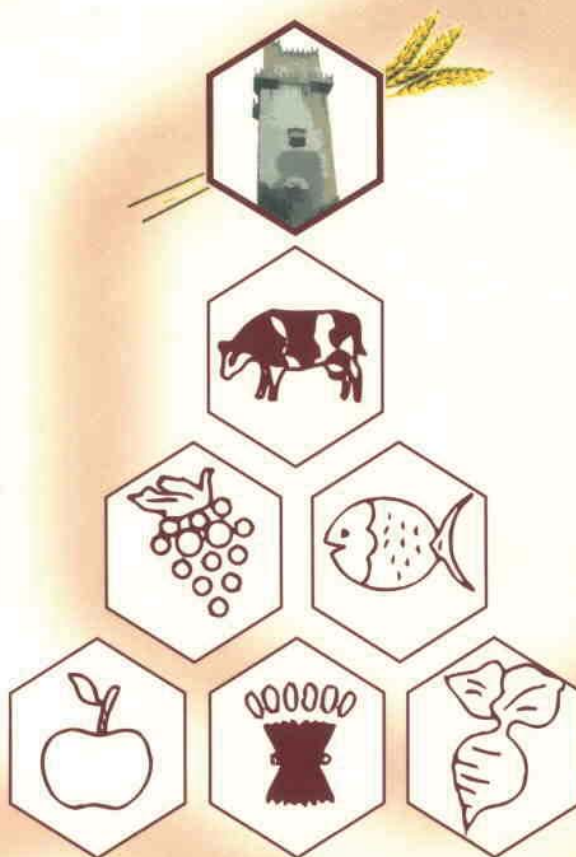


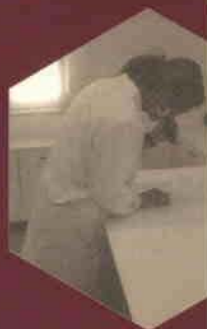
ACTAS DO 8º ENCONTRO DE QUÍMICA DOS ALIMENTOS



Alimentos Tradicionais, Alimentos Saudáveis e Rastreabilidade

Beja, Março de 2007

Instituto Politécnico de Beja
Escola Superior Agrária de Beja
Sociedade Portuguesa de Química



INFLUÊNCIA DA TORRA DE AVELÃS NA SUA COMPOSIÇÃO EM VITAMINA E

Amaral, J.S.^{1,2,*}, Casal, S.³, Seabra, R.¹, Oliveira, M.B.P.P.³

REQUIMTE, ¹ Serviço de Farmacognosia e ³ Serviço de Bromatologia, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, R. Aníbal Cunha, 164, 4050-047 Porto, Portugal.

² Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Qta de Sta Apolónia, ap. 134, 5301-857 Bragança, Portugal.

Tel +351-273 303 138 Fax +351-284 388 207 e-mail: jamaral@ipb.pt

Palavras-chave: vitamina E, avelã, torra, HPLC/DAD/FL

Resumo: Neste trabalho avaliou-se o efeito da torra da avelã (*Corylus avellana* L.) na sua composição em tocoferóis e tocotrienóis. Para tal, procedeu-se à quantificação dos diferentes vitâmeros em avelãs submetidas a diversas torras, compreendendo diferentes temperaturas (125, 145, 165 e 185 e 200 °C) e tempos de exposição (5, 15 e 30 min). As amostras foram analisadas utilizando-se uma metodologia de HPLC/DAD/FL previamente validada. Apesar de se verificar uma tendência de perdas crescentes com os aumentos de temperatura e tempo de torra, o decréscimo máximo do teor total comparativamente à amostra crua foi de 9,2%, tendo-se observado comportamentos distintos por parte dos diversos vitâmeros presentes na avelã.

1. INTRODUÇÃO

A avelã é um fruto seco consumido à escala mundial representando um produto de grande importância económica com produção superior a 700 000 toneladas no ano 2005 (FAO, 2006). A avelã é principalmente utilizada como ingrediente em diversos produtos tais como chocolates, bolos, cereais, gelados e cremes para barrar. Apenas uma pequena parte (8 a 10%) do total de avelãs produzidas mundialmente é consumida fresca sendo a maioria utilizada após torrefacção [1]. A torra é um processo geralmente realizado com o principal objectivo de modificar as características sensoriais do alimento, sendo estas modificações maioritariamente determinadas pela sua composição química (teores em água, gordura, proteína e hidratos de carbono), mas também pela presença de oxigénio e pelas temperaturas e tempos de torra utilizados [2]. Ao mesmo tempo, outros objectivos como a diminuição da humidade, a destruição de microrganismos e a inactivação de determinadas enzimas é também alcançada, contribuindo para a preservação e segurança do alimento.

