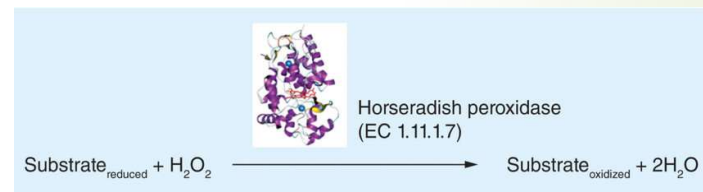


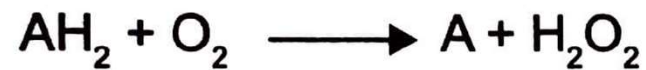
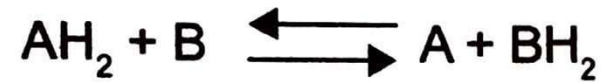
# Oxidoreductases: características e importância em alimentos



## CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS OXIDORREDUTASES

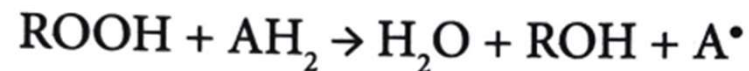
- Na Ciência de Alimentos, essas enzimas foram primeiro conhecidas por sua capacidade de provocar alterações indesejadas como **mudanças de coloração, rancidez, perda de aroma e de valor nutritivo**, especialmente em produtos de origem vegetal;
- São enzimas amplamente distribuídas em microrganismos, vegetais e animais;
- Catalisam a transferência de elétrons entre moléculas doadoras e receptoras;
- Possuem vários centros redox (Cu, Fe, Fe-S ou heme, por exemplo) e coenzimas (FMN e FAD, por exemplo).

## Reações catalisadas por oxidorredutases



## PEROXIDASES

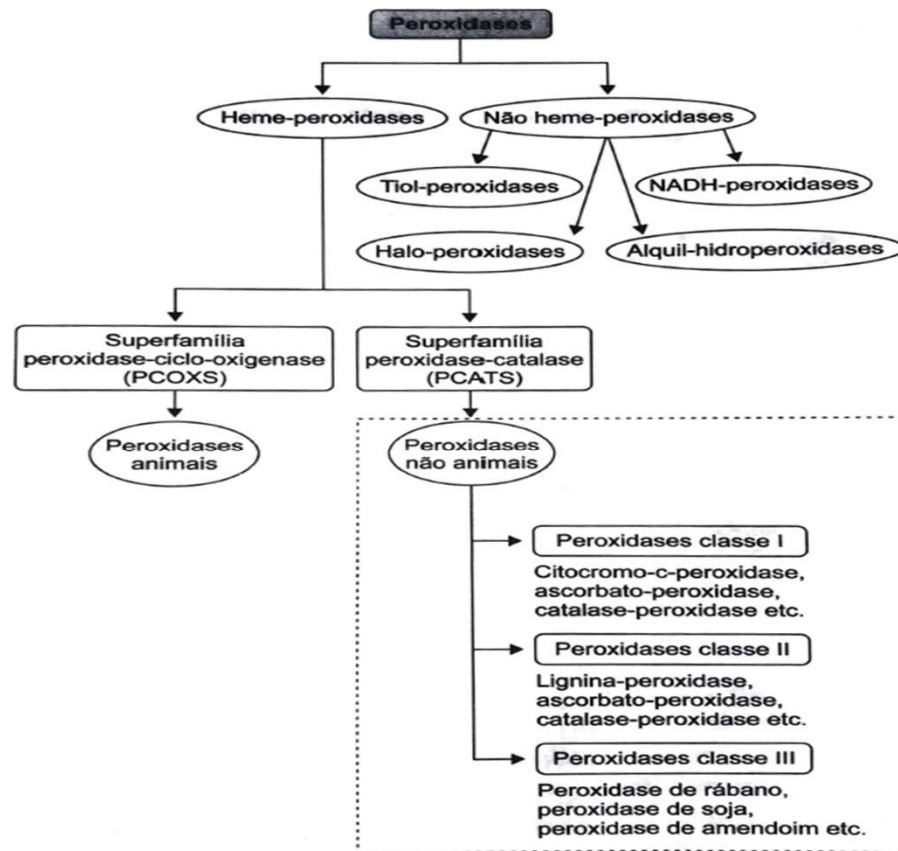
- São enzimas capazes de oxidar diferentes **substratos fenólicos e não fenólicos**, na presença de peróxidos, gerando radicais livres;
- **Na ausência de peróxidos**, essas enzimas podem ainda catalisar a oxidação de substratos com auxílio de oxigênio molecular e também hidroxilar diferentes compostos aromáticos;
- Possuem vários centros redox (Cu, Fe, Fe-S ou heme, por exemplo) e coenzimas (FMN e FAD, por exemplo).



