

# 11º Encontro de Química dos Alimentos

Qualidade dos alimentos: novos desafios

Bragança, 2012  
16-19 Setembro

**Atas**

ISBN  
978-972-745-141-8



# **Caracterização e atividade antioxidante da fração fenólica de *Coprinopsis atramentaria* e *Xerocomus chrysenteron*, dois cogumelos silvestres do Nordeste de Portugal**

*Sandrina A. Heleno*, <sup>a,b</sup> *Anabela Martins*, <sup>b</sup> *Maria João R.P. Queiroz*, <sup>a</sup>  
*Isabel C.F.R. Ferreira* <sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Centro de Química, Universidade do Minho, Braga, Portugal*

<sup>b</sup>*Centro de Investigação de Montanha, Escola Superior Agrária, Bragança, Portugal*

\*iferreira@ipb.pt

**Palavras-chave:** *Coprinopsis atramentaria*; *Xerocomus chrysenteron*; Extrato fenólico; Atividade antioxidante; Caracterização química.

## **RESUMO**

Neste trabalho, analisou-se a fração fenólica de dois cogumelos silvestres comestíveis (*Coprinopsis atramentaria* (Bull.) e *Xerocomus chrysenteron* (Bull.) provenientes de Bragança. Os compostos químicos identificados nesta fração foram relacionados com a sua atividade antioxidante avaliada pela atividade captadora de radicais livres, poder redutor, inibição da peroxidação lipídica pela descoloração do  $\beta$ -caroteno e em homogeneizados de células cerebrais de animais. Os ácidos fenólicos *p*-hidroxibenzóico e *p*-cumárico, e ainda o ácido cinâmico, foram identificados e quantificados nas duas espécies de cogumelos.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os cogumelos contêm uma enorme diversidade de biomoléculas com propriedades nutricionais e/ou medicinais, sendo também fontes de antioxidantes tais como compostos fenólicos e tocoferóis [1]. Os compostos fenólicos, em particular, exibem uma vasta gama de propriedades medicinais, de entre as quais as antialérgicas, anti-inflamatórias, antimicrobianas e antitumorais, têm sido relacionadas com a sua atividade antioxidante. Estes compostos podem atuar como agentes redutores, captadores de radicais livres ou quelantes de iões metálicos, tendo já sido identificados em diferentes espécies de cogumelos silvestres do Nordeste de Portugal [2].

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Amostras e preparação dos extratos**

As amostras de *Coprinopsis atramentaria* (Bull.) e *Xerocomus chrysenteron* (Bull.) foram colhidas em Bragança (Nordeste de Portugal) em julho de 2011. Após a sua identificação

taxonômica, algumas amostras foram guardadas no Herbário da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança e outras foram liofilizadas e pulverizadas para análise.

Os extratos foram obtidos usando metanol:água 80:20 (v/v) como solvente de extração realizada a -20 °C.

## 2.2. Avaliação da atividade antioxidante

A atividade captadora de radicais DPPH foi avaliada usando um leitor de microplacas através da diminuição da percentagem de descoloração desses radicais:  $[(A_{DPPH}-A_S)/A_{DPPH}] \times 100$ , onde  $A_S$  é a absorvância da solução que contém a amostra a 515 nm, e  $A_{DPPH}$  é a absorvância da solução de DPPH. O poder redutor foi avaliado através da capacidade da transformação do  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$ , medindo-se a absorvância a 690 nm no leitor de microplacas acima mencionado. A inibição da descoloração do  $\beta$ -caroteno foi avaliada através da neutralização de radicais livres de linoleato e calculada através da fórmula: (absorvância do  $\beta$ -caroteno após 2h de ensaio/conteúdo inicial de  $\beta$ -caroteno)  $\times 100$ . A inibição da peroxidação lipídica em homogeneizado cerebral de porco foi avaliada pela diminuição da formação de substâncias reativas do ácido tiobarbitúrico (TBARS) acompanhada através da absorvância a 532 nm. A percentagem de inibição da peroxidação lipídica (%) foi calculada utilizando a seguinte fórmula:  $[(A - B)/A] \times 100\%$ , onde A e B eram as absorvâncias do controlo e da solução com a amostra, respetivamente. Todos os resultados foram expressos em valores de  $EC_{50}$  (concentração de extrato responsável por 50% de atividade antioxidante ou 0,5 de absorvância no ensaio do poder redutor). Utilizou-se trolox como padrão.

## 2.3. Caracterização dos extratos

Os extratos foram caracterizados através de HPLC-DAD-MS, de acordo com os seus espectros de UV e MS e comparação dos tempos de retenção com padrões. Para a quantificação dos compostos fenólicos, utilizaram-se curvas de calibração dos diferentes compostos fenólicos identificados.