O processamento térmico de alimentos é frequentemente associado à perda ou à diminuição de actividade de determinados compostos bioactivos. Entre outros compostos potencialmente benéficos, a avelã contém tocoferóis e tocotrienóis, geralmente referidos de uma forma global como vitamina E. No organismo, estes compostos funcionam como antioxidantes fisiológicos, protegendo compostos potencialmente oxidáveis como certas vitaminas e ácidos gordos insaturados.

Para estudar a influência do processamento térmico, procedeu-se à quantificação dos diferentes vitâmeros na amostra crua e após submissão a diferentes temperaturas e tempos de torra, utilizando uma metodologia de HPLC/DAD/FL previamente validada [3].

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

Uma amostra de aproximadamente 3 kg de avelãs sem casca, retirada aleatoriamente de um lote de 50 kg, foi fornecida pela indústria transformadora Transagri Lda. (Mangualde, Portugal). As condições preferencialmente utilizadas na torra de avelã a nível industrial (145 °C, 15 min) foram reproduzidas à escala laboratorial. Para além destas condições, foram igualmente testadas as seguintes: 125 °C, 15 min; 125 °C, 30 min; 165 °C, 15 min; 165 °C, 30 min; 185 °C, 15 min e 200 °C, 5 min. As diversas torras foram realizadas numa estufa de ar forçado (WTC, Tuttlinger, Germany).

2.2 Reagentes e padrões

Preparou-se uma mistura padrão contendo os 8 vitâmeros (α -, β -, γ - e δ -tocoferóis e tocotrienóis, Calbiochem, La Jolla, USA) em proporções relativas similares às existentes na matriz em estudo. Como padrão interno utilizou-se uma solução de tocol (Matreya Inc., PA, USA) com concentração de 500 $\mu\text{g/ml}$ em *n*-hexano. Como anti-oxidante, utilizou-se uma solução de butilhidroxitolueno (Aldrich, Madrid, Espanha) preparada em *n*-hexano com concentração de 10 mg/ml. Todas as soluções foram preparadas numa sala escura com luz vermelha.

2.3 Processo extractivo

Uma amostra rigorosamente pesada (aproximadamente 300 mg) de miolo de avelã moído foi colocada num tubo de vidro com rolha (Supelco, Bellefonte, PA, USA) e homogeneizado em vórtex com 2 ml de etanol, durante 1 min. Subsequentemente, adicionou-se *n*-hexano (4 ml), homogeneizou-se durante 1 min, adicionou-se solução saturada de cloreto de sódio (2 ml) e homogeneizou-se novamente durante 1 min. Após centrifugação (2 min, 5000 g) removeu-se cuidadosamente a fase orgânica para outro tubo de vidro. A amostra foi re-extraída duas vezes com *n*-hexano (4 ml). Os extractos orgânicos foram reunidos no mesmo tubo de vidro e evaporados à secura em corrente de azoto e à temperatura ambiente, utilizando um módulo Reacti-Therm (Pierce, Rockford, IL, USA). O resíduo foi transferido com 1,5 ml de *n*-hexano para um tubo de microcentrífuga e desidratado com sulfato de sódio anidro. O extracto foi centrifugado (20s, 10000 g), transferido para um frasco escuro e injectado no sistema de HPLC.

2.4 Análise cromatográfica

As análises foram realizadas num cromatógrafo Jasco (Japão), equipado com uma bomba PU-980, um injectador automático AS-950 com um loop de 10 μl , um detector de díodos e um detector de fluorescência FP-920. Os dados obtidos foram analisados através do software Borwin-PDA Controller (JMBS, França). A separação cromatográfica dos compostos realizou-se à temperatura ambiente, utilizando uma coluna de fase normal Inertsil 5 SI (250 x 3 mm; Varian, Middelburg, Netherlands). Como fase móvel, utilizou-se uma mistura *n*-hexane/dioxano (95,5:4,5, v/v), eluindo com um fluxo de 0,7 ml/min num programa isocrático. O efluente foi monitorizado com um detector de díodos ligado em série com um detector de fluorescência (λ excitação = 290 nm; λ emissão = 330nm). Os compostos foram identificados por comparação cromatográfica com padrões (comparação de espectros UV e tempos de retenção). A quantificação dos compostos foi feita com base no sinal obtido pelo detector de fluorescência, utilizando o método do padrão interno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todas as amostras estudadas, foram detectados e quantificados sete compostos: α -, β -, γ - e δ -tocoferóis e α -, β - e γ -tocotrienóis. A Tabela 1 mostra a composição de cada uma das amostras estudadas.

