

# ACÇÃO ANTIOXIDANTE DE ESPECIARIAS FACE DIFERENTES ATIVIDADES DE ÁGUA<sup>1</sup>

Nonete Barbosa GUERRA<sup>2,\*</sup>, Franco Maria LAJOLO<sup>3</sup>

## RESUMO

Propriedades antioxidantes de algumas especiarias foram estudadas em sistemas modelos liofilizados baseados em celulose microcristalina. Como substrato oxidável foi utilizado o metil linoleato. A oxidação foi acompanhada manometricamente em amostras ajustadas para várias atividades de água. Os resultados obtidos indicam que extrato etéreo de salsa (*Petroselinum sativum*, Hoffm) e de coentro (*Coriandrum sativum* L) ao nível de 8% aumentam a estabilidade do substrato lipídico. Sendo que a atuação da salsa superou a dos demais antioxidantes empregados neste estudo inclusive dos sintéticos. Idêntica reação, entretanto, não ocorreu em relação aos extratos aquosos destas mesmas especiarias, na concentração de 8%, cujos resultados no tocante à proteção do sistema contra a oxidação foram bastante inferiores. Em relação ao extrato aquoso de cebolinha os resultados podem ser considerados nulos. A redução da concentração dos extratos de coentro: etéreo e aquoso, acarretou marcante diminuição na sua potência. No tocante à água esta apresentou um efeito inibidor frente a reação de oxidação, na dependência da atividade de água empregada.

**Palavras-chave:** especiarias; antioxidantes naturais; atividade da água.

## SUMMARY

ANTIOXIDANT EFFECT OF SOME SPICE AT DIFFERENT WATER ACTIVITY. Antioxidant properties of some spices were studied in lyophilized standards systems based on micro crystalline cellulose. Methyl oleate was used as substrate. Oxidation process was measured **manometrically** in adjusted samples at several water activities. The results show that **sauce** (*Petroselinum sativum*, Hoffm) and **coentro** (*Coriandrum sativum* L) ether extracts at level of 8% increased stability of lipid substrate. The effect of source extract surpassed the other antioxidant agents used in this study, including the synthetics ones. Similar effects, however, did not occur for aqueous extracts from the same spices at the concentration mentioned above, whose results of protection of the system against oxidation were strongly lower. Concerning to aqueous extract from **cebolinha**, results can be considered null. Concentration lowering for aqueous and ether extracts from **coentro**, yielded significant descend in their potency. Concerning to water, an inhibitor effects was presented in oxidation process depending on the water activity utilized.

**Keywords:** spices; natural antioxidants; water activity.

## 1 – INTRODUÇÃO

Os lípides constituem do ponto de vista nutricional, excelente fonte de energia e importante veículo de vitaminas. São, porém, substâncias altamente instáveis sujeitas a drásticas mudanças em suas características organolépticas, propriedades funcionais e valor nutricional. Para minimizar os problemas decorrentes de processos oxidativos, a indústria de alimentos vêm utilizando antioxidantes sintéticos que em sua maioria, apresentam problemas de solubilidade; alguns contribuem com sabores estranhos e outros são altamente tóxicos, restringindo o seu emprego em alimentos ou material de embalagem, conforme legislação em vigor.

Por estes motivos, nos últimos anos tem sido dada ênfase à pesquisa de possíveis antioxidantes presentes em produtos naturais, com destaque para as especiarias, mundialmente utilizadas para fins culinários.

[1, 2, 7, 8, 22, 23, 25, 29, 31, 32]. A atividade antioxidante das especiarias e de seus extratos é atribuída aos compostos fenólicos [5, 6] que também podem atuar como seqüestrantes de radicais livres no organismo reduzindo os riscos de doenças crônicas, [17].

Um segundo aspecto relacionado ao problema, diz respeito à influência da água sobre a oxidação lipídica. Assim, a eliminação da água para evitar o desenvolvimento de microrganismos pode acelerar a oxidação, tornando-se, portanto, um problema para produtos desidratados. Esta influência depende não só do teor de umidade, mas, principalmente da atividade da água presente. Os efeitos da *A<sub>w</sub>* sobre a oxidação dos lípidios, segundo HEILDELBAUGH, KAREL [9] e HURTADO [11], são irregulares: favorecendo-a ou reduzindo-a. Estes efeitos anômalos, segundo LABUZA et al. [16] parecem, também, ter importância em termos de ação antioxidante.

