

Comunicação

Influência do extrato de alho na estabilidade oxidativa do óleo de soja refinado

Michelle Cardoso Coimbra¹, Patrícia Vieira Del Ré², Neuza Jorge³

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do extrato de alho na estabilidade oxidativa do óleo de soja refinado sob estocagem. O alho foi descascado, seco a 55 °C por três horas, triturado e, em seguida, submetido à extração com metanol. O filtrado resultante foi evaporado a 40 °C. O extrato de alho foi aplicado no óleo de soja nas concentrações de 1.000, 1.500 e 2.000 mg/kg e submetido ao teste acelerado de estufa a 65 °C, por 12 dias. Durante a estocagem, amostras de óleo foram retiradas a cada quatro dias e analisadas quanto aos teores de ácidos graxos livres, índice de peróxidos e dienos conjugados. Como parâmetros de comparação foram utilizados BHT e TBHQ nas concentrações de 100 e 50 mg/kg, respectivamente, bem como o óleo de soja refinado isento de antioxidantes sintéticos (controle). Os resultados foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey para as médias a 5%, a fim de determinar a influência do extrato de alho sobre a estabilidade oxidativa do óleo de soja. Os resultados mostraram que o extrato de alho pode ser utilizado para aumentar a estabilidade oxidativa do óleo de soja e o efeito protetor aumentou com a concentração do extrato, apresentando maior eficiência na proteção do óleo de soja quando comparado com antioxidante sintético BHT.

Palavras-chave: Antioxidantes naturais, *Allium sativum* L., estabilidade oxidativa, óleo de soja.

ABSTRACT

Influence of garlic extract on the oxidative stability of refined soybean oil

In this work the antioxidant activity of garlic extract was evaluated on refined soybean oil. A portion of garlic was peeled, dried in an oven at 55°C for 3 hours, ground and subjected to extraction with methanol. The filtrate was evaporated at 40°C. The garlic extract was blended with soybean oil in three concentrations (1000, 1500 and 2000 mg/kg) and subjected to Schaal oven test at 65°C for 12 days. Oil samples were taken every 4 days and analyzed for levels of free fatty acids, peroxides value and conjugated dienes. BHT and TBHQ were used for comparison in the concentration of 100 and 50 mg/kg, respectively, as well as synthetic antioxidant-free refined soybean oil (control). The results obtained were examined by the analysis of variance and the Tukey's test for comparison of means at 5% probability level to determine the influence of garlic extract on the oxidative stability of refined soybean oil. Results showed that the garlic extract has a protecting effect on soybean oil against oxidation, and this effect increase with the concentration of the extract. The garlic extract was more effective over longer storage period than the synthetic antioxidant BHT.

Key words: Natural antioxidants, *Allium sativum* L., oxidative stability, soybean oil.

Recebido para publicação em março de 2008 e aprovado em julho de 2009

¹ Graduação em Biotecnologia. Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista, IBILCE, Rua Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000 São José do Rio Preto, SP, Brasil. mi_ccoimbra@yahoo.com.br

² Nutricionista, Mestre. Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista, IBILCE, Rua Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000 São José do Rio Preto, SP, Brasil. delre@unirpnet.com.br

³ Engenheira de Alimentos, Doutora, Livre-Docente em tecnologia de Óleos e Gorduras. Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista, IBILCE, Rua Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000 São José do Rio Preto, SP, Brasil. njorge@ibilce.unesp.br

INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são matérias-primas com larga faixa de aplicação, estando entre os principais componentes nos alimentos. Possuem grande importância para a dieta humana, pois apresentam ácidos graxos essenciais precursores de hormônios importantes, como as prostaglandinas, e que controlam fatores fisiológicos como a pressão sanguínea, os níveis de colesterol e o sistema reprodutivo (Iqbal & Bhangar, 2007). O óleo de soja supre completamente as necessidades de ácidos graxos poli-insaturados, pois contém as quantidades recomendadas de ômega 3 e 6, tão importantes para a saúde cardiovascular (Martin *et al.*, 2006).

Um dos principais problemas na conservação dos alimentos lipídicos é o processo oxidativo, que pode provocar a perda do valor nutritivo pela decomposição dos ácidos graxos e a formação de compostos que podem reagir com outros componentes dos alimentos, sendo prejudiciais para o organismo (Mathew & Abraham, 2006). Os óleos comestíveis, como o de soja, por conterem grande porcentagem de ácidos graxos insaturados, são mais susceptíveis aos processos oxidativos.