Se R=H, teremos **HOOH** que é peróxido de hidrogênio

# Fontes e principais características

- As peroxidases são onipresentes na natureza (**bactérias, fungos, algas, plantas e animais**);
- Classificadas em heme e não heme-peroxidases;



Rábano de cavalo (Raiz forte)

Figura 5.9 Esquema de classificação da peroxidases. Reproduzida de Pandey *et al.*, 2017.

- A principal característica das peroxidases é sua **termoestabilidade**, associada à sua **capacidade de regeneração** após a desnaturação térmica;
- Capacidade incomum entre enzimas;
- A regeneração da atividade se dá **em poucas horas**, em temperatura ambiente;
- As peroxidases são ainda capazes de **manter sua atividade** em condições de temperatura e atividade de água muito baixas, **como as encontradas em produtos congelados**.

# Importância em alimentos

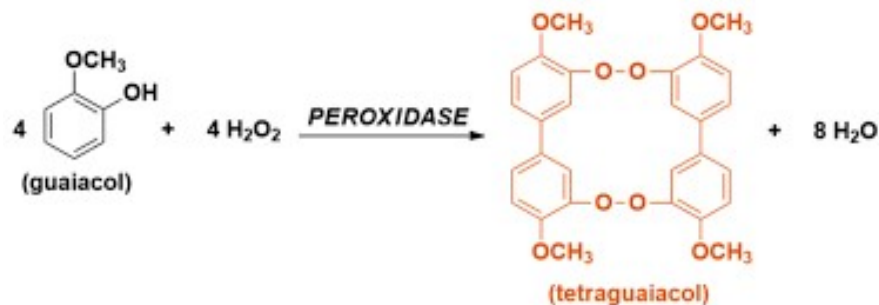
- A atividade das peroxidases está intimamente ligada ao **desaparecimento do aroma** e ao surgimento de **off-flavors em produtos vegetais**, principalmente naqueles conservados por congelamento;
- **Destruição da vitamina C;**
- **Descoloração dos carotenoides;**
- **Braqueamento 90-100 °C/3 min (inativação de 90%).**

## Valores admissíveis de atividade residual da peroxidase/ **9 meses de armazenamento refrigerado**

Ervilhas verde	0,3 – 1,4 %
Feijão	0,7 – 3,2 %
Couve-flor	3,8 -5,7 %
Espinafre	2,8 – 3,7 %
Cenouras	até 6,9 %

## Aplicação em alimentos

- Por apresentarem alta termorresistência, as peroxidases são usadas na indústria como **indicadores de branqueamento**;
- A peroxidase do leite também é usado como **parâmetro de eficiência da pasteurização**;
- A lactoperoxidase não causa problema no leite, pois não há peróxido de hidrogênio (inativada 82 °C/20 s ou 75 °C/19 min.).