Mais detalhes sobre a metodologia poderão ser consultados na referência [3].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tem sido descrito que a atividade antioxidante dos ácidos fenólicos (ArOH) está relacionada com a presença de grupos hidroxilo na molécula, através de mecanismos de transferência de *i*) átomos de hidrogénio:  $LOO^{\bullet} + ArOH \rightarrow LOOH + ArO^{\bullet}$ ; o radical  $ArO^{\bullet}$  tem que ser estável para que possa reagir lentamente com o substrato, LH, e rapidamente com o  $LOO^{\bullet}$  interrompendo as reações em cadeia, ou *ii*) eletrões:  $LOO^{\bullet} + ArOH \rightarrow LOO^{-} + ArOH^{+}$ ;  $ArOH^{+} + H_2O \leftrightarrow ArO^{\bullet} + H_3O^{+}$ ;  $LOO^{-} + H_3O^{+} \leftrightarrow LOOH + H_2O$  [4]. A introdução de um segundo grupo hidroxilo nas posições *orto* ou *para* parece aumentar a atividade antioxidante.

Assim, o ácido *o*-difênol protocatéuico parece ser mais eficiente do que o correspondente monofenol, *p*-hidroxibenzóico [5].

Os ácidos fenólicos *p*-hidroxibenzóico e *p*-cumárico, e ainda o ácido cinâmico, foram identificados e quantificados nas duas espécies de cogumelos (Tabela 1).

**Tabela 1:** Atividade antioxidante (expressa em valores de EC<sub>50</sub>; mg/mL) dos extratos fenólicos de *C. atramentária* e *X. chrysenteron*.

	<i>Coprinopsis atramentaria</i>	<i>Xerocomus chrysenteron</i>
Atividade captadora de DPPH	3,87 ± 0,41	2,06 ± 0,46
Poder redutor	1,29 ± 0,11	1,28 ± 0,02
Inibição da descoloração β-caroteno	1,03 ± 0,07	0,95 ± 0,06
Inibição da formação TBARS	1,09 ± 0,18	0,44 ± 0,07

O ácido protocatéuico, com dois grupos hidroxilo, foi apenas identificado em *X. chrysenteron* e parece contribuir mais para a atividade antioxidante, uma vez que apesar da maior quantidade de ácidos fenólicos ter sido observada em *C. atramentaria*, a amostra de *X. chrysenteron* apresentou maior atividade captadora de radicais e maior capacidade de inibição da peroxidação lipídica (Tabela 2).

**Tabela 2.** Caracterização química dos extratos de *C. Atramentaria* e *X. Chrysenteron*.

	<i>Coprinopsis atramentaria</i>	<i>Xerocomus chrysenteron</i>
Ácido protocatéuico (mg/100 g dw)	nd	0,54 ± 0,04
Ácido <i>p</i> -hidroxibenzóico (mg/100 g dw)	4,71 ± 0,14	0,98 ± 0,13
Ácido <i>p</i> -cumárico (mg/100 g dw)	0,82 ± 0,04	0,55 ± 0,01
Ácidos fenólicos totais (mg/100 g dw)	5,53 ± 0,09	2,06 ± 0,18
Ácido cinâmico (mg/100 g dw)	1,70 ± 0,11	0,55 ± 0,02

dw- massa seca; nd- não detetado.

A inclusão dos cogumelos na dieta alimentar pode trazer benefícios para a saúde tendo em conta as suas propriedades antioxidantes. No entanto, são também importantes estudos que comprovem a bioatividade não só dos ácidos fenólicos mas também dos seus metabolitos obtidos *in vivo*.

**Agradecimentos:** FCT e FEDER, COMPETE/QREN/EU- Projeto PTDC/AGR-ALI/110062/200, centros de investigação PEst-C/QUI/UI0686/2011 e PEst-OE/AGR/UI0690/2011, e SFRH/BD/70304/2010 de S.A. Heleno.

**Referências:**

- [1] ICFR Ferreira, L Barros, RMV Abreu, *Curr Med Chem* 2009, 16, 1543–1560.
- [2] JA Vaz, L Barros, A Martins, JS Morais, MH Vasconcelos, ICFR Ferreira, *LWT* 2010, 44, 343-346.
- [3] SA Heleno, L Barros, A Martins, MJRP Queiroz, C Santos-Buelga, ICFR Ferreira, *J Agric Food Chem*, 2012, 60, 4634–4640.
- [4] M-E Cuvelier, H Richard, C Berset, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1992, 56, 324-325.
- [5] JS Wright, ER Johnson, GA DiLabio, *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 1173-1183.