



ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE DIFERENTES VARIEDADES DE LÚPULO

João Olavo Figueiredo Quelhas¹

Guilherme Lorencini Schuina²

Vanildo Luiz Del Bianchi³

Resumo

O lúpulo é constituído pelos cones da inflorescência do *Humulus lupulus*, em sua forma natural ou industrializada. É uma planta típica de regiões frias, não sendo produzida no Brasil. Os cones são estruturas morfológicas das flores femininas do lúpulo. As lupulinas (resinas e óleos essenciais), presentes em glândulas destas flores, são responsáveis pelo amargor e o aroma, conferidos a cerveja. As resinas e óleos essenciais são as partes mais importantes do lúpulo. Em relação as resinas, estas são compostas pelos α -ácidos e β -ácidos, que estão presentes em diferentes proporções de acordo com a variedade do lúpulo. Em tempos antigos, o lúpulo era utilizado, in natura, tanto na medicina ocidental como na oriental, para tratamento de doenças. As principais atuações do lúpulo na cerveja estão no aroma, amargor sensorial, na estabilidade microbiológica, na estabilidade da espuma, na estabilidade do sabor e como na fonte de compostos antioxidantes. Estas atividades variam de acordo com a variedade, safra e o processamento ao qual o lúpulo foi submetido. Diante disto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade antioxidante de diferentes variedades de lúpulo. Para isto, 6 variedades de lúpulo foram preparadas em infusão com água, e a capacidade antioxidante avaliada por meio do método *DPPH*. Verificou-se alta capacidade antioxidante em todas variedades estudadas, sendo o lúpulo *tradition* com maior atividade antioxidante, embora a mesma não diferiu estatisticamente das demais variedades. Logo, percebe-se que cerveja com altas concentrações de lúpulo podem conter maior quantidade de antioxidantes, podendo ser benéfico a saúde do consumidor.

Palavras-chave: *DPPH*, lúpulo, antioxidante, cerveja.

1 Introdução

Em 1986, Verzele, comparou o gosto da cerveja sem lúpulo com de uma limonada, mais doce e mais ácida. Ele afirma ainda que o lúpulo, em especial, seus compostos de amargor mudam por completo o produto, tornando-o assim uma das principais matérias-primas da cerveja. Fora sua contribuição para o aroma e amargor da cerveja, o lúpulo também atua na formação da espuma e impede o crescimento de micro-organismos patogênicos (Piendl & Biendl, 2000).

O lúpulo, *Humulus lupulus* L. (Cannabaceae), pode ser utilizado de inúmeras formas na fabricação de cerveja, em flor, extrato, pellets entre outros. Contudo, o seu cultivo para o uso cervejeiro só é possível nas regiões frias do planeta. Em tempos antigos, o lúpulo era utilizado, in natura, tanto na medicina ocidental como na oriental, para tratamento de doenças e transtornos como lepra, ansiedade, insônia, mas também utilizou-se o seu extrato alcoólico com resultados favoráveis no tratamento de doenças pulmonares (Karabin et al., 2015). Independentemente da forma como o lúpulo é processado, ele apresenta diversos compostos, os quais recentemente vem recebendo bastante atenção devido aos seus benefícios a saúde, como antioxidantes, potencial antibacteriano, agentes antivirais e até mesmo para a prevenção de câncer (Abram et al. 2015).

Dentre estes composto existem os polifenóis, que podem ser considerados, dentre os compostos de origem vegetal, os com maior importância em relação a capacidade antioxidante. Isto se dá pelo fato de possuírem anéis fenólicos em suas estruturas, os quais em sua maioria possuem grupos hidroxílicos. (Helmja, 2007) Os polifenóis possíveis de serem encontrados no lúpulo são as proantocianidinas, flavonóis glicosídeos, flavonoides, prenilflavonóides e os ácidos fenólicos (Kowalczyk, 2013).

¹ Mestrando em ciências de alimentos na Universidade Estadual Paulista

² Doutorando em ciências de alimentos na Universidade Estadual Paulista

³ Professor do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos na Universidade Estadual Paulista



Segundo Narziss (2013) é possível encontrar concentrações de 4 a 8% de polifenóis em peso seco no lúpulo. Sendo possível determinar analiticamente até aproximadamente 100 compostos dentre esta fração. Estes valores são variáveis de acordo com a variedade, ano de cultivo, técnica de colheita e tempo de armazenamento do lúpulo (Forster, 1999; Forster et al. 1999; Benítez, 1997).

Atualmente, as cervejarias utilizam uma ampla variedade de tipos de lúpulo, que diferenciam-se em seus componentes e em sua composição, ou seja, os compostos que formam suas resinas e óleos essenciais. Consequentemente, é possível supor que as variedades de lúpulo se diferenciaram nas quantidades de polifenóis e outros compostos antioxidante e portanto em suas capacidade antioxidante (Krofta et al., 2008).