# LIPO-OXIGENASES

- As lipo-oxigenases (LOX) são também conhecidas como lipoxidases ou caroteno-oxidases;
- Essas enzimas catalisam a oxidação de ácidos graxos poli-insaturados contendo *cis, cis-1,4-pentadieno* para o seu conjugado correspondente *cis, trans-dienoico-mono-hidroperóxido*;

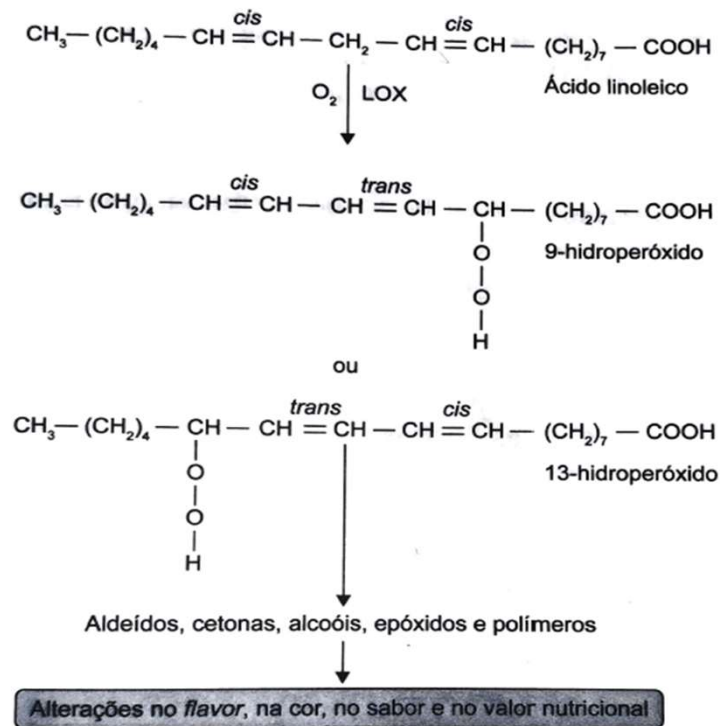
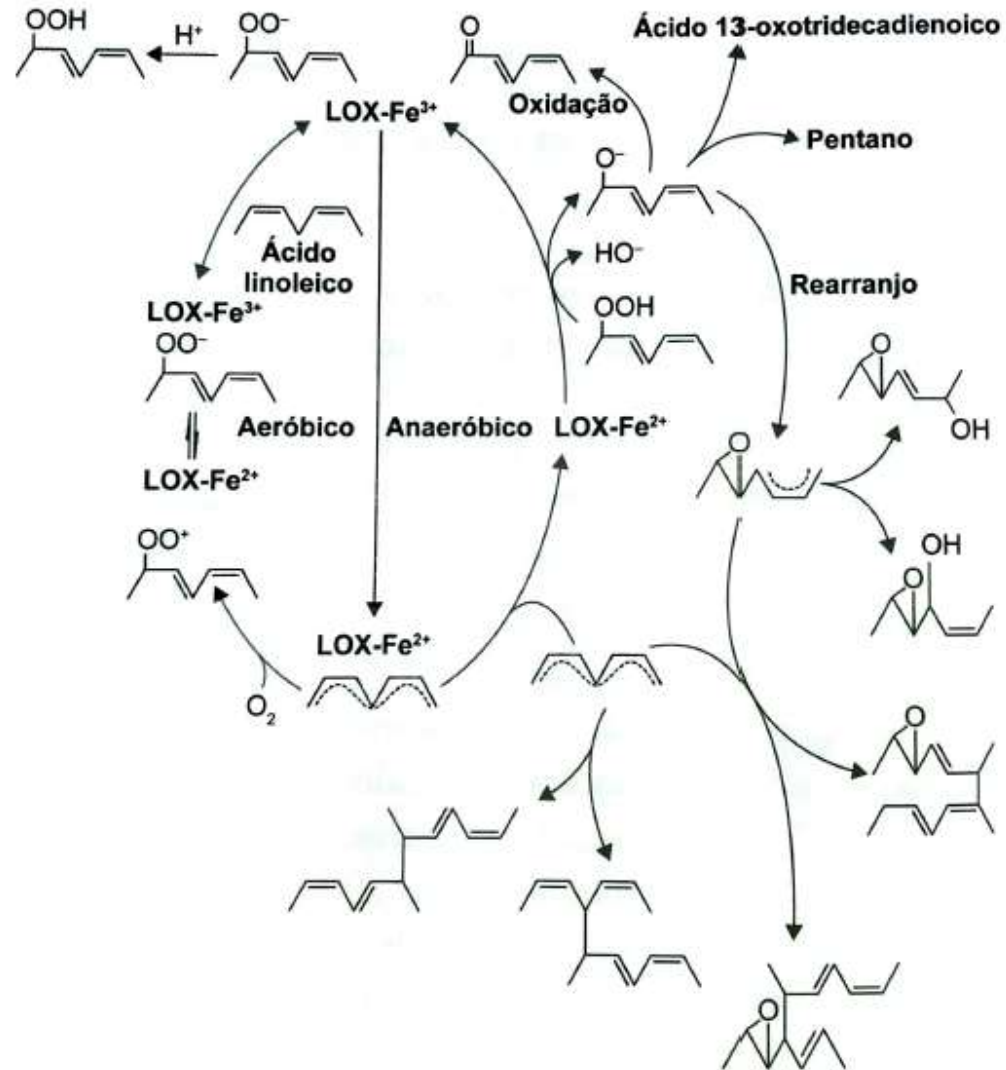


