

V. 8, n. 4, p. 22-37, out – dez, 2012.

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Saúde e Tecnologia Rural – CSTR. Campus de Patos – PB. [www.cstr.ufcg.edu.br](http://www.cstr.ufcg.edu.br)

Revista ACSA:

<http://www.cstr.ufcg.edu.br/acsa/>

Revista ACSA – OJS:

<http://150.165.111.246/ojs-patos/index.php/ACSA>

**Jarina I. A. Dantas<sup>1</sup>;**  
**Cibele A. Pontes<sup>1</sup>;**  
**Grazianny A. Leite<sup>2</sup>;**  
**Paula L. de O. Fernandes<sup>2</sup>;**  
**Wallace E. de S. Freitas<sup>1</sup>;**  
**Cristhyan A. C. de Carvalho<sup>2</sup>.**

\*Autor para correspondência

Recebido para publicação em 12/02/2012. Aprovado em 30/08/2012.

<sup>1</sup>Mestrando CNPq/CAPES, Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA). Mossoró – RN. [jarinaidalia@hotmail.com](mailto:jarinaidalia@hotmail.com); [belepontes@yahoo.com.br](mailto:belepontes@yahoo.com.br); [wallaceedelke@hotmail.com](mailto:wallaceedelke@hotmail.com). <sup>2</sup>Doutorando CNPq/CAPES, Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA). Mossoró – RN. [graziannyandrade@yahoo.com.br](mailto:graziannyandrade@yahoo.com.br); [paula\\_lidi@yahoo.com.br](mailto:paula_lidi@yahoo.com.br); [cristhyanac@hotmail.com](mailto:cristhyanac@hotmail.com).



AGROPECUÁRIA CIENTÍFICA NO SEMIÁRIDO –

ISSN 1808-6845

Revisão

## Biossíntese de vitaminas em frutos e hortaliças

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi reunir as funções das vitaminas, ressaltando suas fontes em vegetais (frutos e hortaliças), e descrevendo sobre a biossíntese das vitaminas em plantas, pois são escassos trabalhos neste sentido, visando enriquecer os conhecimentos sobre bioquímica de vitaminas em frutos. O organismo não consegue produzir as vitaminas necessárias à sobrevivência dos seres vivos, sendo desta maneira necessária uma fonte externa para suprir as necessidades, estas fontes podem ser produtos de origem animal ou vegetal. As vitaminas são divididas em dois grupos os hidrossolúveis e lipossolúveis, nestes grupos existem um grande número de vitaminas, no entanto as mais importantes são: A, B, C, D, E, K.

**Palavras-chave:** ácido ascórbico, riboflavina, retinol, tocoferol

## Biosynthesis of vitamins in fruits and vegetables

### ABSTRACT

The object of this study was to gather the functions of vitamins, highlighting their sources in plants (fruits and vegetables), and describing about the biosynthesis of vitamins in plants, because jobs are scarce in this sense, to enrich your knowledge of biochemistry of vitamins in fruits. The body can not produce vitamins necessary for the survival of living beings, and thus required an external source to supply the needs, these sources may be products of animal or vegetable origin. Vitamins are divided into two groups, the hydrosoluble and liposoluble, these groups are a large number of vitamins, however the most important are: A, B, C, D, E, K.

**Keywords:** ascorbic acid, riboflavin, retinol, tocopherol

## INTRODUÇÃO

As vitaminas são elementos essenciais necessários em pequenas quantidades pelo organismo, pois o mesmo não consegue produzir, sendo desta maneira necessário uma fonte externa para suprir as necessidades do organismo, estas fontes podem ser produtos de origem animal ou vegetal. Cada vitamina desempenha uma função no organismo assim como sua carência causa um problema relativo a esta função.

As vitaminas são divididas em dois grupos os hidrossolúveis e lipossolúveis, nestes grupos existem um grande número de vitaminas, no entanto as mais importantes são: A, B, C, D, E, K.

A desnutrição é um problema importante, especialmente nos países em desenvolvimento, onde uma alimentação diversificada não é acessível para a maioria. Um pré-requisito para a saúde humana é uma dieta diversificada, com micronutrientes suficientes. Estes micronutrientes são vitaminas e minerais. A anemia ferropriva e distúrbios de deficiência de vitamina A são duas formas principais de má nutrição de micronutrientes (FAO, 1999).

O teor de vitaminas dos alimentos é bastante variado, dependendo, no caso de vegetais, da espécie, do estágio de maturação, da época de colheita, de variações genéticas, do manuseio pós-colheita, das condições de estocagem, do processamento e do tipo de preparação (CORREIA, FARAONI, PINHEIRO-SANT'ANA, 2008).

Os estudos sobre a biossíntese das vitaminas são escassos por isto este trabalho objetiva identificar a biossíntese de vitaminas em plantas, visando abranger os conhecimentos dos alunos da disciplina de Bioquímica do Frutos sobre a biossíntese das vitaminas.

## VITAMINAS

As vitaminas são substâncias essenciais ao metabolismo normal dos seres vivos, contribuindo para o crescimento, funcionamento do corpo e manutenção da saúde (BIANCHINI, PENTEADO, 1999), sendo requeridas em quantidades diminutas.

A deficiência de vitaminas induz ao mau funcionamento do organismo (avitaminoses) e ao aparecimento de doenças específicas como beribéri, escorbuto, raquitismo e xerofthalmia. Por outro lado, o excesso também traz problemas, sendo chamado de hipervitaminose (CORREIA, FARAONI, PINHEIRO-SANT'ANA, 2008).

As vitaminas não são sintetizadas pelos humanos em quantidade suficiente para o desempenho normal de suas funções, sendo necessária a ingestão através dos alimentos (CORREIA, FARAONI, PINHEIRO-SANT'ANA, 2008).

Vitaminas é designação comum a diversas substâncias orgânicas naturais, muitas delas já conhecidas em sua constituição química, essenciais em quantidades muito pequenas para o funcionamento normal de células

vivas, colaborando na assimilação dos alimentos entre outras funções. A falta de vitaminas acarreta varias doenças (BORSOI, 1995).

De acordo com sua solubilidade, as vitaminas classificam-se em: lipossolúveis (solúveis em lipídios ou solventes de lipídios) e hidrossolúveis (solúveis em água). Apesar dos vegetais serem excelentes fontes de vitaminas nem todas as vitaminas são sintetizadas por vegetais, apenas as vitaminas A, B2, C, E e K são sintetizadas por vegetais.

**Tabela 1** - Tipos de vitaminas em vegetais: lipossolúveis e hidrossolúveis.

### PRINCIPAIS VITAMINAS EM VEGETAIS

Lipossolúveis	Hidrossolúveis
Vitamina A (retinol)	Vitaminas do complexo B: B2 (riboflavina)
Vitamina E (tocoferol)	Vitamina C (ácido ascórbico)
Vitamina K (menaquinona)	

As vitaminas são compostos bastante sensíveis podendo ser degradadas por vários fatores, como temperatura, presença de oxigênio, luz, umidade, pH, duração do tratamento a que foi submetido o alimento, entre outros. Portanto, o processamento de alimentos pode alterar significativamente a composição qualitativa e quantitativa destes nutrientes, apesar de tornar os alimentos mais atraentes ao paladar e aumentar sua vida de prateleira (CORREIA, FARAONI, PINHEIRO-SANT'ANA, 2008).

## VITAMINA A

A vitamina A é um sólido amarelo claro, que contém em sua estrutura um anel  $\beta$ -ionona; possui um sistema de cinco duplas ligações conjugadas que confere propriedades espectrais (próximo de 325 nm) usadas para sua determinação, identificação e qualificação (MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, VACARIO, HEREDIA 2004 a).

Quimicamente, é classificada como um álcool de alta massa molecular, lipossolúvel, conhecida como retinol, uma estrutura totalmente trans (“todo-trans-retinol”) (SACKHEIM, LEHMAN, 2001).

A deficiência de vitamina A afeta cerca de 26 países (FAO, 1999), incluindo cerca de 15 milhões de crianças no desenvolvimento mundo. Os estágios iniciais da deficiência de vitamina A são caracterizadas por adaptação ao escuro prejudicada, o que irá progredir, se não corrigida, a nictalopia (cegueira noturna), xerofthalmia e cegueira total.

Outros efeitos da deficiência de vitamina A incluem cicatrização de feridas prejudicada e aumento do risco de infecção, tais como diarreia, doenças respiratórias

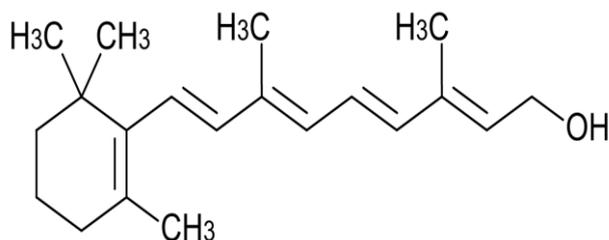
e da infância doenças como o sarampo (SOMMER, 1997; WEST, 2000).

Os carotenóides tem atividade de pró-vitamina A. O  $\beta$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno e a  $\beta$ -criptoxantina, são pró-vitaminas A. Basicamente, a estrutura da pró-vitamina A (retinol) é a metade da molécula do  $\beta$ -caroteno, com uma molécula de água adicionada ao final da cadeia poliênica. Conseqüentemente, o  $\beta$ -caroteno é o carotenóide de maior potência vitamínica A e ao qual se atribui 100% de atividade (BARBOSA, 2010).

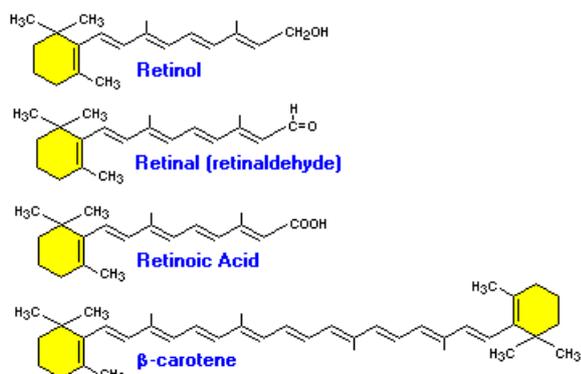
Apenas 10% dos 600 carotenóides conhecidos apresentam atividade provitamínica A, sendo que, dentre eles, o  $\beta$ -caroteno é o que tem maior representatividade nessa função. Assim, as provitaminas A são encontradas em muitos alimentos de origem vegetal. Já em produtos de origem animal, a vitamina A encontra-se, principalmente, na forma de retinol esterificado, ou seja, vitamina A pré-formada (BALL, 1998).