Sendo assim, o presente trabalho visou avaliar a atividade antioxidante de 6 variedades de lúpulo, comumente utilizadas nas cervejaria, a fim de diferenciar as variedades por suas capacidades antioxidante.

2 Material e métodos

O estudo foi realizado no Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do Instituto Biociências, Letras e Ciências Exatas, Unesp de São José do Rio Preto.

2.1 Preparo das amostras

Foram escolhidos os lúpulos Magnum, Herkules, Centennial e Fuggle, por serem lúpulos comumente usados tanto nas cervejarias artesanais como nas grandes cervejarias. Em seu estudo Lermusieau et. al. (2001), os lúpulos Saaz e o Hallertau Tradition, usualmente reconhecidos, apresentaram as melhores atividades antioxidantes e portanto também foram avaliados.

Foram preparados soluções contendo concentração de 5g/l da cada lúpulo e a mesma mantida sob fervura por 30 min. Em seguida as soluções foram filtradas e resfriadas para proceder as análises.

2.2 Dpph

A análise de DPPH é baseada na determinação da concentração do DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) em uma solução de metanol, depois de adicionar a mistura de antioxidantes presentes na amostra de cerveja. O DPPH absorve em $\lambda = 517 \text{ nm}$ e, como sua concentração é reduzida pelos antioxidantes existentes na amostra, a absorção desaparece gradualmente com o tempo. A análise realizada com as cervejas foi feita em triplicata, utilizando o método proposto por Rufino et al. (2007). Uma alíquota de 25 μL de cerveja foi misturada com 900 μL metanol e 5 μL de uma solução de DPPH. A reação ocorreu durante 30 minutos em ambiente escuro a 25 °C, e a absorbância foi lida a $\lambda = 517 \text{ nm}$ por um espectrofotômetro. Foi utilizado álcool 70% para zerar o equipamento e o controle negativo foi feito pela solução de DPPH e água no lugar da amostra.

$$\%RA_{\text{DPPH}} = \frac{\text{Abs}_{\text{branco}} - \text{Abs}_{\text{amostra}}}{\text{Abs}_{\text{branco}}} \times 100$$

Em que:

$\text{Abs}_{\text{branco}}$ = absorbância da solução de DPPH com água no lugar da amostra.

$\text{Abs}_{\text{amostra}}$ = absorbância da amostra com o DPPH.

2.3 Análise estatística

As amostras foram avaliadas por meio de análise de variância (ANOVA). O teste de Tukey foi utilizado quando a ANOVA apresentar diferença estatística entre os tratamentos. Todas as análises utilizarão o nível de 5% de probabilidade.



Para análise estatística dos resultados obtidos, foi empregado programa computacional Statistica versão 5.0 (Statsoft – Oklahoma – USA).

3 Resultados e discussão

A partir das leituras de absorbância obtidas pela amostras foi realizada uma curva padrão plotando-se da atividade antioxidante (%) x concentração de trolox (μM).

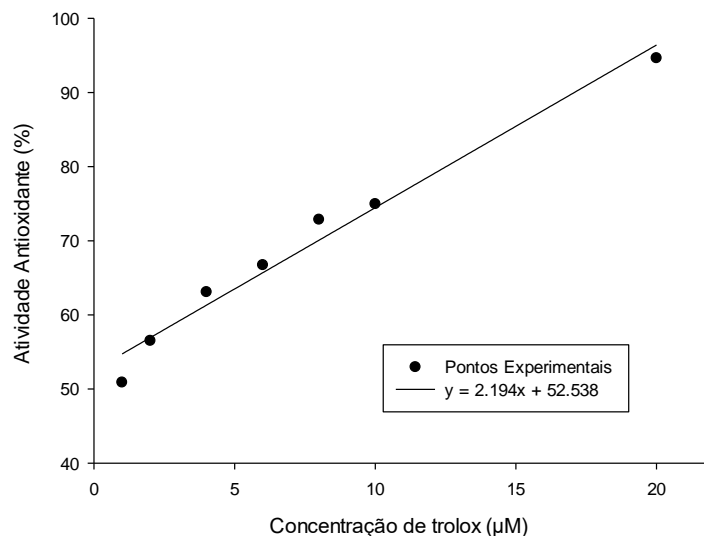


Figura 1. Curva padrão DPPH.

Todos os lúpulo apresentaram atividade antioxidante. Os valores podem ser observados na tabela abaixo:

Tabela 1. Atividade antioxidante dos lúpulos*.