Figura 5.11 Formação de hidroperóxidos pela enzima lipo-oxigenase (LOX).

- ◆ Os ácidos linoleico e linolênico são os principais ácidos em tecidos vegetais;
- ◆ Os produtos da reação são instáveis e se degradam em aldeídos e cetonas, responsáveis pelo aroma de ranço.

## Fontes e principais características

- São mais encontradas em sementes, sendo mais abundantes em **leguminosas**;
- Existência de dois tipos: **1) lipo-oxigenases do tipo 1 (soja) (pH ótimo de 9,0 e especificidade para ácidos graxos livres); 2) lipo-oxigenases do tipo 2 (pH ótimo de 6,5 e participam de reações de co-oxidação de carotenoides);**
- Em geral são específicas para lipídeos que apresentam **dupla insaturação**, com um grupo metileno entre eles;
- Inicialmente a enzima deve ser ativada, passando de sua forma  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ .



**Figura 5.12** Formação de produtos pela lipo-oxigenase (LOX) durante reações aeróbicas e anaeróbicas a partir de substratos lipídicos poli-insaturados. Reproduzida de Gardner, 1988.

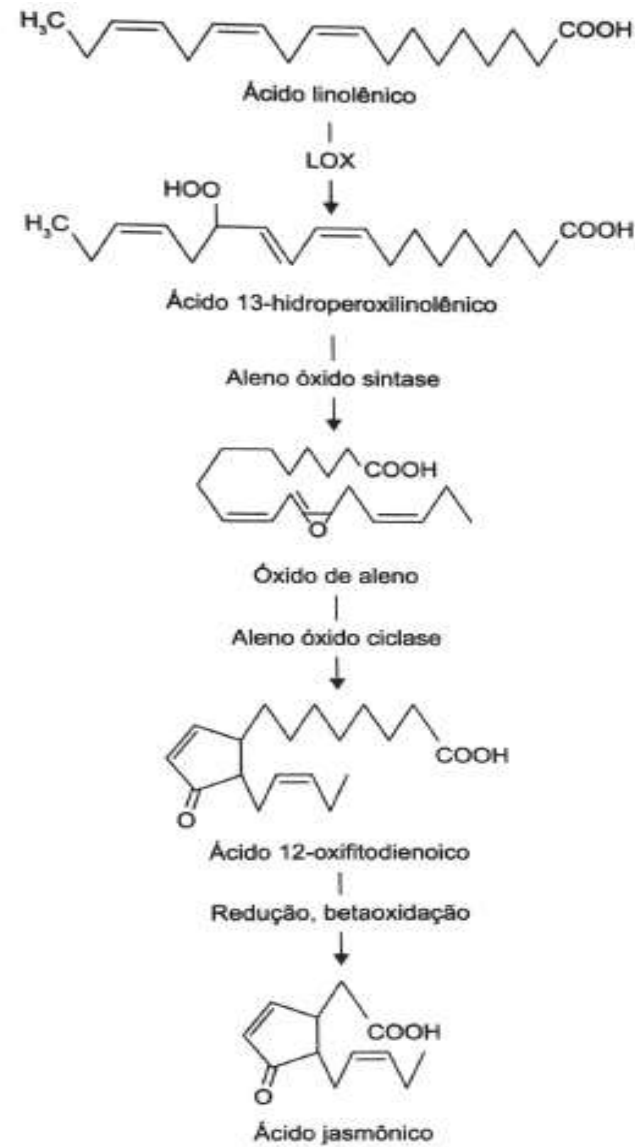


Figura 5.13 Formação de ácido jasmônico pela lipo-oxigenase (LOX).

## Importância em alimentos

- Lipo-oxigenases são de grande interesse para a Ciência de Alimentos, principalmente por seu papel na gênese *off-flavor* e compostos de aroma;
- A maioria dos vegetais contém **ácidos linoleico e linolênico**, que são sujeitos à peroxidação lipídica pelas lipo-oxigenases;
- A presença dessas enzimas em óleos vegetais (não refinados), em grãos e cereais armazenados e em farinhas e farelos, pode levar à **rancidez, destruição de ác. graxos essenciais, pigmentos e de vitaminas**;
- Responsável pelo **aroma (*beany*)** característico da soja, considerado desagradável pelos consumidores ocidentais;
