

Efeito da melatonina exógena na composição lipídica de frutos após a colheita

Effect of exogenous melatonin on lipid composition of fruits after harvest

Efecto de la melatonina exógena sobre la composición lipídica de frutos posterior a la cosecha

Recebido: 07/07/2022 | Revisado: 16/07/2022 | Aceito: 17/07/2022 | Publicado: 24/07/2022

Marcos Fabian Sanabria Franco

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7820-9037>

Universidade de São Paulo, Brasil

E-mail: marcosfabiansanabria@gmail.com

Ricardo Alfredo Kluge

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6198-8871>

Universidade de São Paulo, Brasil

E-mail: rakluge@usp.br

Resumo

A melatonina (N-acetil-5-metoxitriptamina) é um hormônio que atua no crescimento, desenvolvimento e resposta ao estresse de plantas, impulsiona enzimas antioxidantes, antioxidantes não enzimáticos e enzimas relacionadas ao reparo de proteínas oxidadas. Seu estudo ainda apresenta muitas lacunas para serem exploradas e respondidas. O fornecimento exógeno coordena outras moléculas sinalizadoras para regular o amadurecimento, senescência, deterioração e injúria pós-colheita de frutos através da diafonia com auxina, ácido abscísico, etileno, ácido gama-aminobutírico, ácido jasmônico, óxido nítrico, espécies reativas de oxigênio e ácido salicílico. Os óleos vegetais extraídos de frutos são excelentes fontes de compostos bioativos importantes à manutenção da saúde, mas que podem sofrer deterioração durante o armazenamento. A melatonina induz o acúmulo de ácidos graxos ajudando a preservação dessas propriedades nutraceuticas por maior período de tempo. A metodologia de elaboração desta revisão constituiu em uma pesquisa bibliográfica sistemática com a identificação de informações referentes à influência da melatonina sobre as propriedades dos frutos em pós-colheita. A pesquisa teve como objetivo, investigar a influência da melatonina exógena na manutenção das propriedades lipídicas de frutos após a colheita. O melhor entendimento das atividades moleculares, bioquímicas e fisiológicas da melatonina ajuda a desenvolver tecnologias de manejo pós-colheita. Conclui-se que a camada lipídica das células dos frutos é preservada por maior período de tempo pelo fornecimento exógeno de melatonina.

Palavras-chave: Estresse; Antioxidante; Pós-colheita; Qualidade; Ácidos graxos.

Abstract

Melatonin (N-acetyl-5-methoxytryptamine) is a hormone that acts on plant growth, development, and stress response, boosts antioxidant enzymes, non-enzymatic antioxidants, and enzymes related to the repair of oxidized proteins. His study still has many gaps to be explored and answered. The exogenous supply coordinates other signaling molecules to regulate ripening, senescence, spoilage, and postharvest injury of fruits through crosstalk with auxin, abscisic acid, ethylene, gamma-aminobutyric acid, jasmonic acid, nitric oxide, reactive oxygen species, and acid. salicylic. Vegetable oils extracted from fruits are excellent sources of bioactive compounds that are important for maintaining health, but which can deteriorate during storage. Melatonin induces the accumulation of fatty acids helping to preserve these nutraceutical properties for a longer period of time. The methodology used to prepare this review consisted of systematic bibliographic research with the identification of information regarding the influence of melatonin on the properties of the fruits post-harvest. The research aimed to investigate the influence of exogenous melatonin in maintaining the lipid properties of fruits after harvest. A better understanding of the molecular, biochemical, and physiological activities of melatonin helps to develop post-harvest management technologies. It is concluded that the lipid layer of fruit cells is preserved for a longer period of time by the exogenous supply of melatonin.

Keywords: Stress; Antioxidant; Post-harvest; Quality; Fatty acids.