Assim, visando oferecer alguma contribuição para a estabilização de alimentos lipídicos, foi implementada esta pesquisa para avaliar o efeito antioxidante de algumas especiarias associado ao efeito físico-químico ou atividade da água, presente no sistema, na tentativa de encontrar nessas substâncias de uso tradicional, combinações úteis de compostos antioxidantes.

## 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados extratos de cebolinha verde (*Allium schoenoprasum*, L), coentro (*Coriandrum sativum*, L) e salsa

<sup>1</sup> Recebido para publicação em 27/08/2002. Aceito para publicação em 21/12/2004 (000965).

<sup>2</sup> Departamento de Nutrição do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal de Pernambuco – Cidade Universitária. CEP: 50.670-901. Recife-PE – Brasil. Fone (81) 3271-8464. E-mail: nguerra@nutricao.ufpe.br

<sup>3</sup> Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental – Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP – Brasil.

\* A quem a correspondência deve ser enviada.

(*Petroselinum sativum*, Hoffu), cujas amostras foram adquiridas ao acaso, nos supermercados e feiras livres da cidade de São Paulo, nas condições em que são oferecidas ao consumidor. Como substrato oxidável, foi utilizado o Linoleato de Metila da Nutritional Biochemical Corporation a 75%, purificado por destilação à vácuo, tendo como suporte a celulose micro cristalina da Merck. Os antioxidantes sintéticos: galato de propila (GP), butil hidroxi anisol (BHA) e ácido cítrico (AC) da Merck foram empregados como padrão.

### 2.1 – Preparação dos extratos

As especiarias, após seleção e lavagem prévia com água destilada, foram finamente fracionadas para facilitar o processo de extração no qual foram utilizados separadamente dois solventes: a água e o éter de petróleo com vistas a extrair compostos de diferentes polaridades. Para a obtenção do extrato aquoso – EA, foi tomada uma porção de 400g. de cada especiaria a qual após adição de água destilada em ebulição, foi fervida por 5 minutos a partir da ebulição, seguida de concentração em banho-maria até alcançar um volume de 100mL e armazenado sob refrigeração até o seu emprego. Após secagem, de igual porção de especiaria, em estufa ventilada a 60°C, foi procedida a obtenção do extrato etéreo – EE, em Soxhlet, com éter de petróleo, por 12 horas que a seguir foi concentrado em banho-maria até eliminação total do solvente. Para fins de tomada de amostra, o resíduo final foi relacionado com o peso inicial (os extratos foram analisados quanto aos teores de resíduo seco e mineral fixo segundo IAL [12]).

### 2.2 – Preparo dos sistemas modelos

Em um béquer foram adicionados, na ordem que se segue a celulose, a água deionizada, o linoleato de metila, na proporção de 1:6:1 e, em continuação o antioxidante sintético ou natural de forma a obter os seguintes sistemas: controle (celulose, água e linoleato); padrão (celulose, água, linoleato e 0,01% de BHT ou ac. cítrico ou galato de propila) e especiarias (celulose, água, linoleato e EE ou EA de coentro e salsa). O conteúdo de cada béquer foi então agitado vigorosamente através de agitador mecânico, por 1 minuto e da pasta homogênea resultante, cerca de 6g foram transferidas para frascos de Warburg e imediatamente congeladas com nitrogênio líquido. A seguir, estes frascos, contendo as amostras foram liofilizados por 24 horas a 50 micras de vácuo, medido em aparelho de MC Leod. Após liofilização as amostras foram equilibradas nas Aw desejadas (0,00; 0,52 e 0,75) por adsorção em dessecadores sob vácuo segundo ROCKLAND [27], seguida da determinação da quantidade de água adsorvida e/ou perdida, por gravimetria.

### 2.3 – Medida da oxidação

Consumo de oxigênio – Foi medido no aparelho de Warburg (Aminco) a 40°C ± 0,01C. A intervalos constantes era insuflado, nos frascos de reação, ar na mesma temperatura e mesma umidade do sistema, a fim de evitar a possibilidade de depleção do oxigênio. Para calibrar

o equipamento e cálculos foram seguidas as técnicas manométricas de UMBREIT, BURRIS & STAUFFER [33].