- Em ervilhas é responsável pela degradação da clorofila.

## **Aplicação industrial**

- **Em farinhas e em produtos de panificação, a adição de lipo-oxigenases é extremamente benéfica, pois são responsáveis pelo branqueamento e destruição dos carotenoides que dão cor indesejada ao produto;**
- **Essas enzimas também provocam o aumento de volume em pães, melhoram sua textura e retardam a sinérese;**
- **Em massas alimentares tipo macarrão as lipo-oxigenases não são benéficas, pois a cor amarelada é importante atributo de qualidade.**

# CATALASES

- A catalase foi relatada pela primeira vez em 1811, quando Louis Jacques, descobridor do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sugeriu que sua decomposição era catalisada por uma substância desconhecida;
- Em 1900, Oscar Loew deu pela primeira vez o nome a essa substância de **catalase**;
- Assim, as catalases são enzimas produzidas pelos organismos aeróbicos, de bactérias até o homem, que **catalisam a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$**  em oxigênio e água.



## Fontes e principais características

- São enzimas tetraméricas contendo quatro unidades de ferriprotoporfirina;
- Presentes em células animais, vegetais e microbianas;
- A catalase possui uma das **maiores taxas de *turnover*** entre todas as enzimas.



## Aplicação industrial

- Usadas na indústria de alimentos para a remoção de peróxido de hidrogênio;
- Uso em conjuntos com a glicose-oxidase para a remoção de glicose de clara de ovo;
- Para eliminação de peróxido de hidrogênio adicionado intencionalmente ao leite;
- Utilizadas em qualquer situação em que se necessita uma rápida e completa eliminação de  $H_2O_2$ .