Resumen

La melatonina (N-acetil-5-metoxitriptamina) es una hormona que actúa sobre el crecimiento, desarrollo y respuesta al estrés de las plantas, potencia las enzimas antioxidantes, los antioxidantes no enzimáticos y las enzimas relacionadas con la reparación de proteínas oxidadas. Su estudio posee muchas incógnitas por explorar y responder. El suministro exógeno coordina otras moléculas señalizadoras para regular la maduración, senescencia, deterioración y daño postcosecha de los frutos a través de la diafonía con auxina, ácido abscísico, etileno, ácido gamma-aminobutírico, ácido jasmónico, óxido nítrico, especies reactivas de oxígeno y ácido salicílico. Los aceites vegetales extraídos de las frutas son excelentes fuentes de compuestos bioactivos que son importantes para mantener la salud, pero que pueden deteriorarse durante el almacenamiento. La melatonina induce la acumulación de ácidos grasos ayudando a conservar

estas propiedades nutraceuticas por más tiempo. La metodología utilizada para la elaboración de esta revisión consistió en una investigación bibliográfica sistemática con la identificación de información referente a la influencia de la melatonina en las propiedades de los frutos después de la cosecha. La investigación tuvo como objetivo investigar la influencia de la melatonina exógena en el mantenimiento de las propiedades lipídicas de las frutas postcosecha. Una mejor comprensión de las actividades moleculares, bioquímicas y fisiológicas de la melatonina ayuda a desarrollar tecnologías de gestión postcosecha. Se concluye que la capa lipídica de las células de los frutos se conserva por un mayor período de tiempo por el aporte exógeno de melatonina.

Palabras clave: Estrés; Antioxidante; Postcosecha; Calidad; Ácidos grasos.

1. Introdução

A melatonina (N-acetil-5-metoxitriptamina) é um composto derivado do triptofano que foi descoberto em plantas em 1995 (Hattori et al., 1995), suscitando interesse medicinal e nutricional, o que beneficia tanto animais quanto humanos, mas, com pouca atenção aos potenciais papéis fisiológicos e biológicos nas plantas. A melatonina é um conhecido hormônio animal sintetizado pela glândula pineal de vertebrados, sendo uma substância com uma ampla gama de funções, desde ritmos circadianos e sazonais, atividade anti-inflamatória e imunomoduladora com funções antitumorais e anticancerígenas (Tan et al., 2010).

Atualmente a melatonina deveria de ser considerado um novo hormônio vegetal, pois apresenta todas as funções fisiológicas nas plantas, intervindo na regulação de todos os hormônios vegetais, seja regulando para cima ou para baixo a biossíntese e expressão gênica catabólica da auxina (IAA), citocininas (CKs), giberelinas (GAs), ácido abscísico (ABA), ácido salicílico (SA), ácido jasmônico (JA), etileno, brassinosteróides, estrigolactona e poliaminas (Arnao & Hernández-Ruiz, 2020).

Além disso, pode ser considerada como um novo bioestimulador das plantas, pois sua aplicação exógena apresenta benefícios altamente significativos no vigor e eficiência de germinação em sementes, bem como no crescimento das plântulas (Kołodziejczyk & Posmyk, 2016). A melatonina parece ter um papel claro na sinalização do estresse das plantas, em combinação com outros hormônios vegetais, é um componente chave no centro da rede redox a partir da qual as diferentes respostas bioquímicas, celulares e fisiológicas são controladas (Arnao & Hernández-Ruiz, 2019).

A melatonina é uma molécula ubíqua distribuída na natureza com papéis importantes em animais, humanos e funções extensivas em plantas. Atua no crescimento, desenvolvimento e respostas ao estresse das plantas ao aumentar enzimas antioxidantes, antioxidantes não enzimáticos e enzimas relacionadas ao reparo das proteínas oxidadas. É amplamente difundida em frutos e vegetais, sendo importante no amadurecimento e no processo pós-colheita (Xu et al., 2019; Ze et al., 2021).

