

# Aspectos do mecanismo da fotodegradação de folatos em alimentos sensibilizado pela riboflavina.

Regina Spricigo Scurachio<sup>1</sup> (PG), Daniel R. Cardoso<sup>1</sup> (PQ)\*

drcardoso@iqsc.usp.br

<sup>1</sup> Instituto de Química de São Carlos (IQSC); Universidade de São Paulo (USP).

Palavras Chave: ácido fólico, folato, riboflavina, fotooxidação, produtos lácteos, mecanismo, cinética.

## Introdução

O enriquecimento de alimentos com ácido fólico (AF) vem sendo incentivado nos últimos anos a fim de suprir as necessidades de consumo diário, em especial para mulheres no período de gestação. O ácido fólico é a forma mais estável entre os folatos, sendo, portanto, escolhida para o enriquecimento de alimentos. No Brasil, o processo de enriquecimento de alimentos com AF vem incluindo uma ampla variedade de produtos, em especial os lácteos. Entretanto, pouco se sabe sobre sua retenção em produtos ricos em vitamina B2 (flavinas) tais como leite, iogurte e queijo. Assim, o presente trabalho investiga o mecanismo de fotodegradação do ácido fólico sensibilizado por flavinas em sistemas simulando-se produtos lácteos.

## Resultados e Discussão

Flavinas absorvem radiação luminosa na região do azul com máximo de absorção em 440 nm. A exposição da flavina à luz neste comprimento de onda leva a formação do estado singleto excitado que é fluorescente,  $\tau = 5\text{ns}$ , e que por um eficiente cruzamento intra-sistema ( $\Phi = 0,7$ ) gera o estado tripleto excitado conhecido como um potente oxidante ( $E = 1,77\text{ V}$ ;  $\tau \sim 15\mu\text{s}$ ) capaz de oxidar diretamente diversas biomoléculas, mecanismo do Tipo I, ou então levar a formação de oxigênio singleto excitado, Tipo II. No intuito de delinear o mecanismo, Tipo I ou II, de fotooxidação do AF sensibilizado por flavinas as constantes bimoleculares de desativação do estado singleto e tripleto excitados das flavinas foram determinadas por emissão molecular no estado estacionário e espectroscopia de absorção molecular de transientes por fotólise de pulso de laser, respectivamente. Adicionalmente, foram determinados os rendimentos quânticos de fotodegradação sensibilizada do AF em condições aeróbicas e anaeróbicas bem como em meio aquoso tampão fosfato pH 7 (50 mM;  $I = 0,2$ ) e de óxido de deutério ( $D_2O$ ). A supressão de fluorescência das flavinas foi analisada de acordo com a equação de Stern-Volmer obtendo-se uma constante de desativação próxima ao limite da difusão ( $k_q = 4,8 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  em solução aquosa, força iônica  $I=0,2$  a  $25^\circ\text{C}$ ). A desativação do estado tripleto excitado das flavinas foi estudada por

espectroscopia de absorção eletrônica de transientes monitorando-se o decaimento da banda de absorção T-T em 720 nm em função de concentrações crescentes de AF. O decaimento do estado tripleto excitado apresentou dependência linear com a concentração de AF:  $k_{obs} = k_0 + k_q * [Folate]$ , onde o valor de constante bimolecular de desativação,  $k_q$ , foi determinada por regressão linear como sendo  $4.8 \pm 0.1 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Valor este competitivo com a desativação do estado tripleto excitado pelo oxigênio molecular ( $k_q = 9,8 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Os valores de rendimento quântico determinados para a reação fotoinduzida foram:  $\Phi = 0,32 \text{ mol einstein}^{-1}$  para solução anaeróbica,  $\Phi = 0,26 \text{ mol einstein}^{-1}$  para solução aeróbica,  $\Phi = 0,37 \text{ mol einstein}^{-1}$  para solução aeróbica em meio de óxido de deutério e  $\Phi = 0,36 \text{ mol einstein}^{-1}$  para solução anaeróbica em meio de  $D_2O$ .

Ademais, foram identificados os principais produtos de fotodegradação por LC-ESI-MS/MS como: pterina-6-ácido carboxílico e p-aminobenzoil-L-ácido glutâmico corroborando com a desativação química do estado tripleto excitado por transferência de elétrons com subsequente clivagem oxidativa entre N-6 e C-9 no folato.

## Conclusão

Observa-se que ambos os estados singleto e tripleto excitado de flavinas são desativados eficientemente pelo AF com constantes de velocidade próximas ao limite da difusão e competitiva com o processo do Tipo II no qual há a formação de oxigênio singleto excitado. Não foi observada diferença significativa nos rendimentos quânticos de fotodegradação sensibilizada em meio aquoso e de óxido de deutério, o que em conjunto com o menor rendimento quântico de fotodegradação em meio aeróbico sugerem a prevalência do mecanismo do Tipo I, radicalóide, na degradação fotoinduzida do AF sensibilizada por flavinas.

## Agradecimentos

CAPES e FAPESP (Proc. 09/00585-00).

OFF, M.K.; STEINDAL, A.E.; POROJNICU, A.C.; JUZENIENE, A.; VOROBEY, A.; JOHNSON, A.; MOAN, J.; *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 80, p. 47–55, 2005.  
AKAHTAR, M.J.; KHAN, M.A.; AHMAD, I.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 23, p. 1039-1044, 2000.