Determinação de peróxidos – O material lipídico oxidado foi extraído com 10mL de mistura ácido acético glacial e clorofórmio, 3:2 e os peróxidos dosados pela técnica iodométrica de LEA [18], com um tempo de reação de 2 minutos.

## 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 – Sistemas sem antioxidantes

Nos sistemas, codificados como controles, foi estudado o efeito isolado da água (em algumas regiões da isoterma de adsorção) sobre a oxidação, cujos resultados foram medidos pelo consumo de oxigênio.

Os teores de água dos sistemas, correspondentes às Aw estudadas (*Tabela 1*), apesar de reduzidos 0,3, 4,5 e 7,7g%, respectivamente, para as Aw 0,00, 0,52 e 0,75 foram suficientes para causar uma forte diferença na oxidação do linoleato (*Figura 1*).

Os tempos de indução (TI) necessários para que fosse atingida uma oxidação inicial de 5% do substrato, nos ensaios realizados (*Tabela 2*), corroboram o efeito protetor da Aw 0,52 em relação à Aw 0,75. Os tempos médios relativos de oxidação tomados em relação à da Aw 0,00, considerada unitária, evidenciam que a oxidação passa por um mínimo na Aw 0,52 (ou 4,5% de água).

Estes resultados encontram apoio nos de KAREL et al.[14], LABUZA, TSUYUKI & KAUL [15] e MALONEY, KAREL & LABUZA [21] que em sistemas semelhantes, contendo catalisadores metálicos, observaram um efeito protetor crescente da água desde Aw 0,00 até Aw 0,30 – 0,50, pontos de oxidação mínima.

Por outro lado, o efeito pró-oxidante verificado acima de 4,5% de água, ratifica KAMYA & INGOLD [13], que observaram uma aceleração na oxidação quando adicionavam água em grande quantidade (10%) às gorduras cuja oxidação era catalisada por metais.

Aspectos semelhantes da ação, tanto pró como antioxidante, foram também observados por HEILDELBAUG, KAREL [9] e HURTADO [11], em sistemas onde Aw era controlada pela adição de glicerol. O mecanismo dessa dupla ação, entretanto não se encontra completamente esclarecido.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, a explicação mais aceitável é a de MALONEY, KAREL & LABUZA [21], que se baseia na teoria desenvolvida por BOLLAND [4], BATTEMAN [3] e URI [34], segundo a qual, a oxidação é uma reação autocatalizada que ocorre por um mecanismo de radicais livres, em 3 etapas: iniciação, propagação e término.

Outra explicação plausível, se apoia no trabalho de ROCKLAND [28], que verificou através da ressonância de *spins*, que, ao longo da isoterma de adsorção e com o aumento da água, havia uma diminuição dos radicais livres do meio.

No tocante ao efeito da água como acelerador da oxidação, em  $A_w$  superiores a 0,50 (Tabela 2); é possível que a mesma em teores superiores a um “mínimo crítico”, possa agir como solvente, dissolvendo substâncias que agirão como catalisadoras, aumentando a mobilidade das espécies químicas, facilitando a propagação da reação.

**TABELA 1.** Teores percentuais médios de água (g%) adsorvida pelos sistemas modelo após serem equilibrados nas  $A_w$  desejadas

SISTEMAS	$A_w$	0,0	0,52	0,75
	Água (g%)			
<b>CONTOLES</b>				
Ensaio 1		0,31	4,86	7,56
Ensaio 2		0,42	4,24	7,45
<b>PADRÕES</b>				
Butil Hidroxianisol		0,28	4,14	7,99
Ácido Cítrico		0,29	4,44	7,47
Galato de Propila		0,30	4,84	7,43
<b>ESPECIARIAS</b>				
Coentro Extrato Aquoso		0,28	4,78	7,58
Coentro Extrato Etéreo		0,33	4,91	8,02
Salsa Extrato Aquoso		0,34	-	-
Salsa Extrato Etéreo		0,28	-	6,92