Os antioxidantes são utilizados como meio de evitar ou pelo menos retardar a oxidação, são produtos que atuam na formação de oxigênio *singlet* ou reagem com radicais livres, produzindo compostos que não participam da reação em cadeia dos radicais livres (Salum *et al.*, 2005). Eles podem ser sintéticos ou naturais, dos quais os sintéticos, butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT), propil galato (PG) e terc-butil hidroquinona (TBHQ), são os mais utilizados (Ramalho & Jorge, 2006). O emprego desses compostos, entretanto, tem sido alvo de questionamentos, devido aos seus efeitos tóxicos e carcinogênicos, motivando a busca por antioxidantes naturais que possam atuar isolados ou sinergicamente com outros aditivos, em substituição aos sintéticos.

Os antioxidantes naturais podem ser extraídos de vegetais, como ervas e especiarias. Tais substâncias têm demonstrado alto potencial antioxidante, por apresentarem compostos fenólicos (Zheng & Wang, 2001). Os compostos fenólicos exibem grande quantidade de propriedades fisiológicas, mas seu principal efeito tem sido atribuído à ação antioxidante em alimentos (Balasundram *et al.*, 2006).

O alho contém compostos fenólicos e organosulfurados, que são responsáveis pelo odor característico, sabor, aroma e ação antioxidante (Kim *et al.*, 1997). Além dessa capacidade antioxidante, possui propriedades antimicrobiana, antibacteriana, antifúngica e efeitos benéficos no sistema imune e cardiovascular (Harris *et al.*, 2001).

Tendo em vista as objeções em torno da adição de antioxidantes sintéticos e seus efeitos prejudiciais à saúde e levando-se em consideração que o extrato de alho contém substâncias com propriedades potencialmente antioxidantes, existe a necessidade de se estudar o efeito do extrato de alho sobre a estabilidade oxidativa do óleo de soja com o objetivo de diminuir ou até mesmo substituir a aplicação de antioxidantes sintéticos por um produto natural.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do extrato de alho, em diferentes concentrações, na estabilidade oxidativa do óleo de soja refinado, por meio do processo de oxidação acelerada em estufa.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização do experimento foi utilizado óleo de soja refinado, fabricado pela empresa Cargill Agrícola S/A, Uberlândia-MG, tendo o óleo somente ácido cítrico.

O alho adquirido no comércio local foi descascado e colocado em estufa à temperatura de 55°C, com circulação de ar forçado por três horas, como descrito por Iqbal & Bhangar (2007). Após secagem, foi triturado para a obtenção do extrato. A obtenção do extrato de alho metanólico foi baseada na metodologia descrita por Iqbal & Bhangar (2007), com alterações. O metanol foi o solvente escolhido, por ter apresentado o extrato com maior rendimento e maior atividade antioxidante em relação aos outros solventes utilizados, como etanol e acetona. Para a extração, o alho triturado (10 g) foi mantido por 10 horas, sob agitação contínua, 1.000 vib/min, em um shaker com 150 mL de metanol à temperatura ambiente e, em seguida, filtrado, sendo o resíduo submetido à nova extração com 100 mL de solvente. Esse procedimento foi repetido, e os filtrados combinados foram utilizados para a remoção do solvente, sob pressão reduzida (-500 mmHg) a 40°C, com vistas a calcular o rendimento de extrato seco.

Foram utilizados os antioxidantes sintéticos BHT e TBHQ marca Grindox™, ambos utilizados na forma comercial, fornecidos pela empresa Danisco S/A.

As amostras do teste acelerado em estufa foram avaliadas pelas determinações de ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP) e dienos conjugados (DC), em períodos de 0, 4, 8 e 12 dias. As amostras foram preparadas misturando o extrato de alho com o óleo de soja nas concentrações de 1.000, 1.500 e 2.000 mg/kg. Também foram analisadas amostras de óleo de soja adicionadas de 100 mg/kg de BHT e 50 mg/kg de TBHQ, bem como o óleo de soja refinado isento de antioxidantes sintéticos, utilizado como controle. Este ensaio foi conduzido em estufa aquecida, utilizando-se béqueres de 100 mL, contendo 60 mL de amostra com relação superfície/volume 0,4 cm². A temperatura utilizada foi de 65 °C, por um período de 12 dias.

As quantificações de AGL, IP e DC foram realizadas por métodos oficiais propostos pela AOCS (1993).

