

CONCLUSÃO

As concentrações de fosfina nas doses 1,0 e 2,0g de PH₃/m³ usadas para controle de pragas não promoveram nenhuma interferência significativa no peso unitário, no peso volumétrico e nem nos parâmetros de cocção e do perfil texturométrico da qualidade do arroz, logo após o primeiro mês de armazenamento e o primeiro expurgo.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, CNPQ, SCT-RS, EMBRAPA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALALI-MOOD, M. Phosphine. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim865.htm>>. Acesso em 31 de maio de 2011.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Norma de classificação, embalagem e marcação do arroz.** Instrução Normativa 06, de 16/02/2009. Diário Oficial da União, 17 de fevereiro de 2009. 2009a.
- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes.** Brasília, 2009b. 399p.
- CANEPELE, C.; HARA, C.C.T.; CAMPELO JUNIOR, J.H. Simulação de Secagem de Arroz (*Oryza Sativa* L.) em secadores por convecção natural. **Revista Brasileira De Armazenamento**, v.17, n.1, p.43-45, 1992.
- CHAMPAGNE, E.T., LYON, B.G., MIN, B.K, VINYARD, B. T., BETT, K.L, BARTNON, F. E. WEBB, B.D, MCCLUNG, A.M., MOLDENHAUER, K.A., LINSOCOMBE, S., MCKENZIE, K.S., KOHLWEY, D.E. Effects of postharvest processing on texture profile analysis of cooked rice. **Cereal Chemistry**, v.75, n.2, p.181-86, 1998.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Grãos, nono levantamento.** In: Acompanhamento de safra brasileira. Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília, junho de 2011. 47 p.
- ELIAS, M.C.; SCHIAVON, R. A.; OLIVEIRA, M. **Aspectos científicos e operacionais na industrialização de arroz. Qualidade de Arroz na Colheita: Ciência, Tecnologia e Normas.** Pelotas: Ed. Santa Cruz, 2010. 543p.
- FAGUNDES, C.A.A.; ELIAS, M.C. ; BARBOSA, F.F. Desempenho industrial de arroz secado com ar aquecido por queima de lenha e GLP. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.30, p 8-15, 2005.
- GULARTE, M.A. **Metodologia analítica e características tecnológicas e de consumo na qualidade do arroz.** 2005. 95f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2005.
- JÚNIOR, L.S.R., **Qualidade Física, Fisiológica e Sanitária de Sementes de Trigo (*Triticum Aestivum* L.), Expurgadas com Fosfina Durante o Armazenamento.** 2003. 64f. Tese (Doutorado em Tecnologia Pós-Colheita) - Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2003.
- LORINI, I. **Principais Pragas de Produtos Armazenados e o Manejo Integrado.** In: ELIAS, M.C.; SCHIAVON, R. A.; OLIVEIRA, M. Aspectos científicos e operacionais na industrialização de arroz. Qualidade de Arroz na Colheita: Ciência, Tecnologia e Normas. Pelotas: Ed. Santa Cruz, p.241-73, 2010.
- LYON, B. G., CHAMPAGNE, E.T., VINYARD, B. T., WINDHAN, W. R., Sensory and instrumental relationships of texture of cooked rice from selected cultivars and postharvest handling practices. **Cereal Chemistry**, v.77, n.1, p.64-69, 2000.
- MARTINEZ, C. Y.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. **Guía de estudio.** Cali: CIAT, 1989. 75p.

ESTUDO DE MÉTODOS PARA A ANÁLISE SIMULTANEA DE ANTIOXIDANTES POR HPLC

Eduardo da Costa Eifert¹; Selma Koakuzu²; Priscila Zaczuk Bassinello³; Rosângela Nunes Carvalho⁴; Ming-Hsuan Chen⁵

Palavras-chave: tocoferóis, tocotrienóis, orizanol, vitamina E, arroz.,

INTRODUÇÃO

A vitamina E é representada por uma família de compostos de estrutura semelhantes, dos quais oito ocorrem na natureza (δ , γ , β e α tocoferóis e tocotrienóis), tendo sido isolados de óleos de vegetais e outros materiais de plantas. Pesquisas demonstram que estes compostos auxiliam na supressão de patogêneses, como doenças cardiovasculares e inflamatórias, de câncer e de degeneração através de sua capacidade antioxidante ao proteger as membranas celulares, reduzindo plasma e o total de colesterol e LDL. Por sua vez, o γ -orizanol parece ter capacidades antiinflamatórias e pode reduzir o risco de incidência de tumores. Além disso, o γ -orizanol pode ser utilizado como um antioxidante natural para aumentar a estabilidade de alimentos processados e produtos farmacêuticos.

