positivo sobre a estabilidade oxidativa, o que o torna um antioxidante alternativo na conservação de óleos.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de Mestrado, processo 05/52732-9 e Auxílio à Pesquisa processo 05/59801-6.

REFERÊNCIAS

- Freitas SM. Girassol, um mercado em expansão. *Oleos Grãos*. 2000; 30-34.
- Food And Agriculture Organization. Statistical Databases. Disponível em: URL: <http://www.fao.org>. Acesso em: 30 mar. 2007.
- Turatti JM. Lipídios: aspectos funcionais e novas tendências. Campinas: ITAL; 2002. 78p.
- Gunstone FD. Fatty acid and lipid chemistry. London: Chapman & Hall; 1996. 252 p.
- Ramalho VC, Jorge N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quim Nova* 2006; 29 (4): 755-60.
- Reische DW, Lillard DA, Eitenmiller RR. Antioxidants. In: Akoh CC, Min DB. Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology. 2. ed. New York: Marcel Dekker; 2002. p. 489-516.

7. Coppen PP. The use of antioxidants. In: Allen JC, Hamilton RJ. (Ed.). Rancidity in foods. 3. ed. Gaithersburg: Aspen Publishers; 1999. p. 84-103.
8. Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação. Compêndio da Legislação de Alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos. São Paulo: ABIA, 2001. v. 1, p. 3.26.
9. Pokorný J. Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants? *Eur J Lipid Sci Technol* 2007; 108 (6): 629-42.
10. Nagem TJ, Albuquerque TTO, Miranda LCG. Ácidos fenólicos em cultivares de soja: ação antioxidante. *Arq Biol Tecnol* 1992; 35 (1): 129-138.
11. Tian LL, White PJ. Antioxidant of oat extract in soybean and cottonseed oils. *J Am Oil Chem Soc* 1994; 71 (10): 1079-86.
12. Pereira RB. Avaliação da atividade antioxidante de sementes de frutas cítricas [Dissertação de mestrado]. São Paulo, São Paulo: Universidade de São Paulo, 1996. 90 pp.
13. Dawes HW, Keene JB. Phenolic composition of kiwi-fruit juice. *J Agric Food Chem* 1999; 47 (6): 2398-403.
14. Ganthavorn C, Hughes JS. Inhibition of soybean oil oxidation by extracts of dry beans (*Phaseolus vulgaris*). *J Am Oil Chem Soc* 1997; 74 (3): 1025-30.
15. Melo EA, Mancini-Filho J., Guerra NB, Maciel GR. Atividade antioxidante de extratos de coentro (*Coriandrum sativum* L.) *Ciênc Tecnol Aliment* 2003; 23 (supl.): 195-9.
16. Al-Mofleh IA, Alhaider AA, Mossa JS, Al-Sohaibani MO, Rafatullah S, Qureshi S. Protection of gastric mucosal damage by *Coriandrum sativum* L. pretreatment in Wistar albino rats. *Environ Toxicol Pharmacol* 2006; 22 (1): 64-9.
17. Melo EA. Caracterização dos principais compostos antioxidantes presentes no coentro (*Coriandrum sativum* L.) [Tese de doutorado]. Pernambuco, Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2002. 150 pp.
18. Wangensteen H, Samuelsen AB, Malterud KE. Antioxidant activity in extracts from coriander. *Food Chem* 2004; 88 (2): 293-7.
19. Soares SE. Ácidos fenólicos como antioxidantes. *Rev Nutr* 2002; 15 (1): 71-81.
20. Singleton VL, Rossi JA. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic* 1965; 16 (3): 144-58.
21. American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign: AOCS; 1993.
22. Banzatto DA, Kronka SN. Experimentação agrícola. 4. ed. Jaboticabal: Funep; 2006. 237 p.
23. Keinänen M. Comparison of methods for the extraction of flavonoids from birch leaves (*Betula pendula* Roth.) carried out using high-performance liquid chromatography. *J Agric Food Chem* 1993; 41 (11): 1986-1990.
24. Dapkevicius A, Venskutonis R, Beek TA, Linszen JPH. Antioxidant activity of extracts obtained by different isolation procedures from some aromatic herbs grown in Lithuania. *J Sci Food Agric* 1998; 77 (1): 140-6.
25. Evans JC, Kodali DR, Addis PB. Optimal tocopherol concentration to inhibit soybean oil oxidation. *J Am Oil Chem Soc* 2002; 79 (1): 47-51.
26. Jung MY, Min DB. Effects of α , γ , e δ tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J Food Sci* 1990; 55 (5): 1464-5.
27. Schuler P. Natural antioxidants exploited commercially. In: Hudson BJB. (Ed.). Food antioxidants. London: Elsevier Applied Science; 1990. p. 99-170.
28. Ramalho VC. Ação antioxidante de alfa-tocoferol e extrato de alecrim em óleo de soja submetido à termoxidação [Dissertação de mestrado]. São José do Rio Preto, São Paulo: 2005. 154 pp.
29. Beddows CG, Jagait C, Kelly MJ. Effect of ascorbyl palmitate on the preservation of α -tocopherol in sunflower oil, alone and with herbs and spices. *Food Chem* 2001; 73 (3): 255-61.
30. Mezouari S, Eichner K. Evaluation of the stability of blends of sunflower and rice bran oil. *Eur J Lipid Sci Technol* 2007; 109 (5): 531-5.
31. Elizabel BE, Bressa F, Rosa MD. Antioxidative action of maillard reactions volatiles: influence of maillard solution level. *J Am Oil Chem Soc* 1992; 69 (3): 331-4.