Seu papel nas plantas parece ser semelhante ao de animais, embora esteja sendo realizadas pesquisas, que podem apresentar uma hipótese de que provavelmente funciona como um sinal noturno, coordenando as respostas ambientais diurnas e fotoperiódicas. É sugerido que a melatonina é reguladora de crescimento de planta, por sua ação análoga ao ácido indolacético (IAA) e pode interceder nas ações de outros reguladores de crescimento de plantas. Devido às suas propriedades antioxidantes, a melatonina participa na estabilização do status de redox da célula protegendo contra espécies reativas de oxigênio (ROS) e outras influências ambientais prejudiciais (Posmyk & Janas, 2009).

A melatonina influencia na fotossíntese melhorando a regulação da Rubisco aos processos de glicólise e fermentação, e desempenha um papel decisivo no destino dos carboidratos sintetizados no cloroplasto e citosol (Arnao et al., 2021). Durante a fotossíntese, uma grande quantidade de espécies reativas de oxigênio é produzida e a melatonina gerada localmente fornece proteção no local contra essas espécies reativas de oxigênio (ROS) tóxicas através da preservação da clorofila ao melhorar a eficiência fotossintética dos cloroplastos em plantas (Tan, 2015).

A aplicação exógena alivia a fotoinibição em mudas de tomate expostas à luz moderada sob estresse por frio. Essa resposta é sugerida por os aumentos mediados pela melatonina no nível de transcrição de VDE (violaxantina de-epoxidase) e no nível de ácido ascórbico que contribuem para uma maior atividade de VDE, que acrescenta no estado de desepoxidação do ciclo da xantofila e na indução do coeficiente de extinção não fotoquímico (NPQ). A fotoinibição aliviada é, pelo menos em

parte, atribuída ao NPQ mais elevada em plântulas de tomate pré-tratadas com melatonina expostas à luz moderada (Ding et al., 2017).

A melatonina pode funcionar como “uma molécula sinalizadora no crescimento e desenvolvimento das plantas, bem como na resposta de defesa contra vários ambientes adversos, incluindo estresses abióticos e bióticos, sendo esse último, observado através da sinalização da proteína quinase ativada por mitógeno (MAPK)” (Lee et al., 2014). A molécula pode desempenhar um papel na proteção do sistema reprodutivo (Murch et al., 2009), e, é de alto interesse para o tratamento pós-colheita de frutos. Participa de uma série de metabolismos, como os níveis endógenos de espécies reativas de oxigênio, óxido nítrico e hormônios vegetais (Ze et al., 2021).

Quando são utilizadas novas tecnologias como o uso exógeno de melatonina, é imprescindível conhecer a quantidade de melatonina liberada no solo após os tratamentos das culturas e a quantidade absorvida pelos alimentos, já que são questões básicas de caracteres éticos ou legais. As indústrias estão procurando extratos vegetais obtidos naturalmente, ricos em fitomelatonina e com perspectivas promissoras para uso como bioestimulantes do crescimento e desenvolvimento de plantas, bem como para uso como protetor de plantas (Pérez-Llamas et al., 2020; Arnoa & Hernandez-Ruiz, 2021).

Em frutos e hortaliças, por exemplo, a melatonina fornecida como tratamento exógeno após a colheita retarda o amadurecimento e a senescência, mantendo a qualidade, reduzindo os danos causados pelo frio e diminuindo o índice de doenças. Em combinação com outros tratamentos apresenta benefícios sobre as propriedades sanitárias dos frutos pós-colheita durante o armazenamento (Ze et al., 2021), o que indica seu potencial como ferramenta a ser utilizada. A melatonina exógena retarda o escurecimento e a senescência dos frutos, modulando o metabolismo lipídico e energético das membranas celulares (Wang et al., 2020).

“A melatonina participa na reconexão vascular durante o processo de enxertia e absorção de nutrientes das raízes, modificando a arquitetura da raiz” (Narwaz et al., 2016). “A superprodução de melatonina em plantas via abordagem transgênica é um meio potencial para melhorar a preservação pós-colheita de frutos e vegetais, mas os esforços para aumentar a melatonina endógena em plantas são limitados” (Xu et al., 2019). A melatonina redireciona os esqueletos de carbono dos aminoácidos para a produção de açúcares via gliconeogênese, atuando no metabolismo dos carboidratos em condições de deficiência de nutrientes (Kobylińska et al., 2018).