Nos grãos de arroz, estes compostos fitoquímicos se concentram nas camadas mais externas da cariópse e, por isso, a maioria dos métodos para a sua quantificação é direcionada às matrizes ricas nestes compostos, como o farelo ou do óleo de arroz (CHEN & BERGMAN, 2005; XU & GODBERG, 1999; ROGERS et al., 1993). Entretanto, no Brasil o arroz é geralmente consumido na sua forma polida, e como este produto é constituído basicamente de endosperma amiláceo, a detecção e quantificação de todos os seus fitoquímicos torna-se difícil devido a baixa concentração de alguns homólogos. De outra forma, os poucos métodos encontrados na literatura não realizam a análise simultânea dos tocoferóis (α , γ e δ), tocotrienóis (α , γ e δ) e γ -orizanol. Geralmente os tocoferóis e tocotrienóis são analisados por RP-HPLC e o orizanol por HPLC em fase normal (HEINEMANN et al., 2008).

Portanto, o objetivo deste estudo foi o de aprimorar os métodos analíticos usados para quantificar os homólogos de vitamina E e γ -orizanol para amostras de arroz integral e branco polido e, desta maneira, fornecer ferramenta para estudos sobre os efeitos genéticos, ambientais, processamentos de pós-colheita, armazenamento e cocção, sobre os níveis destes compostos fitoquímicos.

MATERIAL E MÉTODOS

A variedade de arroz irrigado (*Oryza sativa* L.) IRGA 417 foi proveniente da Embrapa Arroz e Feijão, cultivada no município de Brazabrantes –GO no ano de 2010. Cerca de 200g da cultivar foi submetida ao beneficiamento em moinho de provas Suzuki MT-88, cerca de 100g da cultivar integral e 100g da amostra branco polido foram armazenada a 4°C. Aproximadamente 50 g das amostras branco polido e integral foram moídas em moinho martelo (Perten LM 3100) com peneira de abertura 0,5mm e armazenada a -20°C por 24 horas.

Dois métodos de extração dos antioxidantes homólogos de vitamina E e γ -orizanol foram efetuados. Utilizado como controle (CTL), o método de extração direta em metanol foi

¹ Engenheiro Agrônomo, Embrapa Arroz e Feijão, Rodovia GO 462 – Km 12, 75375-000 – Santo Antônio de Goiás/GO, eifert@cnpaf.embrapa.br.

² Bacharel em Química, Embrapa Arroz e Feijão, selma@cnpaf.embrapa.br.

³ Engenheira Agrônoma, Embrapa Arroz e Feijão, priscilazb@cnpaf.embrapa.br.

⁴ Engenheira de Alimentos, Embrapa Arroz e Feijão, rosangela@cnpaf.embrapa.br.

⁵ Química, USDA-ARD Rice Research Unit, mchen@ag.tamu.edu.

baseado no procedimento descrito por Chen & Bergman (2005) e adaptações sugeridas pelo próprio autor (CHEN, 2010): as amostras moídas (0,2 g) integral e branco polido foram submetidas a extração em 6 mL de metanol por 2 horas em agitação shaker (300 rpm) a 27°C, centrifugada a 3500 rpm por 15 minutos e separado o sobrenadante. O procedimento foi repetido por 3 vezes e os sobrenadantes reunidos foram concentrados em centrífuga à vácuo (Centrivap Labconco) até volume final de 2,0 mL, filtradas em membrana de 0,45 µm e submetidas a análise cromatográfica. O método utilizando extração com hexano foi baseado em Katsanidis (1999) com algumas adaptações: as amostras moídas (2,5 g) branco polido e integral foram colocadas em tubo falcon de 50 mL, adicionado 8 mL de etanol absoluto e homogeneizado em vortex por 30 segundos, 8 mL de água destilada foi adicionado ao tubo e as amostras foram homogeneizadas por 30 segundos. Finalmente, foram adicionados 8 mL de hexano e as amostras homogeneizadas por mais 30 segundos, centrifugados por 8 minutos a 4°C e 3500 rpm, e separada a fase hexânica: o solvente foi removido usando centrífuga à vácuo (Centrivap Labconco) e o resíduo ressuspenso em 2,0 mL de metanol, filtrado em membrana de 0,45 µm e submetidos a análise cromatográfica. O mesmo procedimento utilizando hexano foi testado também em quantidades de amostra de 2,0; 1,5 e 1,0 g, e com 1 e 2 extrações com hexano, tanto para a amostra branco polido quanto para integral. As condições cromatográficas foram as mesmas para ambos os métodos.