**TABELA 2.** Tempo necessário para o sistema controle atingir 5% de oxidação

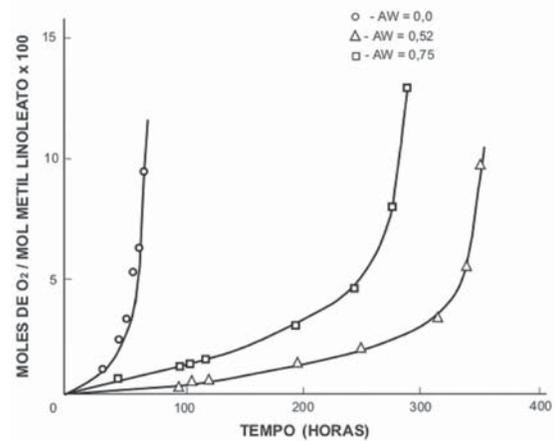
Ensaio	$A_w$	0,0	0,52	0,75
	Horas			
1		88	196	154
2		62	336	252
3		46	-	130
Tempos médios relativos		1,00	4,07	2,74

Em termos cinéticos, as reações de oxidação lipídica são complexas, entretanto, podem ser tratadas de forma simples se estudadas nas suas fases iniciais.

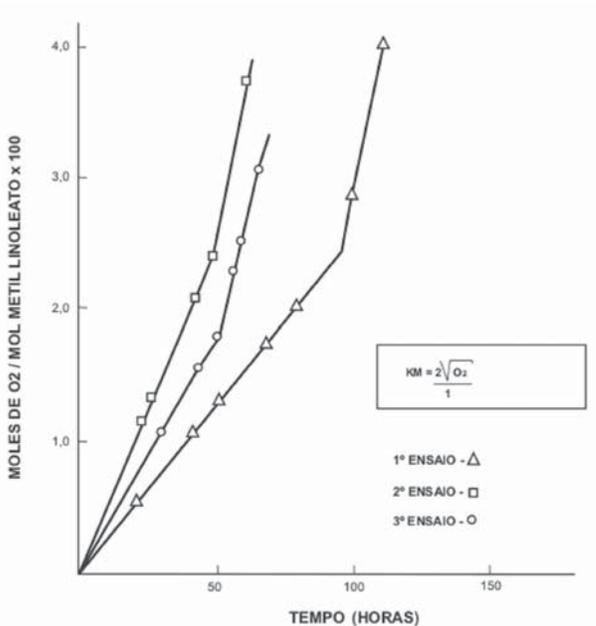
Pelos resultados verifica-se que até perto de 5% de oxidação, nível escolhido para determinação do tempo de indução que a reação obedece a uma cinética monomolecular (Figura 2), para oxidação do linoleato em sistemas em  $A_w$  0,00.

A partir deste percentual a tendência da curva já não é a mesma e a cinética parece mudar para uma outra dependência, possivelmente bimolecular. Nesta fase a formação de peróxidos é acelerada, o que aumenta também a formação de compostos secundários (carbonílicos), e a quantidade de oxigênio absorvido é

maior do que a de peróxidos formados, pois estes já começam a se decompor [26].



**FIGURA 1.** Curva de oxidação em função da  $A_w$



**FIGURA 2.** Representação segundo relação monomolecular sistemas com metil linoleato.  $A_w=0,0$

Nesta pesquisa, por exemplo, ao fim de um ensaio, para uma oxidação que gastou: 0,51; 0,30 e 0,22 milimoles de  $O_2$  para  $A_w$  0,00, 0,52 e 0,75 respectivamente, houve a formação, na mesma ordem de 0,23, 0,17 e 0,15 milimoles de peróxidos. O mesmo ocorreu em todos os experimentos mostrando a necessidade de estudos nos estágios iniciais da oxidação, cuidado nem sempre observado por outros autores.

O conhecimento da  $A_w$  crítica, ou aquela em que a oxidação é mínima seria de grande utilidade em termos de conservação de alimentos, na orientação dos processos de desidratação e na predição de embalagens.

### 3.2 – Sistemas com antioxidantes naturais ou sintéticos

As Tabelas 3 e 4 demonstram uma interação conjunta do antioxidante e da água ao nível de 5% de oxidação.

Entre os antioxidantes sintéticos, verifica-se (Tabela 3) que os tempos de indução mais longos, foram obtidos em presença de BHA em baixas  $A_w$ ; o ácido cítrico, escolhido como exemplo de antioxidante que age por complexação de metais (tipo I), praticamente não modificou o TI em relação ao controle na mesma  $A_w$ , sendo, portanto, o menos eficiente.