Variedade	Atividade Antioxidante	Atividade Antioxidante Equivalente
Fuggle	84,04 ^a	14,36 ^a
Tradition	89,51 ^a	16,85 ^a
Saaz	87,48 ^a	16,40 ^a
Centennial	87,87 ^a	16,10 ^a
Magnum	85,34 ^a	14,95 ^a
Herkules	83,89 ^a	14,29 ^a

*Letras iguais na mesma coluna não representam diferença significativa e letras diferentes representam significância de 5% de confiança, segundo teste Tukey.

Em relação aos lúpulos Saaz, Magnum, Herkules os valores encontrados foram maiores do que os apresentados pela literatura (Krofta et al., 2008; Mikyska e Krofta, 2012). No trabalho de Krofta et al. (2008) o lúpulo Saaz apresentou maiores valores de atividade antioxidante do que os lúpulo Magnum e Herkules. O lúpulo Magnum também apresentou os menores valores de atividade antioxidante no trabalho de Mudura et al. (2010), que foi comparada à atividade antioxidante dos lúpulos Brewers Gold, Huller Bitterer e Perle.

Em seu estudo, Lermusieau et al. (2001), analisaram o poder redutor de algumas variedade de lúpulo por AAPH e novamente o lúpulo Saaz foi o que apresentou melhores resultados. Lermusieau et al. (2001) relacionaram ainda a alta concentração de α -ácidos no lúpulo em pellets a baixo poder de redução destes lúpulos.



Embora os valores para a atividade antioxidante das amostras analisadas não tenham apresentado diferença estatisticamente significativa a 5% de confiança, pelo teste de Tukey, pode-se observar que o lúpulo Tradition apresentou os maiores valores, enquanto o lúpulo Herkules apresentou os menores valores. Isso pode ser justificado pelo fato de o lúpulo Tradition ser considerado um lúpulo aromático, ou seja, possuem mais compostos aromáticos do que de amargor, enquanto o Herkules é considerado um lúpulo de amargor.

4 Considerações finais

Verificou-se alta capacidade antioxidante em todas variedades estudadas, sendo o lúpulo Tradition com maior atividade antioxidante. Cerveja com altas concentrações de lúpulo podem conter maior quantidade de antioxidantes, podendo ser benéfico a saúde do consumidor.

Foi possível notar uma diferença entre os lúpulos aromáticos e os de amargor em relação a atividade antioxidante, embora os valores não tenham sido estatisticamente significantes a 5%.

Referências bibliográficas

Abram, V. et al. (2015). A comparison of antioxidant and antimicrobial activity between hopleaves and hop cones. *Industrial Crops and Products*, vol. 64, p. 124 – 134.

Benitez, J. et al. (1997). *EBC Manual of Good Practice: Hops and Hop Products*. Getränke-Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, Germany.

Forster, A. (1999). Polyphenols in Saaz Hops. *Chmelarstvi Internationale Ausgabe*, p. 45 – 51.

Forster, A.; Beck, B.; Schmidt, R. (1999) Hop Polyphenols - do more than just cause turbidity in beer. *Hopfenrundschau International*, p. 68 – 74.

Helmja, K. et al. (2007). Bioactive components of the hop strobilus: comparison of different extraction methods by capillary electrophoretic and chromatographic methods. *Journal of Chromatography A*, vol. 1155, no.2, p. 222-229.

Karabin, M., et al. (2015). Biotransformations and biological activities of hop flavonoids. *Biotechnology Advances*. *Biotechnology Advances*.

Kowalczyk, D. et al. (2013). The phenolic content and antioxidant activity of the aqueous and hydroalcoholic extracts of hops and their pellets. *Journal of the Institute of Brewing*, vol. 119, p. 103–110.

Krofta, K.; Mikyška, A.; Hašková, D. (2008) Antioxidant Characteristics of Hops and Hop Products. *Journal of the Institute of Brewing*, vol. 114, no.2, p. 160–166

Lermusieau, G.; Liegeois, C.; Collin, S. (2001) Reducing power of hop cultivars and beer ageing. *Food Chemistry*, vol.72, p. 413-418.

Mikyška, A. & Krofta, K. (2012). Assessment of changes in hop resins and polyphenols during long-term storage. *Journal of the Institute of Brewing*, vol. 118, p. 269–279.

Mudura, E. et al. (2010). The evaluation of antioxidant capacity of Romanian hops. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, vol. 16, no. 2, p. 262-264

Narziss, L. (2013). "Abriss der Bierbrauerei". Weinheim, ed. Wiley-VCH GmbH & Co.



Piendl, A. & Biendl, M. (2000). Physiological significance of polyphenols and hop bitters in beer. Brauwelt International, vol. 18, no.4, p. 310- 317.

Rufino, M. et al. (2007). Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. Comunicado Técnico Embrapa, vol. 127, p. 1-4.