A exigência mínima para um carotenóide possuir atividades vitamínica A é ter um anel  $\beta$  substituído, com uma cadeia poliênica de 11 carbonos. Assim, o  $\alpha$ -caroteno e a  $\alpha$ -criptoxantina, têm cerca de 50 % da atividade do  $\beta$ -caroteno, ao passo que a luteína, zeaxantina e licopeno não possuem atividade (RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA & AMAYA-FARFAN, 2008).

A vitamina A é tradicionalmente conhecida como um micronutriente essencial na manutenção da integridade do sistema ocular (SOMMER, 1986; OLSON, 1986; WHO, 1982), sistema imune (NAUSS, 1986), divisão e diferenciação celular (DELUCA, 1989).



**Figura 1** - Estrutura química da vitamina A (AMBROSIO, CAMPOS, FARO, 2006).



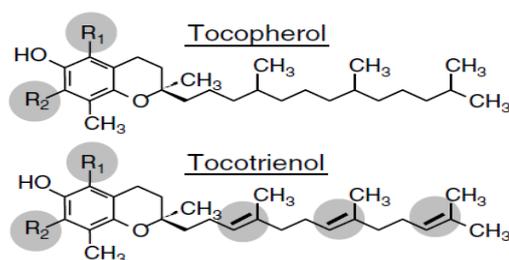
**Figura 2** - Estrutura química de formas ativas de vitamina A e de seu precursor o  $\beta$ -caroteno (BOWEN, 1999).

## VITAMINA E

A vitamina E é um potente antioxidante em meio lipídico e pode exercer proteção contra danos oxidativos em membranas, além de contribuir para a manutenção e regeneração de outras substâncias antioxidantes (CHIARELLO, 1998; MAKPOL, 1997).

As plantas contêm muitas vias biossintéticas únicas que produzem um conjunto diversificado de produtos naturais que são importantes para o funcionamento das plantas, agricultura e nutrição humana. Os tocochromanols definem uma tal classe de compostos, composta por quatro tocoferóis e tocotrienóis quatro que são coletivamente denominados Tocochromanols vitamina E (DELLAPENNA, LAST, 2006).

Tocochromanols são moléculas anfipáticas que se associam com a membrana lipídica e têm grupos de cabeça polar que permanecem em uma superfície da membrana. Tocoferóis e tocotrienóis são sintetizados pela mesma via biossintética (SOLLE, SCHULTZ, 1979; SOLL et al., 1980a, 1980b; SOLL, SCHULTZ 1980) e diferem umas das outras no grau de saturação de suas caudas hidrofóbicas. Tocoferóis têm uma cauda totalmente saturada derivado da 2'-carbono fitil difosfato derivado isoprenóide (PDP), enquanto tocotrienóis podem conter um derivado de cauda de geranylgeranilodifosfato (GGDP) e, portanto, podem conter três duplos laços nos carbonos 3', 7', e 11'.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$  - tocoferóis e tocotrienóis diferem apenas no número e posição de substituintes metilo no anel aromático com um tendo três,  $\beta$  e  $\gamma$  tendo dois e outro  $\delta$  - tocotrienolster apenas um no que diz respeito à atividade de vitamina E do diferente tocochromanols,  $\alpha$ -tocoferol tem a maior atividade enquanto que o dos outros tocochromanols podem variar de 0 a 50%, que de  $\alpha$ -tocoferol (CHOW, 2001).



Tocochromanol	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Vitamin E activity(%)	
			Tocopherol	Tocotrienol
alpha	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100	21-50
beta	CH <sub>3</sub>	H	25-50	5
gamma	H	CH <sub>3</sub>	8-19	nm
delta	H	H	<3	nm

**Figura 3** - Estruturas química de tocoferol e tocotrienol.

A tabela indica o número / posição de metilos de anel em um tocoferol  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$ , tocotrienóis atividade da vitamina E de cada tocoferol e tocotrienol é em relação ao  $\alpha$ -tocoferol que é 100%. nm, não mensurável. Chave diferenças estruturais são realçados (DELLAPENNA, LAST, 2006).

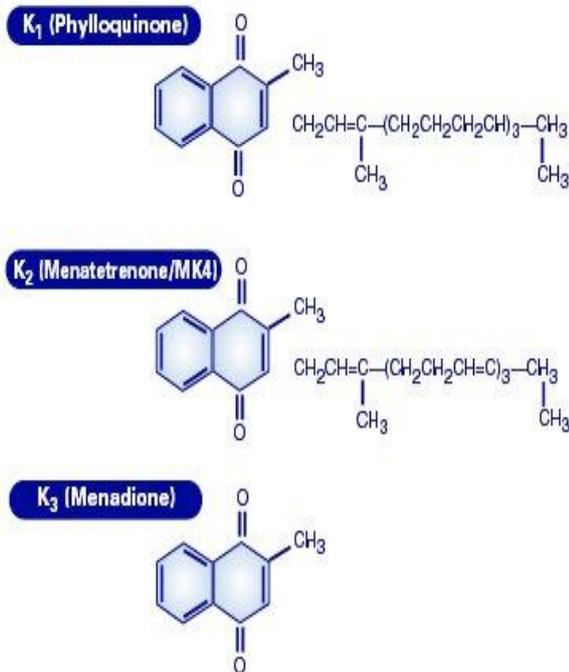
A presença da vitamina E na membrana é de extrema importância, pois exerce um efeito protetor contra a degradação lipídica e, conseqüentemente, contra o extravasamento de material intracelular, que comprometeria o funcionamento do organismo. (BATISTA et al., 2007).

### VITAMINA K

A vitamina K é lipossolúvel, principalmente, na coagulação sanguínea. Se apresenta sob as formas de filoquinona (K<sub>1</sub>-predominante), dihidrofiloquinona (dK), menaquinona (K<sub>2</sub>) e menadiona (K<sub>3</sub>) (BORSOI, 1995).

Vitamina K é o nome genérico de um número de compostos altamente relacionados entre si que atuam como co-fatores da enzima  $\gamma$ -glutamylcarboxilase (Gla). A filoquinona (K<sub>1</sub>) é encontrada naturalmente em vegetais, estando em maior quantidade nos folhosos. Já a menaquinona (K<sub>2</sub>) é sintetizada por bactérias no trato intestinal de humanos e animais. A menadiona (K<sub>3</sub>) é um composto sintético que pode ser convertido a K<sub>2</sub> no intestino (BALL, 1998).

As principais fontes de vitamina K são os vegetais e óleos, sendo esses os responsáveis pelo aumento da absorção da filoquinona.



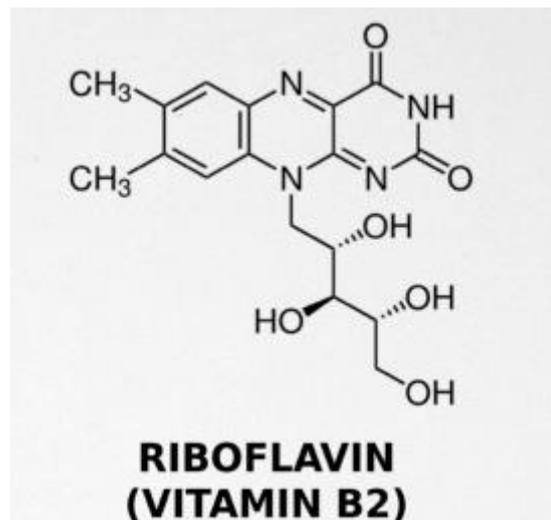
**Figura 4** - Estrutura química da filoquinona (K<sub>1</sub>), menaquinona (K<sub>2</sub>) e da menadiona (K<sub>3</sub>) (MELDAU, 2010).

### VITAMINA B

A investigação sobre a biossíntese de riboflavina foi predominantemente realizado com microorganismos. Mais especificamente, o trabalho inicial foi principalmente focada em determinado grupos de fungos *Ascomycetes*, nomeadamente incluindo *Eremothecium ashbyii* e *Ashbya gossypii* e leveduras incluindo vários diferente *Candida* spp (FISCHER, BACHER, 2006).

A riboflavina (vitamina B<sub>2</sub>) é o universal precursor do fosfato de riboflavina flavocoenzimas (FMN) e flavina-adenina-dinucleótido (FAD), elas são biosintetizadas por muitas plantas e microorganismos, mas deve ser obtido a partir de fontes dietética e / ou os microbianos da flora intestinal dos animais.

Trabalhos recentes sobre a biossíntese de riboflavina em plantas foi a constaram que a via de planta tem muito mais semelhança com a via de eubacterianas em comparação com archaea e fungos (FISCHER, BACHER, 2006).



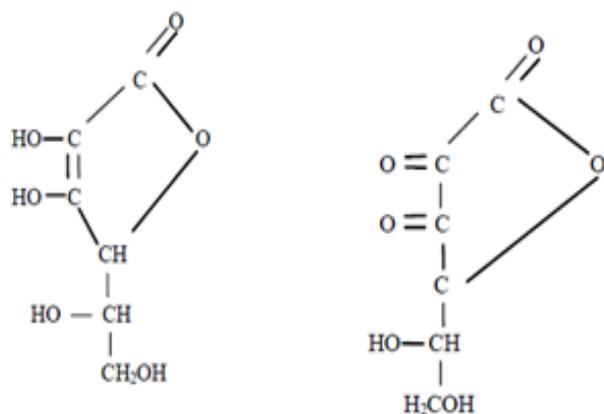
**Figura 5** - Estrutura química da riboflavina (ZAZZLE, 2012).