## GLICOSE-OXIDASES

- São oxidoredutases que catalisam a oxidação da glicose a  $\delta$ -D-gliconolactona, na presença de oxigênio, gerando também **peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )**;

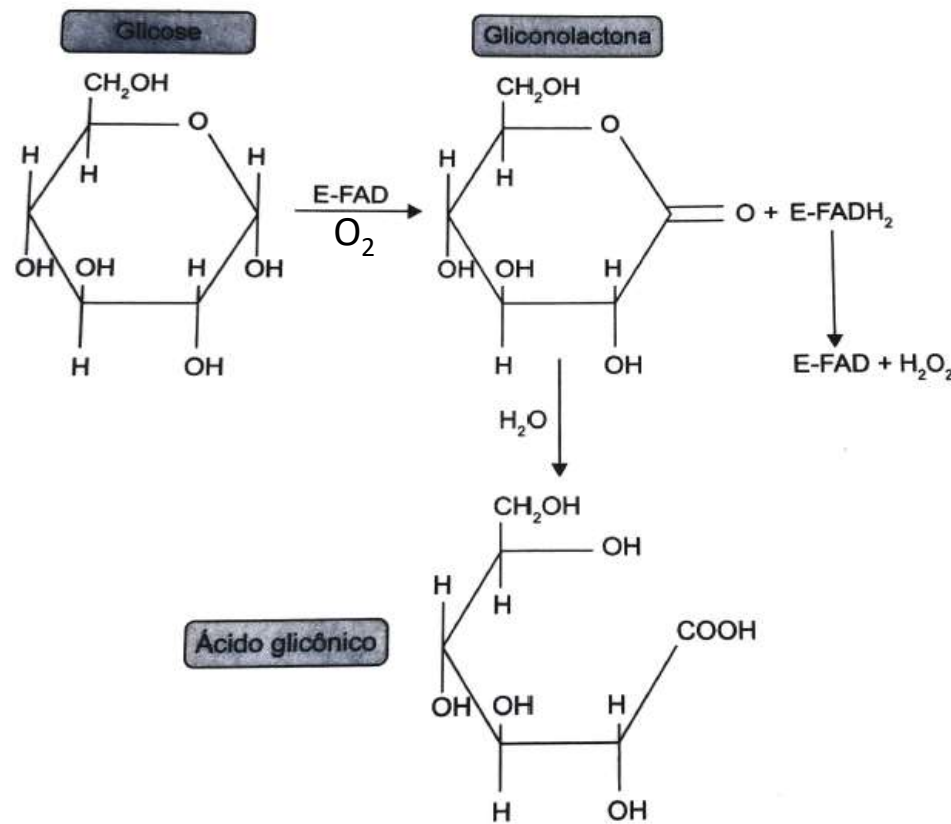


Figura 5.15 Formação de ácido glicônico pela ação da glicose-oxidase.

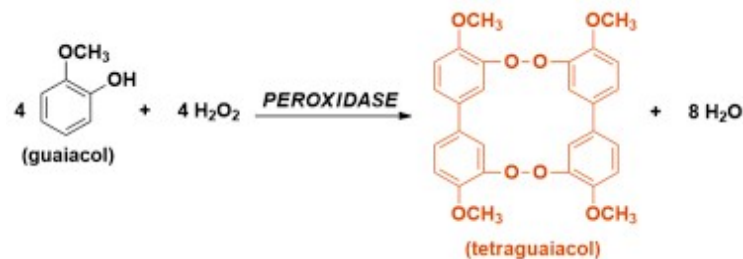
## Fontes e principais características

- A principal função da glicose-oxidase é de agente antibacteriano e antifúngico por meio da produção de  $H_2O_2$ ;
- O **estresse oxidativo permanente**, por meio da manutenção da baixa concentração de  $H_2O_2$  pela glicose-oxidase, tem sido relatada como uma forma eficaz de se controlar o crescimento de bactérias e fungos.



