

Efeito do método de extração no perfil fenólico e na atividade antioxidante de extratos de casca de marmelo

Alexis Pereira,^{1,2} Souha Othman,^{1,2} Mikel Añibarro-Ortega,^{1,2} Maria Inês Dias,^{1,2}
José Pinela,^{1,2*} Lillian Barros^{1,2}

¹ Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal
² Laboratório Associado para a Sustentabilidade e Tecnologia em Regiões de Montanha (SusTEC), Instituto Politécnico de Bragança, Portugal

*jpinela@ipb.pt

Introdução

O marmelo é o fruto de uma pequena árvore decídua (*Cydonia oblonga* Mill.) nativa do Cáucaso e cultivada em vários países, incluindo Portugal. Devido ao seu sabor amargo e adstringente, o marmelo é geralmente processado em produtos alimentares açucarados, tais como a marmelada, um doce típico português. Durante a confeção deste alimento, a casca deste fruto é frequentemente descartada como subproduto. Apesar disso, estudos anteriores apontaram que a casca do marmelo possui compostos bioativos com efeitos promotores de saúde, bem como propriedades bioativas. Assim, este trabalho teve como objetivo comparar o perfil fenólico e a atividade antioxidante *in vitro* de extratos de casca de marmelo obtidos por maceração dinâmica hidroetanólica e decocção.



Fig. 1 HPLC-DAD-ESI/MSⁿ usado na identificação e quantificação de compostos fenólicos

Metodologia

Os extratos de casca de marmelo foram preparados pelas técnicas de maceração dinâmica hidroetanólica e decocção. O rendimento de extração foi avaliado gravimetricamente e os compostos fenólicos detetados nos extratos foram caracterizados por HPLC-DAD-ESI/MS (Fig. 1); a atividade antioxidante foi avaliada *in vitro* pelos ensaios de inibição da formação de substâncias reativas aos ácido tiobarbitúrico (TBARS) e da hemólise oxidativa.