### VITAMINA C

A descoberta do ácido ascórbico (Vitamina C) foi originada dos estudos realizados para detectar a substância existente nas frutas e verduras, que impedia a proliferação do escorbuto entre os marinheiros em longas viagens. Durante as aventuras transoceânicas, os homens do mar alimentavam-se de carne de charque bovina ou de porco, com pão e rum. Não havia em sua dieta frutas e verduras. Dentro deste contexto surgia o escorbuto comprometendo as articulações e provocando inflamações das gengivas, perdas dos dentes e hemorragias causadas pelo rompimento das paredes dos vasos sanguíneos, o sistema

imunológico deteriorava-se e o indivíduo morria (PAULING, 1988).

Durante vários anos tentou-se isolar a vitamina C na sua forma pura. Foi o médico Albert Szentgyorgyi que, em 1928, conseguiu isolar esta vitamina, dando-lhe o nome de ácido hexurônico. Ele descobriu ainda que sua fórmula era  $C_6H_8O_6$ . Em 1932, o isolamento da vitamina C em forma cristalina pura foi conseguido independentemente por dois grupos de pesquisadores. A estrutura química foi identificada e o produto sintetizado sob a forma fisiologicamente ativa pouco depois; em 1938 o ácido ascórbico foi oficialmente aceito com o nome químico da vitamina C. Ele ocorre naturalmente em alimentos sob duas formas: a forma reduzida (geralmente designada como ácido ascórbico) e a forma oxidada (ácido desidroascórbico) (Figuras 6). Ambos são fisiologicamente ativos e são encontrados nos tecidos orgânicos. Uma nova oxidação do ácido desidroascórbico para o ácido dicetogulônico produz uma inativação irreversível da vitamina (ANDERSON *et al.*, 1988).



**Figura 6** - Fórmula estrutural: do ácido L-ascórbico à esquerda, e ácido L- desidroascórbico à direita (BOBBIO, BOBBIO, 1992).

A vitamina C funciona no interior do corpo humano, encaixando-se em ambos os lados da reação de óxido-redução, que acrescenta ou retira átomos de hidrogênio de uma molécula. Quando se oxida forma o ácido desidroascórbico pela retirada, por agentes oxidantes, de dois átomos de hidrogênio. Reduz-se pelo acréscimo de dois átomos de hidrogênio, formando novamente o ácido ascórbico (PAULING, 1988). É uma substância quiral, freqüentemente chamada de ácido L-ascórbico, para identificar suas moléculas como levógiras ao invés de destrógiras. O átomo de carbono na parte inferior esquerda do anel pentagonal tem, ligados a ele, um átomo de hidrogênio, um átomo de carbono e outro de oxigênio dentro da estrutura anelar, e um grupo lateral de nove átomos, sendo cinco de hidrogênio, dois de carbono e dois de oxigênio. Esses quatro elementos unidos ao átomo de carbono, dão ao mesmo a propriedade quiral (Figura 1) (Pauling, 1988).

A vitamina C é uma substância cristalina, com sabor ácido. É insolúvel na maior parte dos solventes orgânicos. Na água, é solúvel na proporção de 1 g em 3 ml. O calor, a exposição ao ar e o meio alcalino aceleram a oxidação desta vitamina (GUIRLANDA, LEQUEU, 1995).

Frutas e legumes formam a maior parte da vitamina C fornecida na dieta. Há também outras razões para a compreensão do metabolismo do ácido ascórbico. Primeiro, é particularmente abundante em plantas, onde tem um papel como um tampão redox e enzima cofator. Seu papel na fotoproteção é bem estabelecido (Muller-Moule *et al.* 2002, 2004), enquanto novas funções em processos redox estão relacionadas com o crescimento celular, respostas hormonais (Pignocchi e Foyer 2003), respostas programadas de morte celular, senescência e patógeno (Barth *et al.* 2004, Chen e Gallie 2004, Conklin 2001, Pastori *et al.* 2003, Vacca *et al.* 2004) estão se tornando aparente. O ácido ascórbico também é fortemente associado com a fotossíntese e a respiração. A segunda razão é que uma compreensão do metabolismo do ácido ascórbico na planta poderia ser útil para melhorar os métodos de produção atuais baseadas em transformações microbiana (Hancock e Viola 2002, Running *et al.* 2004).

Algumas culturas acumulam níveis muito elevados, por exemplo os frutos de acerola (*Malpighia glabra* L.), contém mais de 1% de seu peso fresco em AA (LOEWUS, LOEWUS, 1987). As frutas cítricas e as batatas são as fontes mais importantes de vitamina C na dieta ocidental, devido às grandes quantidades consumidas (Ball, 1998). A recomendação alta de 100-200 mg/dia tem sido sugerida, pois o estresse na vida moderna é conhecido por aumentar a exigência de vitamina C.

L-ascorbato tem um papel central em células vegetais como um antioxidante que impede o stress oxidativo causado pela fotossíntese. Este composto é também uma importante enzima cofator e está envolvida na expansão, divisão e alongamento celular (SMIRNOFF, 1996; ARRIGONI *et al.*, 1997; LOEWUS, 1999). Além do seu papel no metabolismo da planta, L-ascorbato e seu produto da oxidação L-deidroascorbato como a vitamina C, são nutrientes essenciais para os seres humanos, na maior parte fornecido por frutas e vegetais.

Embora tenha havido muitos estudos sobre o conteúdo de AA em frutas e legumes, existem poucos relatos sobre o conteúdo das duas formas de vitamina C, AA e DHA. A ampla variação no conteúdo de AA e DHA entre diferentes espécies de frutas e vegetais são mostrados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Caquis e pimentas mostram a maior quantidade de vitamina C entre os seus grupos. Teor de enxofre total se correlacionou com o teor de AA de legumes (ALBRECHT *et al.*, 1991). É interessante notar que o DHA apenas foi detectado em acelga Suíça. Quando a amostra foi enriquecida com AA foi completamente transformado para DHA, que era a única forma de vitamina C detectada. Este resultado pode ser associado com uma elevada atividade de oxidase nos extratos de acelga (GIL *et al.*, 1998).

Conteúdo de vitamina C de frutas e vegetais é também variável entre as cultivares e tecidos. NELSON et al. (1972) encontraram uma gama 19,3-71,5 mg/100g AA em seis cultivares de morango em quatro locais. LEE et al. (1995) relataram um intervalo de 64-168 mg/100g AA em cinco cultivares de pimenta doce. Geralmente os tecidos

da pele têm mais conteúdo AA para proteger o fruto do stress causado pela luz e oxidação.

**Tabela 2** – Conteúdo de vitamina C em alguns frutos ( mg/100g).

Commodity	AA	DHA	Total	References
Banana (fresh)	15.3	3.3	18.6	Vanderslice et al. (1990)
Blackberry (fresh)	18.0	3.0	21.0	Agar et al. (1997)
Blackberry (20% CO <sub>2</sub> , 9 days at 1°C)	16.5	3.0	19.5	Agar et al. (1997)
Black current (fresh)	86.0	6.0	92.0	Agar et al. (1997)
Black current (20% CO <sub>2</sub> , 20 days at 1°C)	61.0	3.0	64.0	Agar et al. (1997)
Cantaloupe (fresh)	31.3	3.0	34.3	Vanderslice et al. (1990)
Grapefruit (fresh)	21.3	2.3	23.6	Vanderslice et al. (1990)
Kiwifruit (fresh)	59.6	5.3	64.9	Agar et al. (1999)
Kiwifruit (slices, 6 days at 10°C)	39.4	12.1	51.5	Agar et al. (1999)
Lemon (fresh)	50.4	23.9	74.3	Mitchell et al. (1992)
Mandarins (fresh)	34.0	3.7	37.7	Mitchell et al. (1992)
Orange (California)	75.0	8.2	83.2	Vanderslice et al. (1990)
Orange (Florida)	54.7	8.3	63.0	Vanderslice et al. (1990)
Persimmon (fresh)	110.0	100.0	210.0	Wright and Kader (1997)
Persimmon (12% CO <sub>2</sub> , 5 days at 5°C)	122.0	87.0	209.0	Wright and Kader (1997)
Raspberry (fresh)	27.0	2.0	29.0	Agar and Streif (1996)
Raspberry (20%CO <sub>2</sub> ,+2% O <sub>2</sub> , 9 days at 1°C)	22.0	5.0	27.0	Agar and Streif (1996)
Strawberry (fresh)	60.0	5.0	65.0	Agar et al. (1997)
Strawberry (20% CO <sub>2</sub> , 20 days at 1°C)	27.0	34.0	61.0	Agar et al. (1997)

**Fonte:** LEE, KADER, 2000.

**Tabela 3**– Conteúdo de vitamina C em alguns legumes ( mg/100g).

Commodity	AA	DHA	Total	References
Broccoli (fresh)	89.0	7.7	96.7	Vanderslice et al. (1990)
Broccoli (boiled)	37.0	2.6	39.6	Vanderslice et al. (1990)
Cabbage (fresh)	42.3	–	42.3	Vanderslice et al. (1990)
Cabbage (boiled)	24.4	–	24.4	Vanderslice et al. (1990)
Cauliflower (fresh)	54.0	8.7	62.7	Vanderslice et al. (1990)
Collards (fresh)	92.7	–	92.7	Vanderslice et al. (1990)
Collards (boiled)	40.7	–	40.7	Vanderslice et al. (1990)
Mustard greens (fresh)	36.2	–	36.2	Vanderslice et al. (1990)
Mustard greens (boiled)	4.8	–	4.8	Vanderslice et al. (1990)
Peppers (red)	151.0	4.0	155.0	Vanderslice et al. (1990)
Peppers (green)	129.0	5.0	134.0	Vanderslice et al. (1990)
Potatoes (fresh)	8.0	3.0	11.0	Vanderslice et al. (1990)
Potatoes (boiled)	7.0	1.3	8.3	Vanderslice et al. (1990)
Spinach (fresh)	62.0	13.0	75.0	Gil et al. (1999)
Spinach (boiled)	12.0	18.0	30.0	Gil et al. (1999)
Swiss chard (fresh)	–	45.0	45.0	Gil et al. (1998)
Swiss chard (boiled)	–	9.0	9.0	Gil et al. (1998)
Tomatoes (fresh)	10.6	3.0	13.6	Vanderslice et al. (1990)
Watermelon (fresh)	8.0	1.7	9.7	Vanderslice et al. (1990)

**Fonte:** LEE, KADER, 2000.

## VITAMINA A EM FRUTOS E HORTALIÇAS

Indispensável a integridade da visão noturna, sendo constituinte da púrpura visual da retina, necessária a percepção normal da luz fraca e também formação dos tecidos epiteliais e da estrutura óssea.