## Aplicação industrial

- A glicose-oxidase possui a designação GRAS, de acordo com a classificação da FDA, e está disponível para uso pelas indústrias de alimentos nas formas líquida e em pó;
- A principal aplicação da glicose-oxidase é a **remoção de glicose** da clara de ovo ou ovo integral, para se evitar o escurecimento não enzimático (reação de Maillard);
- Pode ser também utilizada como **removedor de oxigênio**, evitando assim a oxidação lipídica, por exemplo;
- Também é aplicada em vinhos e cervejas para remoção de oxigênio;
- Usada para a **determinação de glicose** em alimentos.



## XANTINA-OXIDASES

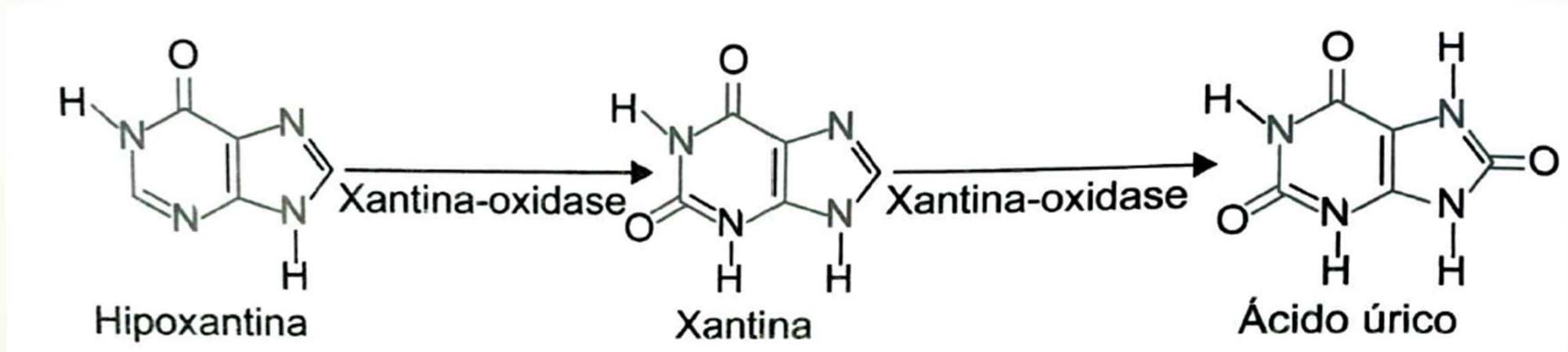
- Em 1922, Morgan et al. Mostraram que o leite contém uma enzima capaz de **oxidar a hipoxantina para xantina e xantina para ácido úrico**, e que foi denominada de xantina-oxidase;
- Ela também catalisa a oxidação de uma grande variedade de purinas, aldeídos e pteridinas.

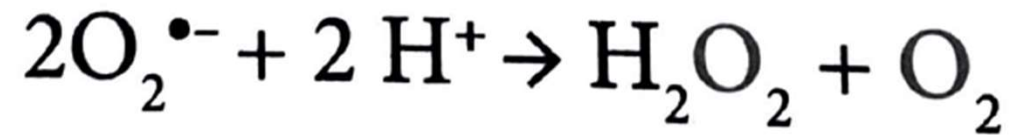
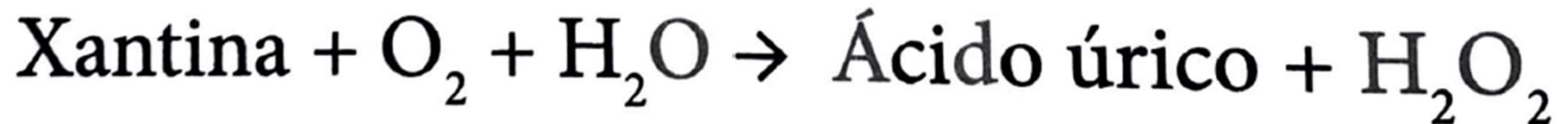
## Importância em alimentos

- A atividade da xantina-oxidase está associada à deterioração oxidativa do leite e produtos lácteos, via **produção de superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ )**;
- Há também evidências de que, no leite, a presença dessa enzima e de purinas possam gerar  $H_2O_2$ , apresentando dessa forma uma ação bactericida.