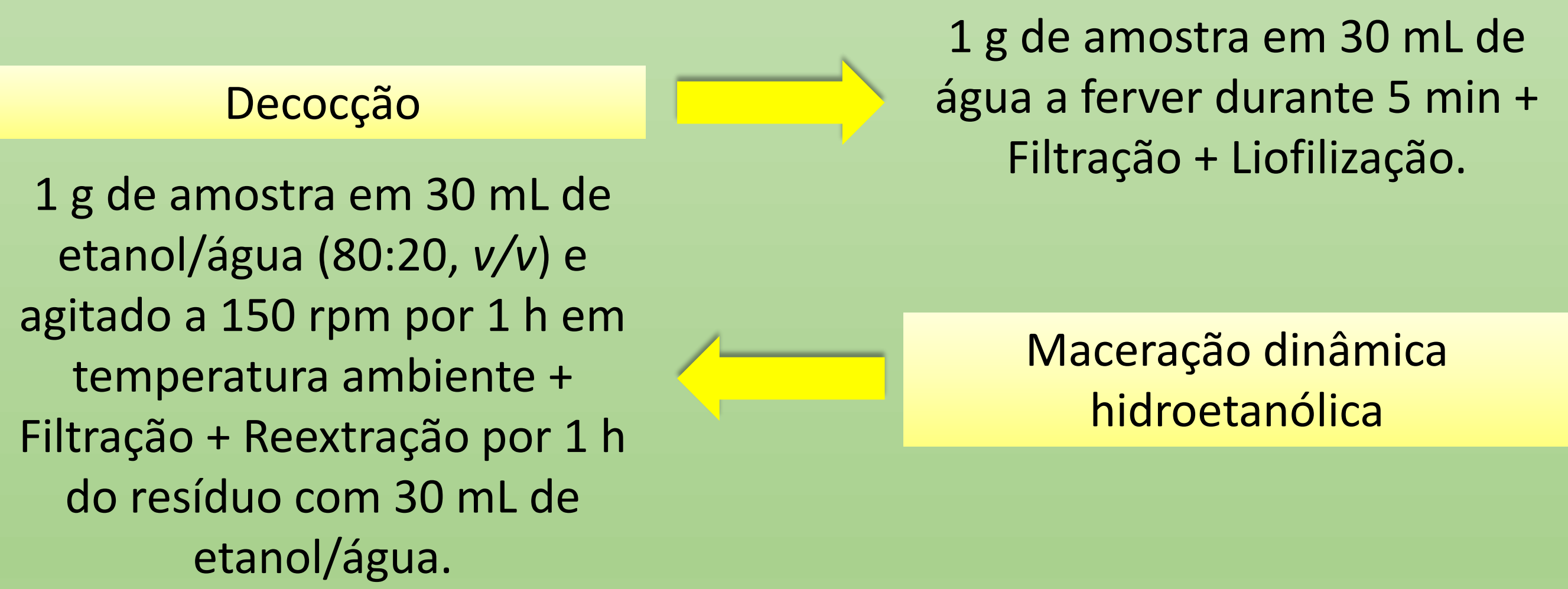


Fig. 2 Esquema da extração por maceração dinâmica hidroetanólica e por decocção.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo apoio financeiro através dos fundos nacionais FCT/MCTES ao CIMO (UIDB/00690/2020 e UIDP/00690/2020) e SusTEC (LA/P/0007/2021); à FCT pelos contratos de M.I. Dias (CEECINS), J. Pinela (CEECIND/01011/2018) e L. Barros (CEECINS) e pela bolsa de doutoramento de M. Añibarro-Ortega (2020.06297.BD). A. Pereira agradece a sua bolsa de investigação no âmbito do projeto IntegraValor (POCI01-0247-FEDER-072241). Ao Ministério da Educação, Ciência e Desenvolvimento Tecnológico da República da Sérvia (451-03-9/2021-14/200007). Trabalho financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Operacional Regional Norte 2020, no âmbito do Projeto Mobilizador Norte-01-0247- FEDER-024479: ValorNatural® e do Projeto Norte-01-0145-FEDER-000042: GreenHealth.

Resultados e Discussão

Foram identificados dezasseis compostos fenólicos, os quais foram organizados em três grupos: ácidos fenólicos (5 compostos), flavan-3-óis (9 compostos) e flavonóis (2 compostos) (Tabela 1). O extrato hidroetanólico apresentou teores mais elevados de flavan-3-óis (2,66 mg/g extrato) e, em contrapartida, o extrato aquoso apresentou níveis mais elevados de ácidos fenólicos (1,33 mg/g extrato) e flavan-3-óis (0,89 mg/g extrato). Ainda assim, o extrato hidroetanólico teve um conteúdo total de polifenóis (4,70 mg/g extrato) superior ao extrato aquoso (4,27 mg/g extrato).

Tabela 1. Concentração dos compostos fenólicos identificados nos extratos de casca marmelo obtidos por maceração dinâmica hidroetanólica e decocção.

Pico	Rt (min)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	[M-H] ⁺ (m/z)	Identificação	Concentração (mg/g extrato)	
					Maceração hidroetanólica	Decocção
1 ^A	4.43	325	353	Ácido <i>cis</i> -3- <i>O</i> -cafeoilquinico	0,372 ± 0,004	0,399 ± 0,008
2 ^B	5.85	292	337	Ácido <i>trans</i> -3- <i>O</i> -cafeoilquinico	0,087 ± 0,004	0,082 ± 0,002
3 ^A	6.56	326	353	Ácido 3- <i>O</i> - <i>p</i> -cumaroilquinico	0,498 ± 0,005	0,63 ± 0,02
4 ^A	7.43	323	353	Ácido <i>cis</i> -5- <i>O</i> -cafeoilquinico	0,192 ± 0,007	0,183 ± 0,006
5 ^C	8.63	275	289	Ácido <i>trans</i> -5- <i>O</i> -cafeoilquinico	0,218 ± 0,003	0,182 ± 0,002
6 ^B	10.47	311	337	(+)-Catequina	0,028 ± 0,002	0,037 ± 0,002
7 ^C	11.08	276	865	Ácido 5- <i>O</i> -cumaroilquinico	0,76 ± 0,02	0,557 ± 0,006
8 ^C	12.52	272	1153	Trímero de (epi)catequina do tipo β	0,330 ± 0,008	0,226 ± 0,007
9 ^C	13.83	298	577	Tetrâmero de (epi)catequina do tipo β	0,3 ± 0,02	0,233 ± 0,002
10 ^C	14.16	280	1153	Dímero de (epi)catequina do tipo β	0,192 ± 0,009	0,152 ± 0,002
11 ^C	14.57	271	865	Tetrâmero de (epi)catequina do tipo β	0,385 ± 0,005	0,302 ± 0,005
12 ^C	15.10	275	865	Trímero de (epi)catequina do tipo β	0,185 ± 0,007	0,146 ± 0,006
13 ^C	15.76	275	865	Trímero de (epi)catequina do tipo β	0,128 ± 0,002	0,126 ± 0,004
14 ^D	16.70	355	609	Trímero de (epi)catequina do tipo β	0,427 ± 0,001	0,490 ± 0,002
15 ^C	17.52	268	863	Quercetina- <i>O</i> -desoxi-hexosil-hexósido	0,171 ± 0,007	0,120 ± 0,002
16 ^D	19.86	357	593	Procianidina com ligação do tipo A	0,435 ± 0,004	0,403 ± 0,003
Σ Ácidos fenólicos					1,18 ± 0,02	1,33 ± 0,03
Σ Flavan-3-óis					2,662 ± 0,005	2,04 ± 0,01
Σ Flavonóis					0,862 ± 0,003	0,893 ± 0,005
Σ Compostos fenólicos					4,70 ± 0,02	4,27 ± 0,03