Diante da ineficácia registrada é lícito inferir que o sistema não contivesse metais ou que a água nele presente, não fosse suficiente para dissolver estas substâncias, de modo a permitir a atuação do referido ácido.

**TABELA 3.** Tempo necessário para os sistemas padrão alcançarem 5% de oxidação

Sistemas	Aw	0,0	0,52	0,75
		Horas		
Controle		62	336	252
Butil Hidroxianisol		1.100 <sup>(1)</sup>	1.000	725
Ácido Cítrico		64	440	306
Galato de Propila		136	592	570

<sup>(1)</sup> Com 1.100 horas atingiu apenas 2% de oxidação.

Os demais antioxidantes sintéticos foram escolhidos como representantes da categoria dos “desativadores” de radicais livres (tipo II) e de forma a terem diferentes solubilidades em água (o Galato de Propila sendo mais solúvel que o Butil-Hidroxianisol).

Através da Tabela 3, verifica-se que para todas as atividades de água, os antioxidantes deste último grupo foram mais eficientes que o do tipo I.

Comparando o BHA com o GP verifica-se que o BHA é mais eficiente na  $A_w = 0,52$ , entretanto, na  $A_w = 0,75$ , a diferença tende a ser menor devido a maior solubilidade do GP. Estes resultados são similares aos obtidos por LABUZA, TSUYUKI & KAUL[15].

O conhecimento da isoterma do alimento e das  $A_w$  críticas, correspondentes aos pontos de oxidação mínima seria “útil na conservação de alimentos onde a oxidação lipídica fosse a causa de deterioração”. Além disso, a escolha do agente protetor, atingiria o máximo de eficácia se fosse conhecida a  $A_w$  do alimento em questão.

As especiarias utilizadas neste trabalho foram testadas sob duas formas: partindo do pressuposto que compostos mais polares (EA), fossem mais eficientes em  $A_w$  elevadas (correspondendo quase que aos alimentos “aquosos” usados por outros autores), e que outros, apolares (EE) o fossem em sistemas secos, uma vez que resultados obtidos com uso de antioxidantes sintéticos (padrões) sugeriram essa possibilidade que

também encontra suporte em experimento de CHIPAULT, MIZUNO & LUNDBERG [7] no qual foi observado uma variação da eficácia em função do solvente usado para preparar os extratos antioxidantes.

Outro fator a ser considerado segundo MADSEN, BERTELSEN & SKIBSTED [20] é o substrato utilizado: antioxidantes polares são mais ativos em lipídios puros enquanto os apolares em substratos polares. É o chamado “paradoxo polar” que confirma os achados para tocoferóis e ácido ascórbico como antioxidante.

Em ensaio prévio foram estudados os extratos de cebolinha, coentro e salsa e como a primeira mostrou-se pouco ativa, como antioxidante, foi excluída da pesquisa. Ainda, por razões experimentais, e após ensaios prévios utilizou-se 1,5mL dos extratos para cada sistema o que corresponde a 6g do material fresco; isso representa para o coentro cerca de 300mg. de material seco e para a salsa, cerca de 600mg. Deduza-se desse total o elevado teor de cinzas, de 43% para o coentro e 24% para salsa em relação ao extrato seco.

Os TI obtidos nos vários casos encontram-se na Tabela 4. Como pressuposto, para  $A_w = 0,00$ , houve maior proteção com o extrato etéreo (EE) do que com o extrato aquoso (EA), ocorrendo o inverso nas  $A_w = 0,75$ , isto é: um maior efeito antioxidante do EA. De qualquer forma, em ambas as especiarias, há compostos polares ou outros não polares, ambos com atividade antioxidante. A presença de substâncias polares, com atividade em sistemas com elevados teores de água é muito interessante, pois entre os antioxidantes sintéticos um dos problemas é a sua baixa solubilidade em água. O efeito descrito acima, porém, no caso da salsa, na  $A_w = 0,75$  não chegou a ser de inversão como registrado para o coentro, mas apenas de equalização, ou seja, o efeito antioxidante para ambos os extratos foi semelhante.