O ensaio experimental foi realizado no delineamento inteiramente casualizado (Banzatto & Kronka, 2006). Os resultados das determinações analíticas, em duplicata, foram submetidos à análise de variância, e as diferenças entre as médias testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após completa remoção do solvente, o extrato de alho obtido apresentou aspecto pastoso e de cor clara, e seu rendimento seco foi de 13,63% em relação ao peso inicial de alho utilizado para a extração.

A Tabela 1 apresenta os valores médios de ácidos graxos livres, índice de peróxidos e dienos conjugados em óleo de soja adicionado de extrato de alho.

Verifica-se que a porcentagem de AGL aumentou com o tempo de estocagem em todas as amostras. O óleo de soja apresentou maior teor de ácidos graxos livres, seguindo pelo óleo de soja com 100 mg/kg de BHT. Os óleos de soja adicionados de 1.500 e 2.000 mg/kg de extrato de alho

apresentaram valores significativamente menores que o óleo de soja a partir do tempo de estocagem de quatro dias.

Após 12 dias, os teores de AGL apresentados pelos óleos que receberam 50 mg/kg de TBHQ e 1.500 e 2.000 mg/kg de extrato de alho não diferiram, da mesma forma que as porcentagens dos óleos com 100 mg/kg de BHT e 1.000 mg/kg de extrato de alho.

Em estudo realizado com extrato de alho nas concentrações de 250, 500 e 1.000 mg/kg e BHT e BHA nas concentrações de 200 mg/kg aplicados em óleo de girassol, Iqbal & Bhanger (2007) observaram que os menores índices de AGL foram obtidos nas amostras com 1.000 mg/kg de extrato de alho e na de BHT.

Quanto ao IP observa-se que, após 12 dias, os óleos que receberam extrato de alho apresentaram teores que variaram de 113,41 a 140,34 meq/kg, enquanto o maior valor obtido foi para o óleo de soja, ou seja, 156,33 meq/kg. O extrato de alho, em todas as concentrações, retardou a formação de peróxidos de forma significativa, revelando boa eficácia na estabilização do óleo de soja.

A partir do tempo de estocagem de oito dias, os menores valores foram apresentados pelo óleo de soja com 50

Tabela 1. Médias de ácidos graxos livres, índice de peróxidos e dienos conjugados em óleo de soja adicionado de extrato de alho.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	4	8	12
Ácidos graxos livres (%)				
OS	0,07 ^{cAB}	0,15 ^{bA}	0,16 ^{bA}	0,19 ^{aA}
OS + BHT	0,07 ^{bcA}	0,12 ^{bB}	0,13 ^{bB}	0,18 ^{baA}
OS + TBHQ	0,06 ^{cABC}	0,11 ^{bBC}	0,13 ^{aBC}	0,14 ^{aC}
OS + 1.000 ppm	0,05 ^{cC}	0,10 ^{bC}	0,11 ^{bC}	0,18 ^{baA}
OS + 1.500 ppm	0,08 ^{cA}	0,11 ^{bBC}	0,12 ^{bBC}	0,16 ^{aBC}
OS + 2.000 ppm	0,05 ^{cBC}	0,11 ^{bBC}	0,12 ^{bBC}	0,16 ^{aBC}
Índice de peróxidos (meq/kg)				
OS	1,04 ^{dB}	20,53 ^{cA}	80,26 ^{bA}	156,33 ^{aA}
OS + BHT	1,97 ^{dA}	18,55 ^{bB}	69,08 ^{bB}	140,87 ^{aB}
OS + TBHQ	1,24 ^{dAB}	3,49 ^{cE}	6,82 ^{bF}	68,52 ^{aE}
OS + 1.000 ppm	1,01 ^{dB}	16,99 ^{cC}	66,63 ^{bC}	140,34 ^{aB}
OS + 1.500 ppm	1,03 ^{dB}	18,11 ^{bB}	59,27 ^{bD}	136,48 ^{aC}
OS + 2.000 ppm	1,03 ^{dB}	13,54 ^{dD}	55,95 ^{bE}	113,41 ^{aD}
Dienos conjugados (%)				
OS	0,24 ^{dA}	0,41 ^{cA}	0,91 ^{bA}	1,55 ^{aA}
OS + BHT	0,24 ^{dA}	0,40 ^{cA}	0,83 ^{bB}	1,46 ^{aB}
OS + TBHQ	0,23 ^{bA}	0,27 ^{bB}	0,29 ^{bD}	0,82 ^{aE}
OS + 1.000 ppm	0,27 ^{dA}	0,38 ^{cA}	0,83 ^{bB}	1,36 ^{aC}
OS + 1.500 ppm	0,27 ^{dA}	0,38 ^{cA}	0,76 ^{bBC}	1,17 ^{aD}
OS + 2.000 ppm	0,26 ^{dA}	0,35 ^{cA}	0,70 ^{bC}	1,28 ^{aC}