Os ácidos 3-*O*-*p*-cumaroilquinico (0,63 mg/g) e 5-*O*-cumaroilquinico (0,76 mg/g) foram os compostos detetados em maior quantidade nos extratos aquoso e hidroetanólico, respetivamente. Por outro lado, a (+)-catequina foi o composto identificado em menor quantidade, com cerca de 0,037 e 0,027 mg/g de extrato aquoso e hidroetanólico, respetivamente. Quanto aos ensaios de atividade antioxidante, o extrato hidroetanólico apresentou melhores resultados que o extrato aquoso, com valores de IC₅₀ de 39,2 µg/mL para TBARS e de 115, 230 e 348 µg/mL para OxHLIA a Δt de 60, 120 e 360 min, respetivamente (Fig. 3).

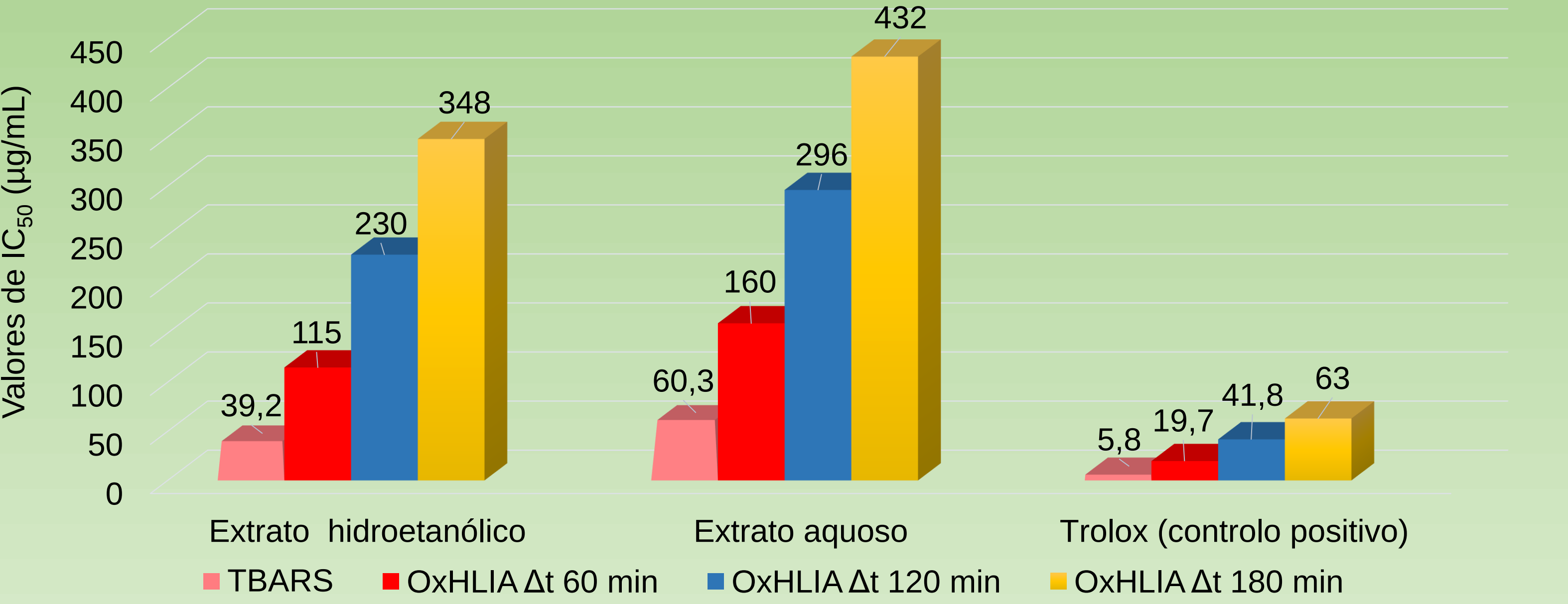


Fig. 3 Atividade antioxidante dos extratos de casca de marmelo avaliada pelos ensaios TBARS e OxHLIA.

Conclusão

Os resultados evidenciaram que o método de extração afeta a extração de compostos fenólicos e, consequentemente, a atividade antioxidante. Desta forma, a casca do marmelo poderá ser reinserida na cadeia de valor através da sua reutilização em ingredientes naturais antioxidantes para alimentos e bebidas.