As principais fontes são: vegetais verdes e alaranjados, sob a forma de caroteno pró-vitamina A, cenoura, folhas, mamão, damasco, manga, melão.

As frutas palmáceas, buriti, tucumã, bocaiúva, bacuri e umari, são ricas fontes de  $\beta$ -caroteno, sendo que o buriti é o produto alimentar detentor de maior concentração conhecida de  $\beta$ -caroteno, dentro da vasta gama já analisada de alimentos brasileiros (RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA, AMAYA-FARFAN, 2008).

As frutas não-palmáceas, melão de polpa amarela e acerola, altamente rica em vitamina C, são também boas fontes de  $\beta$ -caroteno. O  $\beta$ -caroteno é também o principal carotenóide do caju amarelo e vermelho, da nêspera e do marolo, embora esteja presente em baixos níveis nesta fruta (RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA, AMAYA-FARFAN, 2008).

A clivagem central divide o  $\beta$ -caroteno na dupla ligação central ( $15-15'$ ) e o produto resultante é o retinal, que pode ser convertido de forma reversível a retinol (vitamina A) e irreversível a ácido retinóico. Na clivagem assimétrica, são formados  $\beta$ -apocarotenais, que podem ser convertidos a retinal (KIEFER *et al.* 2001).

No organismo, o retinol, o retinal e o ácido retinóico são formas ativas da vitamina A (RODRIGUEZ-AMAYA, 1989).

O retinol (vitamina A) é convertido a retinal por ação da enzima retinol dioxigenase e o retinal pode ser convertido em ácido retinóico ou retinol pelas enzimas retinal oxigenase e retinol dioxigenase, respectivamente. O ácido retinóico sofre apenas degradação oxidativa, ou seja, não sofre conversão (BRODY, 1994).

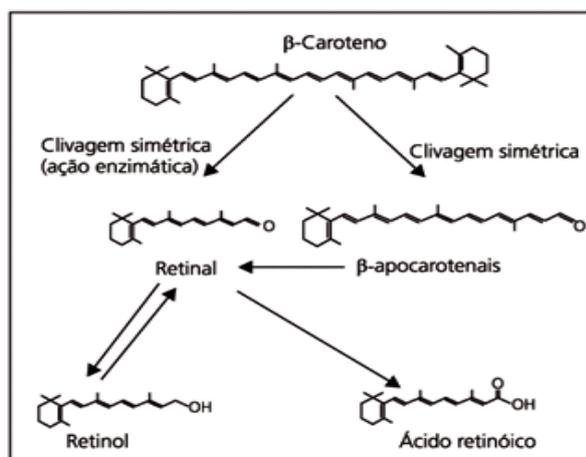


Figura 7. Clivagem simétrica e assimétrica do  $\beta$ -caroteno (AMBROSIO, CAMPOS, FARO, 2006).

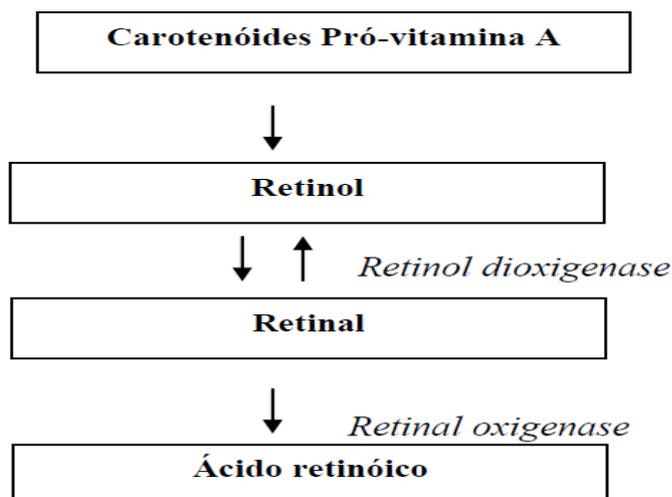


Figura 8 – Bioconversão de carotenóides e retinil ésteres em diferentes formas ativas de vitamina A (BRODY, 1994).

## VITAMINA B<sub>2</sub> EM FRUTOS E HORTALIÇAS

A riboflavina atua como um intermediário na transferência de elétrons em numerosas reações essenciais de redução de oxidação. Participa assim em muitas reações metabólicas dos hidratos de carbono, gorduras e proteínas e na produção de energia através da cadeia respiratória. As coenzimas de riboflavina são essenciais para a conversão da piridoxina (vitamina B<sub>6</sub>) e do ácido fólico nas suas formas coenzimáticas e para a transformação do triptofano em niacina.

Riboflavina é uma das vitaminas com mais ampla distribuição. Todas as células de plantas e animais a contêm, mas há muito poucas fontes ricas. Os vegetais de folhas verdes são excelentes fontes desta vitamina, os grãos dos cereais, são fontes pobres em riboflavina, no entanto, são importantes para aqueles que dependem dos cereais como componente principal da dieta alimentar. Os cereais fortificados os produtos de panificação fornecem grandes quantidades.

O estudo da biossíntese da riboflavina em plantas era essencialmente uma área negligenciada, não obstante o fato de que as plantas desempenham um papel dominante no fornecimento de animais com riboflavina, além de alguns trabalhos sobre a rota das enzimas terminais da riboflavina sintase, lumazina e sintase de riboflavina, o estudo da biossíntese de riboflavina em plantas foi iniciado em uma escala mais ampla apenas durante a última década (FISCHER, BACHER, 2006).

Características arquitetônicas da maioria das enzimas envolvidas na via da riboflavina em plantas assemelham-se às de eubactérias, enquanto que as semelhanças entre as plantas e leveduras são menos pronunciadas (FISCHER, BACHER, 2006).

A via começa pela liberação hidrolítica de pirofosfato de formiato e inorgânicos a partir de GTP (1) que é catalisada por GTP ciclo II (Figura 9, passo I). O produto, 2,5-diamino-6-ribosilamino-4 (3H)-pirimidinona 5'-fosfato (2), é convertida em 5-amino-6-ribitilamino-2,4 (1H, 3H)-pirimidinodiona 5'-fosfato (5) através de 2,5-diamino-6-ribitylamino-4 (3H) - pirimidinadiona fosfato (4) em archaea e em fungos ou através de 5-amino-6-ribosil-amino-2,4 (1H, 3H)-pirimidinadiona 5'-fosfato (3) em eubactérias e plantas (Figura 9, etapas II e III ou IV e V).

5-Amino-6-ribitilamino-2,4 (1H, 3H)-pirimidinadiona 5'-fosfato (5) é desfosforilado por um até agora processo desconhecido (Figura 9, passo VI). A pirimidina (6) resultando em rendimentos derivado de 6,7-dimetil-8-ribitillumazine (9) por condensação com 3,4-di-hidroxi-2-butanona 4 - fosfato (8) que é obtido a partir de ribulose 5-fosfato (7) por um rearranjo do esqueleto. O passo final da via biossintética envolve uma dismutação invulgar do derivado de pteridina 9 riboflavina maleável (10) e a pirimidina 6. O destino do precursor de açúcar na os produtos, 6,7-dimetil-8-ribitillumazine (9) e