Pode coordenar outras moléculas sinalizadoras para regular o amadurecimento, senescência, decomposição e injúria pós-colheita de frutos através da diafonia biológica do auxinas (IAA), ácido abscísico (ABA), ácido gama-aminobutírico (GABA), etileno (E), ácido jasmônico (JA), óxido nítrico (NO), espécies reativas de oxigênio (ROS) e ácido salicílico (AS) (Ze et al., 2021). A melatonina aumenta o teor de ácidos orgânicos em frutos (Liu et al., 2016), inibindo o declínio do índice de ácidos graxos insaturados e diminuindo a peroxidação lipídica da membrana, o que contribui coletivamente para manter a integridade da membrana associada ao atraso no processo de amadurecimento (Dong et al., 2021).

Além disso, a aplicação de melatonina melhora o teor de sacarose em frutos, sendo assim, que os níveis de expressão do gene da invertase (Pbinvertase 1/2) são menores resultando em menor atividade enzimática, enquanto a atividade da sacarose fosfato sintase é maior devido aos níveis aumentados de expressão de (PbSPS1/2/3) (Liu et al., 2019). Também influência nos componentes do perfil aromático impulsionados pela expressão de genes que codificam as enzimas LOX, HPL e AAT (Liu et al., 2019), um claro exemplo desse fenômeno foi observado em morangos, onde os perfis aromáticos foram alterados com o uso de melatonina exógena (El-Mogy et al., 2019).

A metodologia de elaboração desta revisão consistiu em uma pesquisa bibliográfica sistemática com a identificação de informações através de palavras-chave como; melatonina, preservação, lipídeos, qualidade, antioxidantes, espécies reativas de oxigênio (ROS), pós-colheita, sustentabilidade, expressão gênica e estresses. O levantamento foi feito por meio de dados bibliográficos disponíveis em bibliotecas virtuais, como Scopus, ScienceDirect, Latindex, Scielo. Esta pesquisa teve como

objetivo investigar a influência da melatonina exógena na manutenção das propriedades lipídicas dos frutos após a colheita.