Os padrões de tocoferóis (α, γ e δ) e tocotrienóis (α, γ e δ) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, Inc (St. Louis, MO). O padrão de γ-oryzanol foi gentilmente doado por Dra. Ming-Hsuan Chen do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA). A pureza dos padrões de tocoferóis e tocotrienóis foi calculada através dos coeficientes de extinção molar ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) segundo Chen & Bergman (2005) e valores de absorvância medida em Espectrofotômetro UV/VIS (Femto 700 plus).

As análises cromatográficas utilizaram Sistema de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) Shimadzu Prominence (Shimadzu Co., Kyoto, Japan), com detectores de Fluorescência (RF-10AxL) e de Rede de Fotodiodos UV/VIS (SPD-M20A) ligados em série. Os extratos das amostras foram submetidos à separação por RP-HPLC em coluna Shin-Pack CLC-ODS (4,6 x 250mm, 5µm, Shimadzu) utilizando uma modificação do método de Chen & Bergman (2005). A separação cromatográfica dos sete compostos de interesse e a quantificação simultânea dos mesmos foi realizada usando um gradiente de fase móvel com condição inicial de 35% acetonitrila, 45% metanol, 10% isopropanol e 10% de ácido acético (1% v/v) a um fluxo de 1,5 mL/min. O tempo de corrida total foi de 42 min. Os tocotrienóis e tocoferóis (formas α, γ e δ) foram detectados por fluorescência a comprimento de onda de excitação 298 nm e de emissão 328 nm e o γ-oryzanol por detector de UV/VIS a 325nm. A identificação e quantificação dos homólogos de vitamina E e γ-oryzanol foram através dos tempos de retenção e curva de calibração de concentrações conhecidas dos padrões.

Os resultados foram submetidos à análise estatística com testes de comparação de médias (Tukey P<0,05) com auxílio do programa estatístico SAS 2007.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As médias observadas para os isômeros dos tocotrienóis (T3), tocoferóis (Tf) e γ-oryzanol para arroz integral e polido estão apresentados na Tabela 1.

Para arroz integral, observa-se que os métodos de extração utilizados permitiram recuperação igual ou superior de tocotrienóis e tocoferóis ao tratamento controle (CTL), com exceção de δ-Tf, que apresentou similaridade entre os tratamentos. O tratamento que se destacou foi aquele com duas extrações e 1,0 g de amostra, apresentando as maiores recuperações dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis. De forma geral, as maiores recuperações foram obtidas quando se aumentou o número de extrações e reduziram-se a quantidade de amostra. Por outro lado, apenas as extrações com 1,0 g de amostra permitiram obter concentrações de γ-oryzanol similares ao tratamento CTL, possivelmente devido à

saturação do hexano pela quantidade de amostra.

Tabela 1: Concentração média de isômeros de tocotrienóis (T3), tocoferóis (Tf) e γ-oryzanol de arroz integral e polido, em diferentes métodos de extração e quantidade de amostra em relação ao tratamento controle (CTL).