Ao comparar a ação dos antioxidantes sintéticos com os naturais, observa-se que na  $A_w = 0,00$  o EE de coentro e especialmente o de salsa, são mais ativos que o próprio BHA, que tinha sua eficiência máxima nessa região da isoterma, enquanto as frações polares foram semelhantes ao BHA e GP nas  $A_w$  superiores a 0,52.

**TABELA 4.** Tempo necessário para os extratos de especiarias alcançarem 5% de oxidação

SISTEMAS	Aw	0,0	0,52	0,75
		Horas		
Controle		88	196	154
Coentro Extrato Aquoso		146	264	340
Coentro Extrato Etéreo		296	512	260
Controle		46	-	130
Salsa Extrato Aquoso		74	-	290
Salsa Extrato Etéreo		250	-	340

Considerando a proteção final, conjunta, da água e do antioxidante, constata-se que o máximo de prote-

ção alcançado pelo BHA foi na Aw 0,52: para o GP na região de 0,52 até 0,75 e para o ácido cítrico na de 0,52, embora de pequena importância; para os naturais o EA de coentro mostrou eficiência máxima em Aw 0,75 e o etéreo a 0,52, ao passo que o EE de salsa mostrou atividade máxima na Aw 0,00 sendo que na Aw 0,75 ambos, os EE e EA mostraram-se superiores ao coentro, mas equivalentes entre si.

Conforme é conhecido, quando se adiciona um antioxidante a um lipídio, o aumento no TI ocorre até uma concentração crítica do mesmo, a partir da qual a ação pode ser pró-oxidante [19].

Além disso, devido ao elevado teor mineral dos extratos, seria aceitável, nos sistemas em estudo, que juntamente com o possível efeito protetor, estivesse sendo introduzindo compostos, com efeito, acelerador na oxidação.

Essa possibilidade ocorreu ao analisar a forma das curvas de oxidação que não apresentam a mesma tendência do controle, assemelhando-se àquelas obtidas comumente em alimentos complexos, onde uma acelerada formação de peróxidos, devida à catalise metálica, contrapõe-se ao efeito do antioxidante, não havendo uma nítida distinção entre o período de indução e a fase monomolecular.

PALITZCH et al.[25] referem-se também à necessidade de se considerar o problema citado e, ainda HELMANN, VON PEZOLD [10] observaram que, com o aumento da concentração de certas especiarias ocorra o início de uma vagarosa ação pró-oxidativa nos alimentos estudados.

Em vista disso, foram implementados ensaios nas Aw 0,00 e 0,75 respectivamente, para os EE e EA de coentro, utilizando concentrações variáveis de: 0,5; 1,0 e 1,5mL dos extratos isoladamente. Os resultados encontram-se na Tabela 5, mostram que no caso do EA, o aumento da concentração ofereceria proteção maior ao passo que para o EE parece ter-se atingido uma eficiência próxima à máxima.

**TABELA 5.** Efeito da concentração dos extratos de coentro sobre a oxidação do R metil linoleato

SISTEMAS	Aw	0,0		0,75	
		TI (H)	Relação entre TI	TI (H)	Relação entre TI
Controle		88	1	254	1
Coentro Extrato Etéreo (mL)					
0,5		220	2,5	-	-
1,0		240	2,7	-	-
1,5		296	3,3	-	-
Coentro Extrato Aquoso (mL)					
0,5		-	-	430	1,7
1,0		-	-	472	1,9
1,5		-	-	340 <sup>(1)</sup>	2,6

<sup>(1)</sup> O controle no caso era de 130 horas

Sobre o efeito da concentração para conclusões definitivas, são necessárias mais estudos envolvendo inclusive as substâncias ativas mais purificadas do que como se encontram no simples extrato bruto utilizado. Uma possibilidade interessante seria, ainda, aquela de que houvesse um sinergismo entre os extratos ou entre esses e os antioxidantes sintéticos; não explorada no presente trabalho.

Curiosamente, o coentro que se mostrou bastante ativo nestes experimentos, bem como nas pesquisas implementadas por SEMEWAL, ARYA [30] e OZCAN, AKGUL [24] não apresentou nenhuma ação antioxidante, segundo PALITZCH et al. [25].