Tabela 1 – Composição em tocoferóis e tocotrienóis (mg/ kg avelã, peso seco) de avelã crua e sujeita a diferentes torras.

Amostra	Tocoferóis e Tocotrienóis							Total
	α -T	α -TTR	β -T	γ -T	β -TTR	γ -TTR	δ -T	
Crua	167,13 \pm 3,58	1,29 \pm 0,01	5,79 \pm 0,05	6,64 \pm 0,09	0,21 \pm 0,00	0,84 \pm 0,01	0,68 \pm 0,03	182,6
125 °C/15 min	161,58 \pm 0,58	1,58 \pm 0,05	5,61 \pm 0,04	4,72 \pm 0,06	0,24 \pm 0,00	0,81 \pm 0,02	0,57 \pm 0,01	175,1
125 °C/30 min	168,97 \pm 0,20	1,66 \pm 0,02	6,40 \pm 0,03	8,22 \pm 0,02	0,22 \pm 0,01	0,85 \pm 0,02	0,94 \pm 0,01	187,3
145 °C/15 min	157,75 \pm 0,13	1,94 \pm 0,05	5,11 \pm 0,06	4,90 \pm 0,05	0,21 \pm 0,01	0,79 \pm 0,02	0,50 \pm 0,01	171,2
165 °C/15 min	157,65 \pm 0,43	4,16 \pm 0,02	5,35 \pm 0,01	5,22 \pm 0,04	0,19 \pm 0,01	1,70 \pm 0,03	0,73 \pm 0,01	175,0
165 °C/30 min	155,36 \pm 0,21	3,12 \pm 0,03	5,17 \pm 0,02	3,82 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01	0,93 \pm 0,01	0,67 \pm 0,00	169,2
185 °C/15 min	151,71 \pm 0,12	2,50 \pm 0,05	4,77 \pm 0,01	3,89 \pm 0,02	0,17 \pm 0,01	0,75 \pm 0,01	0,42 \pm 0,01	164,2
200 °C/5 min	158,45 \pm 0,72	2,84 \pm 0,07	5,84 \pm 0,06	4,57 \pm 0,00	0,23 \pm 0,00	1,46 \pm 0,00	0,44 \pm 0,00	173,8

média \pm desvio padrão de três determinações. Designação das amostras segundo a torra a que foram submetidas. T: tocoferol; TTR: tocotrienol.

Em todas as amostra o α -tocoferol foi o composto predominante, seguindo-se os tocoferóis β e γ . Para todas as torras efectuadas, a diminuição do teor total em vitamina E foi sempre inferior a 10% da quantidade inicialmente existente na amostra crua, tendo-se verificado a diminuição mais acentuada na amostra de avelãs torradas a 185 °C /15 min.

Neste estudo verificou-se que, com o aumento da temperatura e tempo de torra, os diferentes vitâmeros apresentaram comportamentos diversos. Relativamente ao α -tocoferol, vitâmero mais abundante na avelã, observou-se uma ligeira diminuição da sua quantidade inicial, tendo-se atingido a maior perda para a amostra torrada a 185 °C /15 min (menos 9,2 % do que o controlo). Esta amostra foi igualmente a que evidenciou maiores perdas de β e δ -tocoferóis (17,6% e 37,5%, respectivamente). Relativamente ao γ -tocoferol, a amostra que apresentou a redução de teor mais acentuada foi a correspondente à torra efectuada a 165 °C /30 min (42,5%), tendo ocorrido perdas quase idênticas na torra a 185 °C /15 min (41,4%). Relativamente à estabilidade dos diferentes tocoferóis quando submetidos a processamento térmico, verifica-se que as conclusões obtidas em alguns estudos não são coincidentes, sendo até por vezes contraditórias. Alguns estudos sugerem que durante o processamento térmico o tocoferol menos estável é o vitâmero α [4-6], ao passo que outros demonstram que este vitâmero é até bastante estável a elevadas temperaturas [7, 8]. Considerando os resultados apresentados na Tabela 1, constata-se que o α -tocoferol foi o vitâmero menos afectado pelas condições de torra mais drásticas (decréscimo máximo de 9,2% comparativamente com a amostra crua), ao passo que o vitâmero γ -tocoferol parece ser o vitâmero com maior susceptibilidade ao processamento térmico (decréscimo máximo de 42,5% comparativamente com a amostra crua).