Número de extrações	Peso da amostra, g	Tocotrienóis,			Tocoferóis			γ-oryzanol (µg/g)
		δ-T3	γ-T3	α-T3	δ-T	γ-Tf	α-Tf	
Arroz Integral								
1	1,0	1,496AB	17,165 ABC	0,437 A	0,063A	2,479AB	2,594A	135,167AB
2	1,0	1,617A	18,649 A	0,412 A	0,069A	2,564A	2,627A	146,62A
1	1,5	1,377BC	16,54 ABCD	0,319AB	0,057A	2,222ABC	2,215A	119,319BC
2	1,5	1,482AB	17,437 AB	0,295BC	0,068A	2,248ABC	2,147A	121,663ABC
1	2,0	1,267C	15,175 BCD	0,214CD	0,049A	1,913BCD	1,711A	105,372C
2	2,0	1,430B	16,194ABCD	0,212CD	0,056A	2,032 BC	1,762A	120,173ABC
1	2,5	1,286C	14,325 CD	0,221CD	0,051A	1,909 CD	1,692A	105,468C
2	2,5	1,474B	15,282 BCD	0,215CD	0,056A	1,975 CD	1,681A	120,335ABC
CTL	0,2	1,378BC	13,633 D	0,162 D	0,057A	1,688 D	1,099B	146,472 AB
Arroz Polido								
1	1,0	0,621ab	5,050a	0,095 a	0,012ab	0,583 c	0,462c	9,470 b
2	1,0	0,774a	5,830a	0,095 a	0,016a	0,665 a	0,483c	12,538 a
1	1,5	0,666ab	5,571a	0,095 a	0,013ab	0,622 ab	0,509abc	11,190 ab
2	1,5	0,708ab	5,955a	0,087 a	0,014ab	0,628 ab	0,464c	11,158 ab
1	2,0	0,638ab	5,514a	0,093 a	0,013ab	0,616 bc	0,548a	10,645 ab
2	2,0	0,698ab	5,958a	0,092 a	0,013ab	0,636 ab	0,546a	10,520 ab
1	2,5	0,547b	4,879a	0,079 a	0,011 b	0,534 d	0,484bc	9,165 bc
2	2,5	0,674ab	5,951a	0,089 a	0,014ab	0,626 ab	0,542ab	10,181 ab
CTL	0,2	0,678ab	4,060a	0,074 a	0,013ab	0,511 d	0,136d	6,885 c

Letras maiúsculas na coluna comparam arroz integral, Tukey P<0,05; Letras minúsculas na coluna comparam arroz polido, Tukey P<0,05;

Para arroz polido, observou-se que os métodos de extração testados apresentaram similaridade de recuperação dos tocotrienóis em relação ao tratamento CTL. Por outro lado, os métodos de extração proporcionaram maior recuperação dos tocoferóis e γ-oryzanol em relação à CTL.

De uma forma geral, observa-se que duas extrações promoveram as maiores recuperações dos análogos da vitamina E e para alguns isômeros, o maior peso da amostra não apresentou melhoras na quantificação. O tratamento com duas extrações de uma amostra de 1,0 g apresentou perfil claro, com picos bem definidos de todos os isômeros, sendo um tratamento que pode ser utilizado para a quantificação tanto de análogos da vitamina E, como de γ-oryzanol. Entretanto, apesar de promissor, mais testes devem ser realizados para a indicação como uma futura metodologia de extração.

CONCLUSÃO

Embora ainda haja a necessidade de mais estudos e testes, duas extrações com hexano em amostras de 1,0 g mostrou-se promissora para a definição de uma nova metodologia para a extração e identificação simultânea de γ-oryzanol, tocotrienóis e tocoferóis.

AGRADECIMENTOS

À Embrapa por financiar este projeto (0370500600 -NV) e ao USDA pelo auxílio nas análises de HPLC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, M.-H.; BERGMAN, C. J. A rapid procedure for analysing rice bran tocopherol, tocotrienol and γ-oryzanol contents. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.18, n. 2-3, p.139–151, 2005.

CHEN, M. -H. RE: **Brazilian Rice samples for analyses** [mensagem eletrônica]. Mensagem recebida por pzbassin@cnpaf.embrapa.br em 04 de outubro de 2010.

HEINEMANN, R. J. B.; XU, Z.; GODBER, S.; LANFER-MAERQUEZ, U. M. Tocopherols, tocotrienols, and γ -oryzanol contents in *japonica* and *indica* subspecies of rice (*Oriza sativa* L.) cultivated in Brazil. **Cereal Chemistry**, v. 85, n. 2, p. 243-247, 2008.

KATSANIDIS, E.; ADDIS, P. B. Novel HPLC analysis of tocopherols, tocotrienols, and cholesterol in tissue **Free Radical Biology & Medicine**, v. 27, n.11-12, p. 1137-1140, 1999.

XU, Z.; GODBER, J. S. Purification and identification of components of γ -oryzanol in rice bran oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 2724-2728, 1999.

ROGERS, E. J.; RICE, S. M.; NICOLOSI, R. J.; CARPENTER, D. R.; McCLELLAND, C. A.. ROMANCZYK Jr., L. J. Identification and quantification of γ -oryzanol components and simultaneous assessment of tocopherols in rice bran oil. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 70, n. 3, p. 301-307, 1993.