(OS) – óleo de soja, (OS + BHT) – óleo de soja adicionado de 100 ppm de BHT, (OS + TBHQ) – óleo de soja adicionado de 50 ppm de TBHQ, (OS + 1.000 ppm) – óleo de soja adicionado de 1.000 ppm de extrato de alho, (OS + 1.500 ppm) – óleo de soja adicionado de 1.500 ppm de extrato de alho, (OS + 2.000 ppm) – óleo de soja adicionado de 2.000 ppm de extrato de alho.

a, b... (linha) – médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A, B... (coluna) – médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

mg/kg de TBHQ, seguidos pelo óleo com 2.000 e 1.500 mg/kg de extrato de alho. O extrato de alho na concentração de 1.000 mg/kg foi mais eficiente que o antioxidante BHT na concentração de 100 mg/kg até o período de estocagem de oito dias. Os resultados evidenciam, novamente, uma atividade antioxidante do extrato de alho, mostrando-se superior ao BHT e ao óleo de soja.

Observa-se que houve aumento no teor de DC ao longo do tempo de estocagem para todas as amostras de óleo, exceto para o óleo de soja com adição de 50 mg/kg de TBHQ, cujo valor de DC aumentou de maneira significativa somente no tempo correspondente a 12 dias.

A partir do tempo de estocagem de oito dias, o óleo de soja manteve o teor de DC sempre maior do que das demais amostras, seguido do óleo com 100 mg/kg de BHT. No tempo de estocagem de 12 dias, o extrato de alho, para todas as concentrações aplicadas, mostrou efeito antioxidante superior ao BHT, porém inferior ao TBHQ nas concentrações de 100 mg/kg e 50 mg/kg, respectivamente. Além disso, o menor teor de DC foi apresentado pelo óleo com 50 mg/kg de TBHQ, seguido pelo óleo com 1.500 mg/kg de extrato de alho. As concentrações de 1.000 e 2.000 mg/kg de extrato de alho não diferiram significativamente e foram mais eficientes que a adição de 100 mg/kg de BHT. Observa-se, mais uma vez, que o extrato de alho pode substituir o antioxidante sintético BHT, mostrando-se ainda mais eficaz.

CONCLUSÕES

O extrato de alho pode ser utilizado para aumentar a estabilidade oxidativa do óleo de soja, cujo efeito protetor aumenta com a sua concentração. A aplicação desse extrato mostra-se mais eficiente na proteção do óleo de soja do que a do antioxidante sintético BHT na concentração de 100 mg/kg, porém menos eficiente que o TBHQ.

REFERÊNCIAS

- AOCS. American Oil Chemists Society (1993) Official methods and recommended practices of American Oil Chemists' Society, Champaign, AOCS.
- Balasundram N, Sundram K & Samman S (2006) Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99:191-203.
- Banzatto DA & Kronka SN (2006) Experimentação agrícola, 4. ed. Jaboticabal, Editora Funep. 237p.
- Harris JC, Cottrell SL, Plummer S & Lloyd D (2001) Antimicrobial properties of *Allium sativum* (garlic). *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57:282-286.
- Iqbal S & Bhanger MI (2007) Stabilization of sunflower oil garlic extract during accelerated storage. *Food Chemistry*, 100:246-254.
- Kim SM, Kubota K & Kobayashi A (1997) Antioxidant activity of sulfur-containing flavor compounds in garlic. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 61:1482-1485.
- Martin AC, Almeida VV, Ruiz MR, Visentainer JEL, Matshushita M, Souza NM & Visentainer JV (2006) Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: Importância e ocorrência em alimentos. *Revista de Nutrição*, 19:761-770.
- Mathew S & Abraham E (2006) Studies on the antioxidant activities of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts, through various *in vitro* models. *Food Chemistry*, 94:520-528.
- Ramalho VC & Jorge N (2006) Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, 29:755-760.
- Salum DC, Andrade-Wartha ERS, Silva MA, Aquino S, Mancini-Filho J & Villa Vicencio ALCH (2005) Análise comparativa da atividade antioxidante do extrato aquoso de orégano e alecrim em sistema b-caroteno/ácido linoléico. In: 18ª Reunião Anual do Instituto Biológico, São Paulo. Anais, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, v. 72, p. 89-89.
- Zheng W & Wang S (2001) Antioxidant activity and phenolic composition in selected herbs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49:5165-5170.