## XANTINA-OXIDASES

- Oxidam a hipoxantina para xantina e xantina para ácido úrico;
- Catalisam também a oxidação de uma grande variedade de purinas, aldeídos e pteridinas;







## Importância em alimentos

- **O leite bovino é uma fonte rica em xantina-oxidase, com aproximadamente 35 mg/L**
- **A xantina-oxidase está associada à deterioração do leite e produtos lácteos, produção de superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ).**

## ASCORBATO-OXIDASES

- São enzimas que catalisam a **oxidação do ácido ascórbico em ácido dehidroascórbico**, com a **concomitante redução de oxigênio para água**;

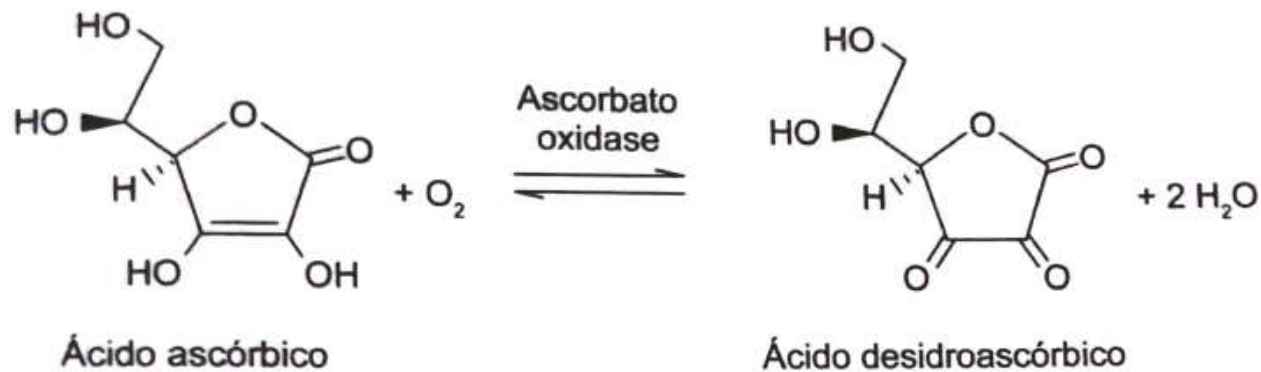
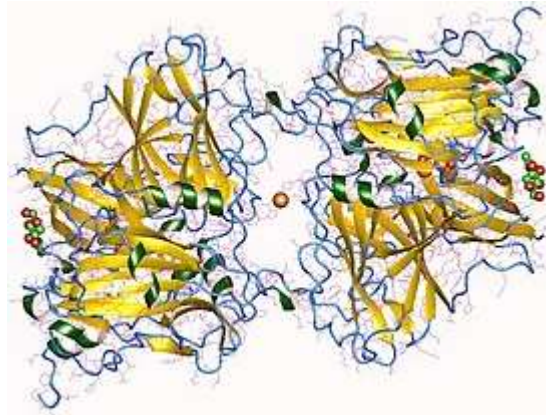


Figura 5.18 Reação catalisada pela enzima ascorbato-oxidase.

## Fontes e principais características

- É uma enzima homodimérica, com 552 resíduos de aminoácidos;



- Essa enzima ocorre em todas as espécies do gênero *Cucumis* (pepino, melão, maxixe etc.), em sementes de algumas frutas e em algumas frutas, por exemplo, as **cítricas**.

## Importância em alimentos

- A ascorbato-oxidase apresenta uma grande importância em frutas e produtos de origem vegetal, como suco de frutas cítricas;
- A atividade da ascorbato-oxidase pode ser minimizada pela **exclusão do oxigênio molecular** ou pelo tratamento prévio de branqueamento para inativação enzimática.

**Obrigado**