Se necessário, use este espaço para incorporar elementos extras ao resumo, como figuras ou tabelas maiores, sem contudo, exceder o limite de quatro páginas..

INFLUÊNCIA DE HERBICIDAS SOBRE O RENDIMENTO DE ENGENHO DE GRÃOS DE ARROZ IRRIGADO

Cleide Jacqueline Besognin Jacques¹, Leandro Galon², Roger Araujo Kin¹, Leilane Silveira D'Ávila¹, Leomar Hackbart da Silva², Ottmar Escobar de Almeida³, Sérgio Guimarães¹, Giovane Matias Burg¹.

Palavras-chave: Qualidade de grãos, controle químico, *Oryza sativa*.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o nono produtor mundial de arroz e o primeiro do MERCOSUL com uma produção anual de aproximadamente 13 milhões de toneladas (CONAB, 2011). Dentre os Estados da Federação o Rio Grande do Sul (RS) está entre os maiores produtores de arroz irrigado. São várias as regiões que produzem arroz no RS, no entanto a Fronteira Oeste diferencia-se das demais pelas condições edafoclimáticas e nível de tecnologia adotado pelos produtores. Dessa região o município de Itaqui, semeou na safra 2009/10 uma área de 66.400 ha, alcançando produtividade média de 6.810 kg ha⁻¹, sendo o segundo maior produtor do estado, perdendo somente para Uruguaiana. No entanto, não só Itaqui como os demais municípios da Fronteira Oeste necessitam intensificar as tecnologias referentes ao manejo e tratamentos culturais que envolvem a cultura, o que gera demanda por pesquisas que sejam desenvolvidas na própria região produtora do cereal.

Para se alcançar altas produtividades de grãos de arroz irrigado têm-se a necessidade da aplicação de agrotóxicos para o controle de plantas daninhas, insetos e doenças, sendo que muitas vezes esses podem ocasionar problemas com a qualidade do produto colhido ou mesmo contaminar os grãos do arroz (TELÓ et al., 2009). Segundo Fleck et al. (2008) um fator limitante na produtividade é a incidência de plantas daninhas, as quais interferem diretamente na qualidade e podem ocasionar perdas superiores a 85% na cultura do arroz, caso não seja adotado nenhum método de controle. O controle químico das plantas daninhas é o mais utilizado na atualidade, pois além da sua eficiência, apresenta praticidade e custo relativamente baixo se comparado a outros métodos de controle.

São escassos os estudos envolvendo o uso de herbicidas em arroz irrigado na Fronteira Oeste do RS, que tenham relatado a influência desses produtos sobre o rendimento de engenho do arroz após a colheita. A maioria dos estudos foram efetuados em outras regiões produtoras do cereal, sendo que às vezes os resultados encontrados podem ser contraditórios em função principalmente das diferenças que existem em relação ao clima, solo, manejo e tratamentos culturais ou mesmo da tecnologia empregada pelo orizicultor dessas regiões.

Desse modo objetiva-se com o trabalho avaliar a influência de herbicidas sobre o rendimento de engenho de grão de arroz irrigado, cultivar IRGA 417.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido a campo, no município de Itaqui/RS, durante o ano agrícola 2010/11. A região, segundo Köppen, é classificada como subtropical, sem estação seca, com temperatura do mês mais quente maior que 22°C (Cfa), com precipitação pluviométrica média entre 1.300 a 1.500 mm, temperatura média entre 17,6°C a 20,2°C,

¹ Acadêmicos de Agronomia da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Campus Itaqui, * Bolsista PIBIT/CNPq/UNIPAMPA. E-mails: jacquesjackel@hotmail.com, rogerkin@gmail.com, leilane_agronomia@hotmail.com, sergioquimaraessg@hotmail.com e agro.gio@hotmail.com.

² Eng. Agr., Dr., Professor Adjunto I da UNIPAMPA, Campus Itaqui, Avenida Luiz Joaquim de Sá Britto, s/n, Bairro Promorar, Itaqui-RS, CEP: 97650000, Telefone: (55) 3433 1669. E-mails: leandrogalon@unipampa.edu.br e leomarsilva@unipampa.edu.br.

³ Eng. Agr. do Instituto Riograndense do Arroz (IRGA), 19º Núcleo de Assistência Técnica, Itaqui-RS. Email: ottmaralmeida@hotmail.com