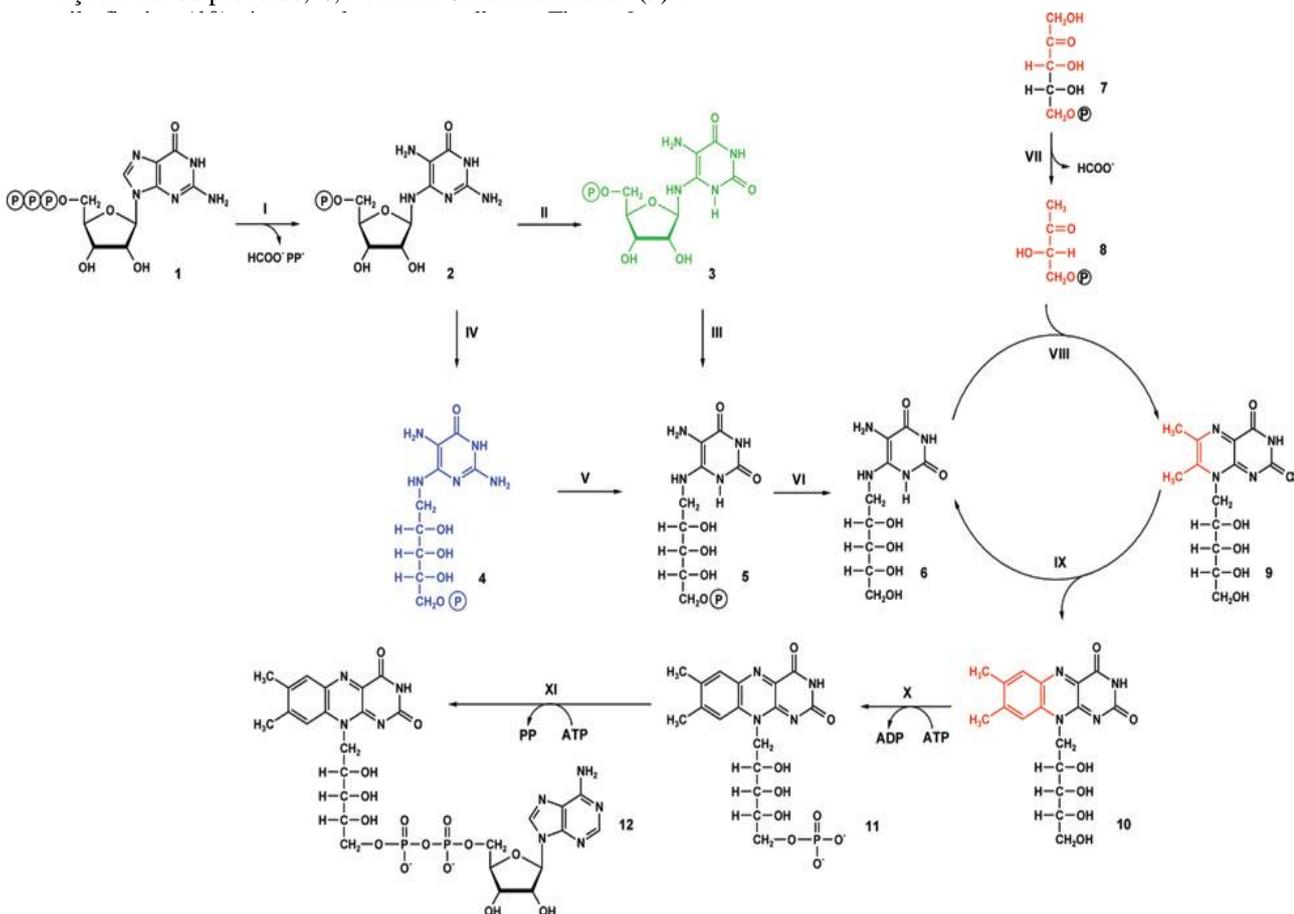


Figura 9. Biossíntese de riboflavina e flavocoenzimas (FISCHER, BACHER, 2006).

## VITAMINA C EM FRUTOS E HORTALIÇAS

A vitamina C é necessária para a produção de colágeno, a substância do tipo “cimento” intercelular que dá estrutura aos músculos, tecidos vasculares, ossos e cartilagens. A vitamina C também contribui para a saúde dos dentes e gengivas e auxilia na absorção do ferro a partir da dieta. É também necessária para a síntese dos ácidos biliares.

Citrinos, groselhas pretas, pimentão doce, salsa, couve-flor, batatas, batatas doces, bróculos, couves de bruxelas, morangos, goiaba, manga. Dependendo da estação, um copo de tamanho médio de sumo de laranja fresco (i.e. 100g) rende cerca de 15 a 35 mg de vitamina C.

O ácido ascórbico (ASA) é sintetizado através de uma sequência de precursores de hexose que envolvem principalmente D-glucose (LOEWUS et al., 1956; LOEWUS, 1963). No entanto, a via metabólica que conduz a biossíntese do ácido acetilsalicílico em plantas superiores não tem sido conclusivamente estabelecida. Vários caminhos têm sido propostos. Um caminho que é apoiado por uma forte evidência bioquímica e molecular prossegue através dos intermediários PIB-D-manose e L-galactose, culminando na final conversão de L-galactono-1,4-lactona (L-Gal) para ASA (SMIRNOFF et al., 2001) por uma enzima mitocondrial, L-galactono-1,4-lactona desidrogenase (GLDH) (OBA et al., 1994). Outra via envolve a conversão da glicose para D-glucosone, em seguida, a L-sorbosone e, finalmente, o ácido acetilsalicílico (SAITO et al., 1990).

A importância da via biossintética do L-ascorbato em planta não foi claramente compreendida até recentemente. Wheeler et al. (1998), propôs uma via biossintética através do PIB-D-manose, GDP-L-galactose, L-galactose e L-galactono-1,4-lactona, que foi aceito por bioquímicos e evidências genética moleculares (CONKLIN et al., 1999, LOEWUS, 1999). Foi demonstrado que o PIB-D-manose-3,5-epimerase converte GDP-D-manose em GDP-L-galactose, que por sua vez proporciona o L-galactose utilizado como substrato pela enzima L-galactose desidrogenase para produzir o L-ascorbato precursor L-galactono-1,4-lactona (WHEELER et al., 1998).

Frutas são modelos interessantes de estudo, uma vez que passa por muitas alterações fisiológicas e químicas durante o desenvolvimento e maturação, e os estudos de regulação da biossíntese de ascorbato são importantes porque os níveis elevados de vitamina C aumenta o valor nutricional das plantas. Isto pode ser ilustrado pelo artigo recente por Agius et al. (2003), mostrando uma rota alternativa para biossíntese do L-ascorbato através do ácido d-galacturônico durante o amadurecimento de morango. Este trabalho resultou não só na identificação de uma outra rota possível para

biossíntese do ascorbato, mas também na identificação de um ponto interessante para o aumento do nível de vitamina C nas plantas.

Embora as diferenças do L-ascorbato parecem ser altamente dependente da cultivar (CORDENUNSI et al., 2002) e pode também ser afetado pelas condições pós-colheita (CORDENUNSI et al., 2003), morango é uma boa fonte de L-ascorbato e também um modelo útil para estudar biossíntese do L-ascorbato. Deste modo, apresenta-se a clonagem de GLDH a partir de morangos, juntamente com as mudanças na sua atividade e expressão durante o amadurecimento. A correlação com os níveis de L-ascorbato e L-deidroascorbato, e os efeitos do fornecimento exógeno do precursor L-galactono-1,4-lactona a frutos intactos em estágios de desenvolvimento também são discutidos.

O ácido ascórbico (ASA) ocorre abundantemente na horticultura em muitas culturas. Uma ampla gama de fatores como genótipo, e as condições de pré-colheita e pós-colheita influenciam o conteúdo ASA (LEE, KADER, 2000). Alguns experimentos de campo (SHINOHARA, SUZUKI, 1981; GILLHAM, DODGE, 1987) demonstraram o efeito da luz sobre o conteúdo da ASA. Durante a pós-colheita, armazenamento de luz de baixa intensidade em torno de 1000/3000 lux (22/44 mmol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) afetou positivamente o conteúdo do ASA komastuna (*Brassica campestris* L. var. komastuna) (HOSODA et al., 1981a,b). Hosoda et al. (2000), por outro lado, afirmou que a fotossíntese é responsável pela manutenção ASA.

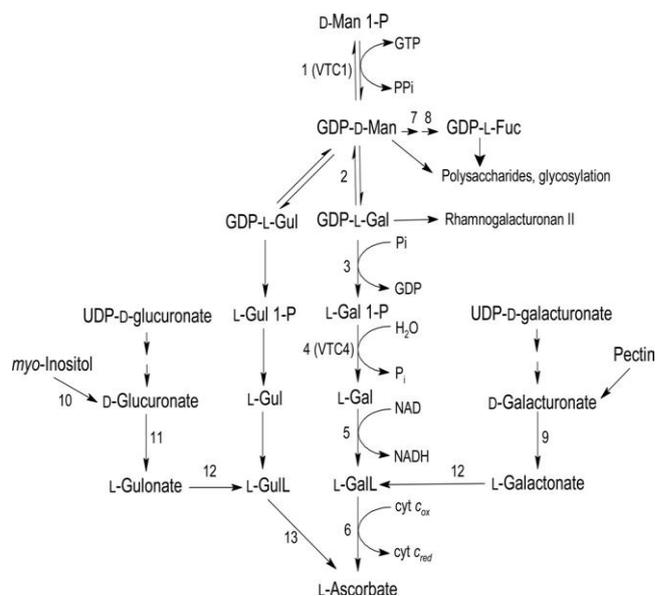
Espinafre tem sido amplamente utilizado em estudos que envolve o metabolismo do AA (Ácido Ascórbico). Yang, Loewus (1975) observaram a conversão metabólica de ASA de ácido oxálico em mudas de espinafre enquanto Hossain, Asada (1984); Hossain et al., (1984); Miyake, Asada (1992) relataram a presença das diferentes enzimas metabolizadoras de AA em cloroplastos de espinafre. A presença de GLDH na membrana mitocondrial em folhas de espinafre foi observado por MASTUDA et al. (1995), sugerindo a ocorrência da via biossintética do AA através L Gal.

A UDP-D-glicose derivada a partir do glicogênio é considerado o substrato principal para a síntese do ácido ascórbico. Os intermediários incluem D-glucuronato, L-gulonate e L-gulono-1,4-lactona. A via tem sido localizada para o citosol exceto para os passos finais, os quais são microsomal (UL-HASSAN, LEHNINGER, 1956). Os primeiros indícios indicou que a via biossintética em plantas era diferente dos animais (LOEWUS, 1999) e, posteriormente, foi proposto que o ácido ascórbico é sintetizado em plantas, por oxidação da L-galactose (L-Gal) (WHEELER et al., 1998). Isto é produzido a partir de GDPD- manose (PIB-D-Man) através de PIB-L-Gal (Fig. 1; SMIRNOFF, GATZEK, 2004; SMIRNOFF et al., 2001; WHEELER et al., 1998). Os passos enzimáticos e provas para a sua ocorrência estão resumidos abaixo.