Esses resultados apontam para a necessidade de continuar, ensaiando diversos produtos naturais, de forma sistematizada, buscando inclusive sinergismos, na tentativa de orientar o uso de especiarias não só como condimentos, mas também como antioxidantes naturais.

A utilização mais racional de outro elemento natural a simples água como antioxidante associado ao de especiarias, constitui-se num largo campo de investigação na área de conservação de alimentos e talvez permita substituir ou pelo menos reduzir o uso das outras substâncias sintéticas atualmente em uso.

#### 4 – CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos constata-se:

- A oxidação lipídica é fortemente influenciada pela presença de água mesmo em baixos teores, de forma não linear e segundo sua atividade.
- A ação de antioxidantes depende da Aw, existindo regiões críticas na isoterma de adsorção onde a sua eficiência é máxima.
- O BHA permite maior proteção em baixas Aw sendo o mais eficiente dos antioxidantes sintéticos estudados. O GP tende a ser mais eficiente nas Aw elevadas.
- O coentro e a salsa possuem compostos polares e apolares que mostram ação antioxidante para lípidos. Os apolares (EE) são mais eficientes em baixas Aw tendo a sua ação diminuída com o aumento da água do sistema; com os polares (EA) ocorre o inverso.
- Os compostos presentes no EE de salsa são melhores antioxidantes do que os do EE de coentro, sendo ambos superiores aos dos EA.
- Os EE de salsa e coentro foram mais eficientes do que o BHA na Aw 0,00; na Aw 0,75 o da salsa foi equivalente ao BHA enquanto que o do coentro mostrou-se inferior.
- O EA do coentro foi inferior ao GP em todas Aw estudadas enquanto que o EA de salsa apresentou-se inferior apenas na Aw 0,0.
- Ambos extratos EE e EA tanto de coentro como da salsa foram mais eficazes que o ácido cítrico.