Os valores apresentados na Tabela 1, permitem ainda verificar a ocorrência de aumentos pontuais da quantidade de alguns vitâmeros. A ocorrência deste comportamento foi anteriormente verificado em outras matrizes [8, 9] tendo sido justificado por um aumento da extractibilidade de alguns dos vitâmeros da vitamina E devido ao pré-tratamento térmico aplicado. Lee et al. (2004) e Seybold et al. (2004) sugeriram que os vitâmeros para os quais se verificaram os aumentos poderiam estar ligados a proteínas membranares ou outros compostos, nomeadamente fosfolípidos, ocorrendo a quebra destas ligações em consequência do tratamento térmico, obtendo-se consequentemente extracções com rendimentos superiores.

Resultados anteriormente obtidos para a matriz em estudo parecem estar de acordo com esta hipótese, uma vez que, comparativamente à extracção com n-hexano, a saponificação da amostra permitiu aumentar a quantidade extraída de γ -tocoferol (> 7%) e γ -tocotrienol (> 27%), e que com a extracção em Soxhlet o rendimento da extracção do α -tocotrienol foi 42% superior [3]. No entanto, esta hipótese não justifica os níveis de α -tocotrienol obtidos na amostra 165 °C/15 min, cerca de três vezes superiores aos da amostra crua. Pela análise dos espectros obtidos no DAD verificou-se que, para as torras realizadas acima dos 145 °C o pico correspondente ao α -tocotrienol continha um outro composto, provavelmente um produto de degradação de algum dos tococromanóis existentes na amostra. Este composto, não identificado, apresentou um máximo de absorção a 270 nm e não a 293 nm como seria esperado para o α -tocotrienol. Como os compostos co-eluem, foram ambos quantificados como α -tocotrienol, explicando os valores anormalmente elevados verificados em algumas das amostras submetidas a torra.

Comparativamente aos valores obtidos para a amostra crua, verificou-se que a torra realizada durante 30 min a 125 °C conduziu a um aumento do teor de todos os vitâmeros detectados na avelã, obtendo-se um incremento de 2,6% do teor total em Vitamina E. Em alguns casos o aumento em termos de percentagem relativa comparativamente ao controlo foi elevado, especialmente para os vitâmeros δ - (39,2%) e γ -tocoferol (23,8%), ao passo que para outros foi reduzido, nomeadamente para os vitâmeros α -tocoferol (1,1%) e γ -tocotrienol (1,4%). Refira-se ainda que, nos casos do α - e γ -tocoferol esta foi a única torra onde se verificou este comportamento. No entanto, apesar da torra conduzida nestas condições poder conduzir a um incremento no teor destes compostos benéficos para a saúde, verificou-se que, comparativamente às condições utilizadas pela indústria (145 °C/15 min), as avelãs apresentaram uma coloração menos atractiva e uma maior dificuldade de remoção da película que envolve a avelã.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que, apesar de se assistir a uma tendência de perdas crescentes com os aumentos de temperatura e tempo de torra, a diminuição do teor total em Vitamina E em consequência do processamento térmico parece ser relativamente modesta (máximo de 9,2% comparativamente à amostra crua), observando-se contudo comportamentos diversos por parte dos diferentes vitâmeros presentes na avelã. Tendo-se obtido avelãs com teores superiores nos compostos estudados para a torra realizada a 125 °C/30 min, poderá ser interessante proceder à realização de testes de análise sensorial por forma a avaliar a aceitabilidade dos consumidores a este produto com coloração amarelada face à avelã obtida em condições industriais com coloração mais atractiva (amarelo-dourado).

Referências

- [1] – F. Ozdemir, I. Akinci – J. Food Eng. **63** (2004) 341
- [2] – P. Fellows – Roasting and Baking. In *Food Processing Technology, Principles and Practice*, Second Edition, CRC Press: Boca Raton (2000)
- [3] – J.S. Amaral, S. Casal, D. Torres, R.M. Seabra, B.P.P. Oliveira – Anal. Sci. **21** (2005) 1545
- [4] – E. Niki, T. Saito, A. Kawakami, Y. Kamiya – J. Biol. Chem. **259** (1984) 4177
- [5] – D. Barrera-Arellano, V. Ruiz-Méndez, J. Velasco, G. Márquez-Ruiz, C.J. Dobarganes – Sci. Food Agric. **82** (2002) 1696
- [6] – H. Yoshida, N. Hirooka, G. Kajimoto – J. Food Sci. **56** (1991) 1042
- [7] – K.I. Holownia, M.C. Erickson, M.S. Chinnan, R.R. Eitenmiller – Food Res. Int. **34** (2001) 77
- [8] – C. Seybold, K. Frohlich, R. Bitsch, K. Otto, V. Bohm – J. Agric. Food Chem. **52** (2004) 7009
- [9] – Y. Lee, S. Oh, J. Chang, I. Kim – Food Chem. **84** (2004) 1