Isomerase Phosphomannose (PMI) catalisa o primeiro passo na direção fosfato de hexose em D-Man. PMI não foi purificada a partir de plantas, embora dois genes podem ser identificado em *Arabidopsis thaliana* (At3g02570 e At1g67070) com base na homologia de sequência. At1g67070 é um gene (din9) induzido no escuro, que tem níveis de transcrição indetectáveis na fotossíntese das folhas, mas aumentou substancialmente os níveis em plantas removidas da luz para mais de 24 h (FUJIKI et al., 2001). PMI de *Escherichia coli* tem sido utilizado como um marcador selecionável para a transformação de plantas, porque torna plantas resistentes a manose (DATTA et al., 2003). Entretanto, as plantas de *Arabidopsis thaliana* expressando *E. coli* PMI não aumentou o teor de ascorbato (J. Dowdle e N. Smirnov, os resultados não publicados). A conversão de D-Man 6-P a D-Man 1-P é catalisada pela mutase phosphomannose (PMM). Tal como acontece com PMI, pouco se conhece sobre esta enzima em plantas. Com base na sequência, At2g45790 é um candidato PMM *Arabidopsis thaliana* gene, e que têm demonstrado que possui uma atividade PMM quando expresso em *Escherichia coli* (J. Dowdle, S. Gatzek e N. Smirnov, dados não publicados). GDP-D-Man é sintetizado a partir da D-Man 1-P e GTP é catalisada pela GDP-D-Man pirofosforilase (GMP). O ascorbato de baixa *Arabidopsis thaliana* mutante vtc1 reduziu a atividade GMP (CONKLIN et al., 1999). VTC1 (At2g39770) codifica GMP's *Arabidopsis thaliana* baseado em sequência. A função do outro gene (At3g55590) não foi estabelecida, mas uma mutação nula do gene CYT1, que codifica a mesma proteína VTC1, é letal (LUKOWITZ et al., 2001), sugerindo que At3g55590 não pode substituir a CYT1/VTC1. Anti-sense supressão de GMP em batata também reduz o conteúdo de ascorbato (KELLER et al., 1999). PIB-D-Man é convertido para PIB-L-Gal por um epimerização reversível dupla, catalisada por 3-GDP-D-Man-5-epimerase (GME), que foi o primeiro identificado em *Chlorella* (HEBDA et al., 1979) ervilha e *Arabidopsis thaliana* (WHEELER et al., 1998). Esta enzima recentemente foi purificada e clonada a partir de *Arabidopsis thaliana* (At5g28840) (WOLUCKA et al., 2001) e purificada a partir da alga *Prototheca* (RUNNING et al., 2004). Bem como o envolvimento na síntese de ascorbato, GDP-D-Man e PIB-L-Gal são substratos para a síntese de polissacarídeos e proteína glicolítica. Em particular, a L-Gal é um componente da pectina ramnogalacturonano II. Este pectina é essencial para o desenvolvimento adequado das plantas (O'NEILL et al., 2004).

As etapas subsequentes para o PIB-L-Gal são susceptíveis de ser dedicado à síntese de ascorbato. PIB-L-Gal é inicialmente discriminados ao L-Gal 1-P, a qual é subsequentemente hidrolisado a L-Gal (SMIRNOFF, GATZEK 2004). Enzimas que catalisam estes passos foram recentemente purificadas e caracterizadas. PIB-L-Gal é convertido em L-Gal 1-P e do PIB por um novo e altamente específico fosfato dependente PIB-L-Gal fosforilase (J. Dowdle, T. Ishikawa, S. Gatzek e N.

Smirnov, inédito resultados). Um gene *Arabidopsis thaliana* (At3g02870), previamente anotada como uma monofosfatase de inositol, tem elevada afinidade e especificidade para a L-Gal 1-P, hidrolisa-lo para L-Gal e fosfato inorgânico (LAING et al., 2004). Sendo mostrado que o *Arabidopsis thaliana* baixo-ascorbato mutante VTC4-1 tem uma mutação pontual no At3g02870, proporcionando prova positiva de que está envolvida na síntese de ascorbato (PL Conklin, S. Gatzek, J. Dowdle e N. Smirnov, manuscrito submetido). O libertado L-Gal é então oxidado em dois passos, primeiro por uma citosólica NAD-dependente L-Gal desidrogenase (L-GalDH) em C1 para formar L-galactono-1, 4 - lactona (L Gall-) (GATZEK et al., 2002, WHEELER et al., 1998) e, em seguida, por L Gall-desidrogenase (L-GalLDH) com C2/C3 resultando na produção de ácido ascórbico. O passo final da oxidação ocorre na membrana interna da mitocôndria onde L-GalLDH usa citocromo c como um elétron aceitador (BARTOLI et al., 2000, MILLAR et al., 2003, SIENDONES et al., 1999). Embora uma análise proteômica das membranas da mitocôndria indicando que a L-GalLDH is associada à do complexo I da cadeia de transporte eletrônico mitocondrial, a possibilidade de que a enzima está ligada ao transporte de elétrons entre os complexos III e IV não está excluída (BARTOLI et al., 2000, MILLAR et al., 2003). L-GalLDH tem sido caracterizada a partir de várias fontes, incluindo batata-doce (IMAI et al., 1998, OBA et al., 1995), couve-flor (OSTERGAARD et al., 1997), espinafre (MUTSUDA et al., 1995) e fumo (YABUTA et al., 2000), e que parece ser altamente específico para L-Gall. A supressão anti-sentido de L-galDH e L-GalLDH diminui a concentração de ascorbato (GATZEK et al., 2002, TABATA et al., 2001).



**Figura 10.** A rede de biossíntese proposto percursos de ascorbato em plantas (ISHIKAWA, DOWDLE, SMIRNOFF, 2006).

## VITAMINA E EM FRUTOS E HORTALIÇAS

Função de anti-oxidante lipídico (previne a formação de produtos tóxicos de oxidação). É essencial a reprodução normal de varias espécies de mamíferos. As principais fontes em vegetais são: folhas verdes, kiwi, nozes, abacate, pera.

Como ilustrado na Figura 11 para tocoferóis, a via biossintética do tococromanol em plantas utiliza metabolismo citosólica dos aminoácidos aromáticos para a síntese do grupo de cabeça tococromanol e o plástica  $\alpha$ -C-methyl-D-eritritol-4-fosfato via (MEP) para síntese da cauda hidrofóbica (PDP para tocoferóis e GGDP para tocotrienóis).

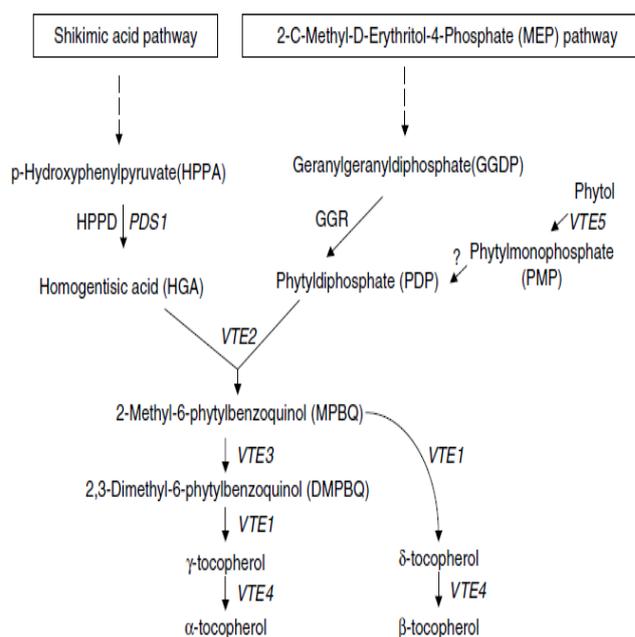
O primeiro passo na tococromanol síntese envolve a produção do aromático grupo de cabeça, homogentísico ácido (HGA), a partir de ácido p-hidroxi-fenil pirúvico (HPP) pela enzima p-hidroxi-fenil pirúvico ácido dioxigenase (HPPD) codificada pelo PDS1 ou AT1g06570 locus em *Arabidopsis* (FORBES, HAMILTON 1994, GARCIA et al., 1997, KLEBER, JANKE, KRUPINSKA, 1997, NORRIS et al., 1995, NORRIS et al., 1998, SCHULZ et al., 1993). Este é um complexo de reação enzimática irreversível que catalisa a adição de duas moléculas de oxigênio, uma descarboxilação, e rearranjo de cadeia lateral de HPP. HGA é então prenilado com PDP ou GGDP para produzir os primeiros intermediários na síntese de tocoferol e tocotrienol, 2-metil-6-fitilo plastoquinol (MPBQ) e 2-metil-6-geranil geranilo plastoquinol (MGGBQ), respectivamente.

Estas reações são catalisada pela enzima transferase prenil homogentisate (codificada pelo locus VTE2 ou AT2g18950 em *Arabidopsis*). A especificidade do substrato desta enzima desempenha um papel importante na determinação se um organismo acumula tocoferóis e tocotrienóis, ou ambos (CAHOON et al. 2003).

Os próximos passos biossintéticos são ações anel metílicos e ciclização do anel, e a ordem em que se proceda determina as moléculas que são formadas. MPBQ e MGGBQ são substratos para que a ciclase tocoferol ou MPBQ metiltransferase (MPBQ MT), codificada pelo VTE1 *Arabidopsis* (AT4g32770) e VTE3 (AT3g63410) loci, respectivamente.

MPBQ MT adiciona um grupo metilo segundo a MPBQ para forma 2,3-dimetil-5-fitilo-1, 4-benzoquinona (DMPBQ) ou para MGGBQ para formar 2,3-dimetil-5-geranilgeranil-1,4-benzoquinona (DMGGBQ). ciclase tocoferol convertidos MPBQ e DMPBQ a  $\delta$ -e  $\gamma$ -tocoferol, respectivamente, e também o cicliza geranilo geranilo correspondente em intermediários para  $\delta$  e  $\delta$ -tocotrienóis.

Finalmente,  $\gamma$ -tocoferol metiltransferase ( $\gamma$ -TMT; o produto do locus VTE4 ou AT1g64970 em *Arabidopsis*) adiciona um grupo metilo para a sexta posição do anel cromanol convertendo  $\delta$ -e  $\gamma$ -tocoferol a um  $\beta$  e  $\alpha$ -tocoferol, respectivamente, e  $\delta$ -e  $\gamma$ -tocotrienóis para  $\beta$ - e  $\alpha$ -tocotrienols, respectivamente.



**Figura 11.** Via simplificada a partir de Chiquimato e MEP para  $\alpha$ -tocoferol, produzido em tipo de folhas selvagem de *Arabidopsis* e em *Synechocystis* sp. PCC6803 (DELLAPENNA, LAST, 2006).