## 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABDEL-FATTAH, L.E.; EL-ZEANY, B.A. Effect of spices on the autoxidation of fatty foods. **Riv. Ital. Sost. Gras.**, v. 56, p. 441-443, 1979
- [2] AMAROWICZ, R.; WANASUNDARA, U.N.; KARAMAC, M.; SHAHIDI, F. Antioxidant activity of ethanolic extract of mustard seed. **Nahrung**, v. 5, p. 261-268, 1996.
- [3] BATTEMAN, L. Olefin oxidation. **Quarterly Review**, v. 8, p. 147-168, 1954.
- [4] BOLLAND, J.L. Kinetics of olefin oxidation. **Quarterly Review**, v. 3, p. 1-16, 1949.
- [5] BRACCO, U.; LOLIGER, J.; VIRET, J.I. Production and use of natural antioxidants, **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 58, p. 686-690, 1981.
- [6] CHANG, S.S.; OSTRIC-MATIJESEVIC, B.; HSIEH, O.; AL, HUANG, C.L. Natural antioxidants from rosemary and sage. **J. Food Sci.**, v. 42, p. 1102-1106, 1977.
- [7] CHIPAULT, J.R.; MIZUNO, G.R.; LUNDBERG, W.O. The antioxidant properties of spices in foods. **Food Technology**, v. 10, p. 209-211, 1956.
- [8] GERHARDT, U.; SCHRÖTER, A. Antioxidative Wirkung von Gewürzen. **Gordian**, v. 9, p. 171-176, 1983.
- [9] HEIDELBAUGH, N.D.; KAREL, M. Effect of water-binding agents on the catalyzed oxidation of methyl linoleate. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 47, p. 539-544, 1970.
- [10] HELMANN, W.; VON PEZOLD, H. Über die prooxidierende Wirkung von Antioxydantien. **Fette Seifen Anstrichm.** v. 59, p. 330, 1957.
- [11] HURTADO, F. **Stability of intermediate moisture foods as related to water sorption hysteresis.** Cambridge, 1971 Massachusetts Institute of Technology (Thesis). 96 p.
- [12] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, 3 Edição. São Paulo, IMESPA 1985.
- [13] KAMYA, Y.; INGOLD, K.V. The metal catalyzed oxidation of tetralin. III. Catalysis of manganese copper, nickel and iron. **Canadian Journal Chemistry**, v. 42, p. 1027-1043, 1961.
- [14] KAREL, M.; TANABAUM, S.R.; WALLACE, D.H.; MALONEY, H. Autoxidation of methyl linoleate in freeze dried model systems. III. Effect of added aminoacids. **J. Food Sci.**, v. 31, p. 892-896, 1966.
- [15] LABUZA, T.P.; TSUYUKI, H.; KAUL, M. Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model systems. II. Effect of water on the cobalt catalyzed oxidation. **J Food Sci.**, v. 31, p. 885-891, 1966.
- [16] LABUZA, T.P.; HEIDELBAUGH, N.D.; SILVER, M.; KAREL, M. Oxidation at intermediate moisture contents. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 48, p. 86-90, 1972.
- [17] LANGSETH, L. Antioxidant and their effect on health. In: Schmidl M.K., Labuza T.P.. **Essential of functional food.** Maryland, USA: Aspen Publishers. Inc. 2000, Cap 14, p. 303-317.
- [18] LEA, C.H. Methods for determining peroxid in lipids. **J. Sci. Food Agric.** v. 3, p. 586-594, 1952.
- [19] LUNDBERG, W.O. **Autoxidation and antioxidants.** New York, Interscience Publishers. 1962.
- [20] MADSEN, H.L.; BERTELSEN, G.; SKIBSTED, L.H. Antioxidative activity of spices and spices extracts. In: Risch, S.J, Ho C. (Ed). **Spices: flavor chemistry and antioxidant properties.** Washington: American Chemical Society, 1997, p. 176-187.
- [21] MALONEY, J.F.; KAREL, M.; LABUZA, T.P. Autoxidation of methyl linoleate in freeze-dried model systems. I. Effect of water on the autocatalyzed oxidation. **J. Food Sci.**, v. 31, p. 878-884, 1966.
- [22] MANCINI FILHO, J.; VAN-VOIJ, A.; MANCINI, D.A.P.; COZZOLINO, F.F.; TORRES, R. Antioxidant activity of cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*, Breyne) extracts. **Bolletino Chimico Farmaceutico**, v. 137, p. 443-447, 1998.
- [23] MOREIRA, A.V.B.; MANCINI FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante de semente de mostarda (*Brassica alba* L). **Anais do II Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, Campinas, 1997.
- [24] OZCAN, M.; AKGUL, A. Antioxidant activity of extracts and essential oils from turkish spices on sunflower oil. **Acta Alimentaria**, v.24, p. 81-90, 1995.
- [25] PALIZCH, A.; SCHULTZE, H.; METZEL, F.; BAAS, H. Untersuchungen über die Wirkung von Naturgewürzen, Gerwürzextrakten, ätherischen Ölen, Extraktionsrückständen und synthetischen Antioxidantien auf den Abbau von Schweinefett und Modell-Lipiden. **Die Fleischwirtschafft**, v. 10, p. 1349-1354, 1969.
- [26] PRIVETT, O.S.; BLANK, B.M. The initial stage of autoxidation. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 49, p. 465, 1962.
- [27] ROCKLAND, L.G. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40°C. **Anal. Chem.**, v. 32, p. 1375-1376, 1960.
- [28] ROCKLAND, L.G. Water activity and storage stability. **Food Tech.**, v. 23, p. 1241-1248, 1969.
- [29] SAITO, Y.; KIMURA, Y.; SAKAMOTO, T. Antioxidant effect of some spices. **J. Jap. Soc. Fd. Nutr.**, v. 29, p. 404-411, 1976.
- [30] SEMWAL, A.D.; ARYA, S.S. Effect of spices and salt on the storage stability of precooked dehydrated rice. **J. Food Tech.**, v. 29, p. 210-213, 1992.
- [31] SHAHID, F. Antioxidants in food and food antioxidants. **Narshung**, v. 44, p. 158-163, 2000.
- [32] SZANTO-NEMETH, F. Inhibition of rancidity of fats by paprika and tomato seeds. **Acta Alimentaria**, v. 9, p. 173-187, 1980.
- [33] UMBREIT, W.W.; BURRIS, R.H.; STAUFFER, J.F. **Manometric techniques.** Mimeapolis: Burgess Publ. Co., 1964
- [34] URI, N. Metal ion catalysis and polarity of environment in the aerobic oxidation of unsaturated fatty acids. **Nature**, v. 177, p. 1177, 1956.