## VITAMINA K EM FRUTOS E HORTALIÇAS

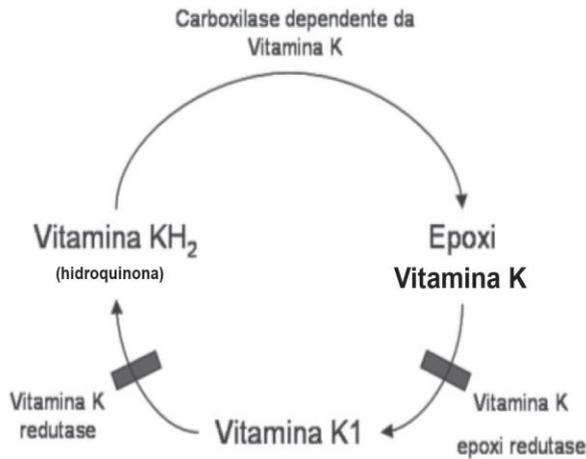
A vitamina K atua como co-fator para a carboxilação de resíduos específicos de ácido glutâmico para formar o ácido gama carboxiglutâmico (Gla), aminoácido presente nos fatores de coagulação (fatores II, VII, IX e X) (DORES, PAIVA, CAMPANA, 2001; ELDER et al., 2006; SHEARER, 1995) e que se apresenta ligado ao cálcio, podendo, ainda, regular a disposição do elemento cálcio na matriz óssea como parte da osteocalcina (proteína do osso).

Os alimentos folhosos verde escuro, os preparados à base de óleo, oleaginosas e frutas como o kiwi, abacate, uva, ameixa e figo contêm teores significantes de vitamina K, enquanto que os cereais, grãos, pães e laticínios possuem teores discretos (KLACK, CARVALHO, 2006).

Para que os fatores II, VII, IX, X, proteínas C e S se tornem ativos é necessário que ocorra a gama carboxilação do ácido glutâmico, possibilitando assim a adesão dessas proteínas aos fosfolípidos de superfície, acelerando o processo de coagulação (TRIPLETT, 1998; BLANN, LANDRAY, LIP, 2002).

A vitamina K em forma reduzida ( $KH_2$ ) atua como co-fator essencial para o processo da gama carboxilação dos fatores de coagulação. Neste processo, a  $KH_2$  é oxidada a epóxi-vitamina K e a seguir retorna a  $KH_2$  pela ação de duas redutases, completando o ciclo da

vitamina K. A varfarina inibe a ação das duas redutases, reduzindo a quantidade de vitamina KH<sub>2</sub> disponível, limitando o processo de carboxilação (Figura 12) (TONDATO, 2004).



**Figura 12** - Ciclo da vitamina K. A varfarina inibe a ação das redutases (barras), inibindo a síntese de vitamina K<sub>1</sub> e vitamina KH<sub>2</sub> (KLACK, CARVALHO, 2006).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

As vitaminas são de extrema importância para a saúde, sendo as frutas e hortaliças as principais fontes, por isto é tão importante entender sua biossíntese, pois os tratamentos aplicados podem interferir na rota dessas vitaminas e assim diminuir ou aumentar seus teores nos vegetais.

## REFERÊNCIAS

- AGIUS, F.; GONZÁLEZ-LAMOTHE, R.; CABALLERO, J. L.; MUÑOZ-BLANCO, J.; BOTELLA, M. A.; VALPUESTA, V. Engineering increased Vitamin C levels in plants by overexpression of a d-galacturonic acid reductase. *Nat. Biotechnol.*, v.21, p. 177-181, 2003.
- ALBRECHT, J. A.; SCHAFER, H.W.; ZOTTOLA, E. A. Sulfhydryl and ascorbic acid relationships in selected vegetables and fruits. *Journal Food Science*, v.56, p. 427-430, 1991.
- AMBROSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. A. C. S.; FARO, Z. P. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. *Revista de Nutrição* [online]. 2006, vol.19, n.2, pp. 233-243. ISSN 1415-5273.
- ANDERSON, L.; DIBBLE, M. V.; TURKKI, P. R.; MITCHELL, H. S. *Nutrição*. 17.ed. Rio de Janeiro : Guanabara, 1988. p.119-123.
- ARRIGONI, O.; CALABRESE, G.; GARA, L.; BITONTI, M. B.; LISO, R. Correlation between changes in cell ascorbate and growth of *Lupinus albus* seedlings. *J. Plant Physiology*, v.150, p. 302-308, 1997.
- BALL, G. F. M. **Bioavailability and analysis of vitamins in foods**. Chapman and Hall, London Chap. 15 Vitamin C, 1998.
- BARBOSA, M. M. **Obtenção de carotenóides e flavonóides a partir do bagaço do pedúnculo do caju por maceração enzimática**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010. 110 p.
- BARTH, C.; MOEDER, W.; KLESSIG, D. F. CONKLIN, P. L. The timing of senescence and response to pathogens is altered in the ascorbate-deficient *Arabidopsis* mutant vitamin vtc1. *Plant Physiology*, v.134, p. 1784-1792, 2004.
- BATISTA, E. S.; COSTA, A. G. V.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Adição da vitamina E aos alimentos: implicações para os alimentos e para a saúde humana. *Revista de Nutrição*, Campinas, v. 20, n. 5, outubro 2007.
- BIANCHINI, R.; PENTEADO, M. V. C. Teores de retinol,  $\beta$ -caroteno e  $\alpha$ -tocoferol em leites bovinos comercializados na cidade de São Paulo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.19, n.3, p.349-355, 1999.
- BLANN, A. D.; LANDRAY, M. J.; LIP, G. Y. H. Abc of antithrombotic therapy; an overview of antithrombotic therapy. *Journal List of British Medical Journal*, v.325, p. 762-765, 2002.
- BORSOI, M. A. **Nutrição e dietética: noções básicas**. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 1995 – (Série Apontamentos). 14° ed. 97p.
- BRODY, T. **Nutritional Biochemistry**, San Diego: Academic Press, cap.8, p.400-409, 1994.
- BOWEN, R. **Vitamin A (Retinol)**. 1999. Disponível em: [www.vivo.colostate.edu/hbooks/pathphys/misc\\_topics/vitamina.html](http://www.vivo.colostate.edu/hbooks/pathphys/misc_topics/vitamina.html). Acessado em: 12/06/2012.

## Biossíntese de vitaminas em frutos e hortaliças

- CHEN, Z.; GALLIE, D. R. The ascorbic acid redox state controls guard cell signaling and stomatal movement. **Plant Cell**, v.16, p. 1143–1162, 2004.
- CHIARELLO, P. G. Effect of a necrogenic dose of diethylnitrosamine on vitamin-E deficient and vitamin-E supplemented rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 36, n.11, p. 929-935, 1998.
- CHOW, C. K. **Vitamin E**. New York, Marcel Dekker, 2001.
- CONKLIN, P. L.; NORRIS, S. R.; WHEELER, G. L.; WILLIAMS, E. H.; SMIRNOFF, N.; LAST, R. L. Genetic evidence for the role of GDPmannose in plant ascorbic acid (Vitamin C) biosynthesis. **Proc. Natl. Acad. Science United S. American**, v.96, p. 4198–4203, 1999.
- CONKLIN, P. L. Recent advances in the role and biosynthesis of ascorbic acid in plants. **Plant Cell Environ**, v.24, p. 383–394, 2001.
- CORDENUNSI, B. R.; NASCIMENTO, J. R. O.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Influence of cultivar on quality parameters and chemical composition of strawberry fruits grown in Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p. 2581–2586, 2002.
- CORDENUNSI, B. R.; NASCIMENTO, J. R. O.; LAJOLO, F. M. Physicochemical changes related to quality of five strawberry fruit cultivars during cool-storage. **Food Chemistry**, v.83, p. 167–173, 2003.
- CORREIA, L. F. M.; FARAONI, A. S.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Efeitos do processamento industrial de alimentos sobre a estabilidade de vitaminas. **Alimentos e Nutrição**. v.19, n.1, p. 83-95, janeiro/março 2008. ISSN 0103-4235.
- DELLAPENNA, D.; LAST, R. L. Progress in the dissection and manipulation of plant vitamin E biosynthesis. **Physiology Plantarum**, v.126, n. 3, p. 356–368, 2006. ISSN 0031-9317.
- DORES, S. M. C.; PAIVA, S. A. R.; CAMPANA, A. O. Vitamina K: metabolismo e nutrição. **Reviews Nutrition**, v.14, p. 207-18, 2001.
- ELDER, S. J.; HAYTOWITZ, D. B.; HOWE, J.; PETERSON, J. W.; BOOTH, S. L. Vitamin K contents of meat, dairy, and fast food in the U.S. diet. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p. 463-7, 2006.
- FAO. **Nutrition country profiles**, 1999. Disponível em: [www.fao.org/es/esn/ncp/default.htm](http://www.fao.org/es/esn/ncp/default.htm). Acessado em: 05/06/2012.
- FISCHER, M.; BACHER, A. Biosynthesis of vitamin B2 in plants. **Physiology Plantarum**, v.126, n.3, p. 304–318, 2006. ISSN 0031-9317.
- GULLAND, J. C.; LEQUEU, B. **As vitaminas do nutriente ao medicamento**. São Paulo: Santos, 1995. 375p.
- GILLHAM, D. J.; DODGE, A. D. Chloroplast superoxide and hydrogen peroxide scavenging systems from pea leaves: seasonal variations. **Plant Science**, v.50, p. 105-109, 1987.
- GIL, M. I.; FERRERES, F.; TOMAS-BARBERAN, F. A. Effect of modified atmosphere packaging on the flavonoids and vitamin C content of minimally processed Swiss chard (*Beta vulgaris* Subspecies *cycla*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p. 2007–2012, 1998.
- HANCOCK, R. D.; VIOLA, R. Biotechnological approaches for L-ascorbic acid production. **Trends Biotechnol**, v.20, p. 299–305, 2002.
- HOSODA, H.; NAWA, Y.; KUROGI, M. Effect of light on postharvest quality in vegetables. Part 1. Changes in chemical components in detached komastuna leaves during storage. **Rept. Natl. Food Res. Inst.**, v.38, p. 33-39, 1981. (In Japanese with an English abstract).
- HOSODA, H.; NAWA, Y.; KUROGI, M. Effect of light on postharvest quality in vegetables. Part 2. Changes in chemical components in attached komastuna leaves during storage. **Rept. Natl. Food Res. Inst.**, v.38, p. 40-45, 1981. (In Japanese with an English abstract).
- HOSODA, H.; NAWA, Y.; KUROGI, M. Effect of light quality on postharvest changes of chemical components in komastuna (*Brassica campestris* L. var. *komastuna*) leaves. **Food Preservation Science**, v.26, p. 15-18, 2000. (In Japanese with an English abstract).
- HOSSAIN, M. A.; ASADA, K. Purification of dehydroascorbate reductase from spinach and its characterization as a thiol enzyme. **Plant Cell Physiology**, v.25, p. 85-92, 1984.
- HOSSAIN, M. A.; NAKANO, Y.; ASADA, K. Monodehydroascorbate reductase in spinach chloroplasts

- and its participation in regeneration of ascorbate for scavenging hydrogen peroxide. **Plant Cell Physiology**, v.25, p. 385-395, 1984.
- ISHIKAWA, T.; DOWDLE, J.; SMIRNOFF, N. Progress in manipulating ascorbic acid biosynthesis and accumulation in plants. **Physiologia Plantarum**, v.126, p. 343-355, 2006.
- KIEFER, C.; HESSEL, S.; LAMPERT, J. M.; VOGT, K.; LEDERER, M. O.; BREITHAUPT, D. E. Identification and characterization of a mammalian enzyme catalyzing the asymmetric oxidative cleavage of provitamin A. **Journal Biology Chemistry**, v.276. n. 27, p. 14110-14116, 2001.
- KLACK, K.; CARVALHO, J. F. Vitamina K: metabolismo, fontes e interação com o anticoagulante varfarina. **Revista Brasileira Reumatol**, v. 46, n.6, p. 398-406, novembro/dezembro, 2006.
- LEE, Y.; HOWARD, L. R.; VILLALON, B. Flavonoids and antioxidant activity of fresh pepper (*Capsicum annuum*) cultivars. **Journal Food Science**, v.60, p. 473-476, 1995.
- LEE, S. K.; KADER, A. A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. **Postharvest Biology and Technology**, v.20, p. 207-220, 2000.
- LOEWUS, F. A. Biosynthesis and metabolism of ascorbic acid in plants and of analogs of ascorbic acid in fungi. **Phytochemistry**, v.52, p.193-210, 1999.
- LOEWUS, F. A.; LOEWUS, M.W. Biosynthesis and metabolism of ascorbic acid in plants. **Crit. Rev. Plant Science**, v.5, p. 101-119, 1987.
- MAKPOL, S. et al. Different starting times of alphatocopherol and gamma-tocotrienol supplementation and tumor marker enzyme activities in the rat chemically induced with cancer. **General Pharmacology**, v. 28, n. 4, p. 589-592, 1997.
- MASTUDA, M.; ISHIKAWA, T.; TAKEDA, T.; SHIGEOKA, S. Subcellular localization and properties of L-galactono-g - lactone dehydrogenase in spinach leaves. **Biosci. Biotech. Biochem.**, v.59, p. 1983-1984, 1995.
- MELDAU, D. **Vitamina K**. 2010. Disponível em: [www.infoescola.com/bioquimica/vitamina -k/](http://www.infoescola.com/bioquimica/vitamina-k/). Acessado em: 17/06/2012.
- MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. Importância nutricional de los pigmentos carotenóides. **Archivos Latinoamericano de Nutrición**, Caracas, v. 54, n. 2, p. 149-155, 2004a.
- MIYAKE, C.; ASADA, K. Thylakoid bound ascorbate peroxidase in spinach chloroplasts and photoreduction of its primary oxidation product monodehydroascorbate radicals in thylakoids. **Plant Cell Physiology**, v.33, p. 541-553, 1992.
- MULLER-MOULE, P.; CONKLIN, P. L.; NIYOGI, K. K. Ascorbate deficiency can limit violaxanthin de-epoxidase activity in vivo. 2002, **Plant Physiology**, v.128, p. 970-977.
- MULLER-MOULE P.; GOLAN, T.; NIYOGI, K. K. Ascorbate deficient mutants of *Arabidopsis* grow in high light despite chronic photooxidative stress. **Plant Physiology**, v.134, p.1163-1172, 2004.
- NELSON, J. W.; BARRITT, B. H.; WOLFORD, E.R. Influence of location and cultivar on color and chemical composition of strawberry fruit. **Wash. Agric. Exp. Stn. Tech. Bull.** v.74, p. 1-7, 1972.
- OBA, K.; FUKUI, M.; IMAI, Y.; IRIYAMA, S.; NOGAMI, K. L-galactono 1,4-lactone dehydrogenase: partial characterization, induction of activity and role in the synthesis of ascorbic acid in wounded white potato tuber tissue. **Plant Cell Physiol.**, v.35, p. 473-478, 1994.
- PASTORI, G. M.; KIDDLE, G.; ANTONIW, J.; BERNARD, S.; VELJOVIC- JOVANOVIC, S.; VERRIER, P. J.; NOCTOR, G.; FOYER, C. H. Leaf vitamin C contents modulate plant defense transcripts and regulate genes that control development through hormone signaling. **Plant Cell**, n.15, p. 939-951, 2003.
- PAULING, L. **Como viver mais e melhor: o que os médicos não dizem sobre sua saúde**. 4.ed. São Paulo : Best Seller, 1988. 400p.
- PIGNOCCHI, C.; FOYER, C. H. Apoplastic ascorbate metabolism and its role in the regulation of cell signalling. **Curr Opin Plant Biol**, v.6, p. 379-389, 2003.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Critical review of provitamin A in plant foods. **Journal Micronutrition Anal.**, v. 5, p. 191-225, 1989.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenóides -**

## Biossíntese de vitaminas em frutos e hortaliças

- Tabela brasileira de composição de carotenóides em alimentos.** Ministério do Meio Ambiente, 2008.
- RUNNING, J. A.; PENG, S.; ROSSON, R. A. The biotechnology of ascorbate manufacture. In: ASARD, H.; MAY, J. M.; SMIRNOFF, N. Vitamin C. Functions and Biochemistry in Animals and Plants. **Bios Scientific Publishers**, Oxford, pp. 49–64, 2004.
- SACKHEIM, G. I.; LEHMAN, D. **Química e bioquímica para ciências biomédicas.** Editora: Manole Ltda, 8<sup>o</sup> edição, p. 553-554, 2001.
- SAITO, K.; NICK, J. A.; LOEWUS, F. A. D-glucosone and L-sorbosone, putative intermediates of L-ascorbic acid biosynthesis in detached bean and spinach leaves. **Plant Physiology**, v.94, p. 1496-1500, 1990.
- SHEARER, M. J. Vitamin K. **The Lancet**, v.345, p. 229-34, 1995.
- SHINOHARA, Y.; SUZUKI, Y. Effects of light and nutritional conditions on the ascorbic acid content of lettuce. **Journal Japan Soc. Hort.**, v.50, p. 239-246, 1981.
- SMIRNOFF, N.; CONKLIN, P. L.; LOEWUS, F. A. Biosynthesis of ascorbic acid in plants: a renaissance. *Ann. Rev. Plant Physiol.* **Plant Mol. Biol.**, v.52, p. 441-467, 2001.
- SMIRNOFF, N. The function and metabolism of ascorbic acid in plants. **Ann. Bot.**, v.78, p. 661–669, 1996.
- SOLL, J.; SCHULTZ, G. Comparison of geranylgeranyl and phytyl substituted methylquinols in the tocopherol synthesis of spinach chloroplasts. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v.91, n. 3, p. 715–720, 1979.
- SOLL, J.; SCHULTZ, G. 2-methyl-6-phytylquinol and 2,3-dimethyl-5-phytylquinol as precursors of tocopherol synthesis in spinach-chloroplasts. **Phytochemistry**, v.19, n.2, p. 215–218, 1980.
- SOLL, J.; DOUCE, R.; SCHULTZ, G. Site of biosynthesis of a-tocopherol in spinach-chloroplasts. **FEBS Letters**, v.112, n.2, p. 243–246, 1980a.
- SOLL, J.; KEMMERLING, M.; SCHULTZ, G. Tocopherol and plastoquinone synthesis in spinach-chloroplasts subfractions. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v.204, n.2, p. 544–550, 1980b.
- SOMMER, A. Vitamin A prophylaxis. **Archives of Disease in Childhood**. v.77, n.3, p. 191–194, 1997.
- SOMMER, A. Impact of vitamin A supplementation on childhood mortality. **Lancet**, v.1, p. 1169-1191, 1986.
- TONDATO, F. Interação de fármacos e alimentos com a warfarina. **Revista da Sociedade de Cardiologia do estado de São Paulo**. São Paulo, v.14, n.5, p. 770-778, set/out 2004.
- TRIPLETT, D. A. Current recommendation for warfarin therapy – use and monitoring. **Medical Clinics of North America**, v. 82, n.3, p. 601-611, 1998.
- VACCA, R. A.; PINTO, M. C.; VALENTI, D.; PASSARELLA, S.; MARRA, E.; GARA, L. Production of reactive oxygen species, alteration of cytosolic ascorbate peroxidase, and impairment of mitochondrial metabolism are early events in heat shock-induced programmed cell death in tobacco brightlyyellow 2 cells. **Plant Physiology**, v.134, p. 1100–1112, 2004.
- WEST, C. E. Vitamin A and measles. **Nutrition of Reviews**, v.58, n.2, p. 46–54, 2000.
- WHEELER, G. L.; JONES, M. A.; SMIRNOFF, N. The biosynthetic pathway of Vitamin C in higher plants. **Nature**, v.393, p. 365–369, 1998.
- YANG, J. C.; LOEWUS, F. A. Metabolic conversion of L-ascorbic acid to oxalic acid in oxalate-accumulating plants. **Plant Physiology**, 56, 283-285, 1975.
- ZAZZLE. **Molécula química da riboflavina (vitamina B2).** 2012. Disponível em: [www.zazzle.com.br/molecula\\_quimica\\_da\\_riboflavina\\_vitamina\\_b2\\_tapete\\_de\\_rato-144901119791680119](http://www.zazzle.com.br/molecula_quimica_da_riboflavina_vitamina_b2_tapete_de_rato-144901119791680119). Acessado em 16/06/2012.