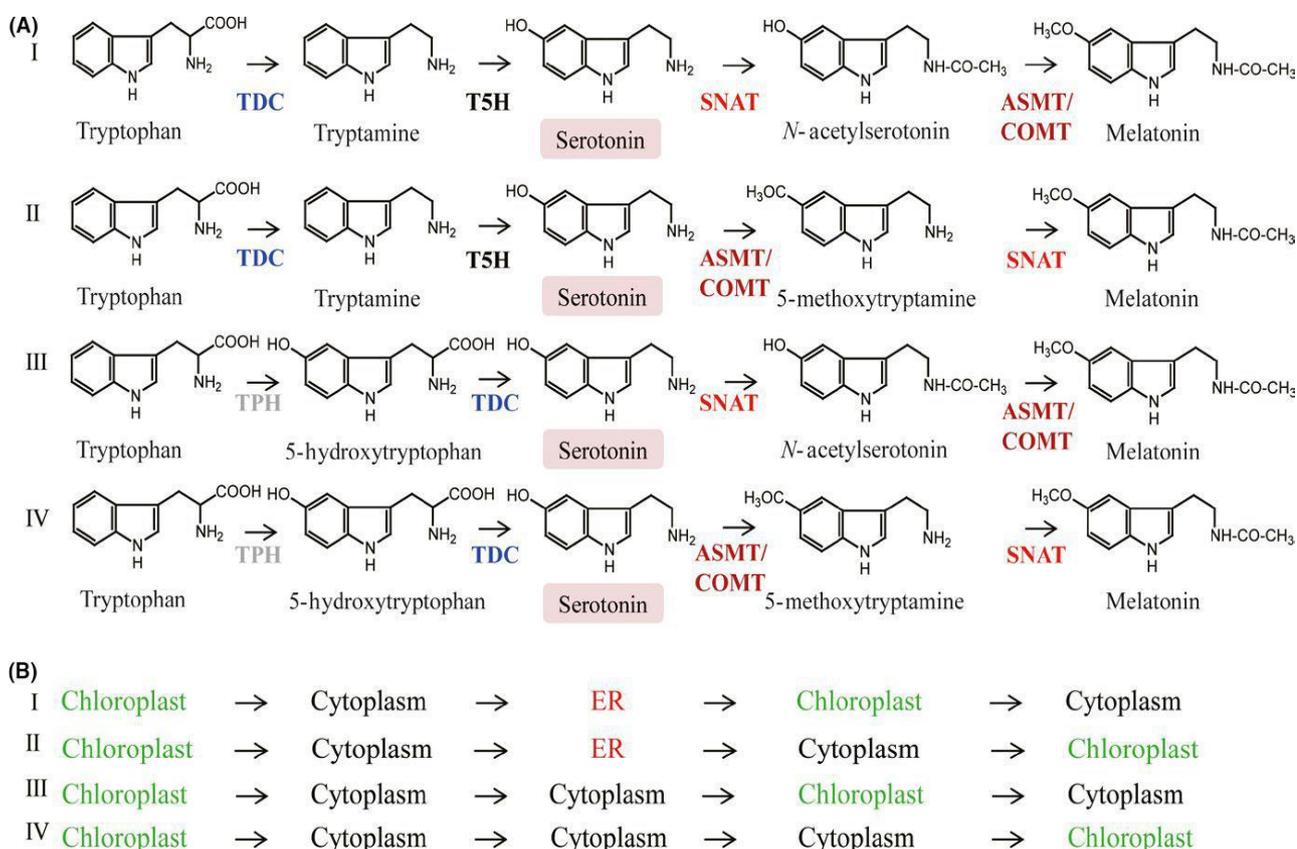
2. Revisão de Literatura

2.1 A melatonina

A melatonina, originalmente descoberta em animais como um hormônio da glândula pineal, é produzida também por bactérias, protozoários, plantas, fungos, invertebrados e em vários locais extras pineais de vertebrados, incluindo intestino, pele, glândula de Harder e leucócitos (Hardeland et al., 2006). Apresenta variedade de funções relacionadas à regulação do ritmo circadiano e influencia o metabolismo, sistema imunológico e sono (Mercolini et al., 2012).

A biossíntese da melatonina começa a partir do aminoácido triptofano nas plantas (Figura 1), onde pelo menos seis enzimas distintas estão envolvidas nessa via com quatro rotas diferentes. As cinco enzimas, ou seja, triptofano descarboxilase, triptamina 5-hidroxilase, serotonina N-acetiltransferase, N-acetilserotonina metil-transferase e ácido cafeico *O*-metiltransferase, são bem caracterizadas nos níveis bioquímicos e moleculares, enquanto a enzima triptofano hidroxilase é ainda pouco explorada ainda (Back et al., 2016). Por isso, as pesquisas científicas procuram uma compressão detalhada da biossíntese dessa molécula com fim de obter algum tipo de aplicabilidade.

Figura 1. Vias de biossíntese de melatonina em plantas. **A** -Quatro vias diferentes debiossíntese de melatonina com base na presença de intermediários e enzimas correspondentes. **B** -Localizações subcelulares dos intermediários da melatonina do triptofano à melatonina, dependendo da rota biossintética da melatonina. *TDC*, triptofano descarboxilase; *TPH*, triptofano hidroxilase; *T5H*, triptamina 5-hidroxilase; *SNAT*, serotonina N-acetiltransferase; *ASMT*, N-acetilserotoninametiltransferase; *COMT*, ácido cafeico *O*-metiltransferase.



Fonte, Back et al., (2016).

A melatonina desempenha um papel importante na “composição do sangue, dinâmica medular, gênese plaquetária, endotélio dos vasos e na agregação plaquetária, regulação da fórmula leucocitária e síntese de hemoglobina” (Di Bella et al., 2013). Nas ciências médicas apresenta elevado interesse ao mitigar doenças neurodegenerativas como Alzheimer e Parkinson (Wang, 2009).

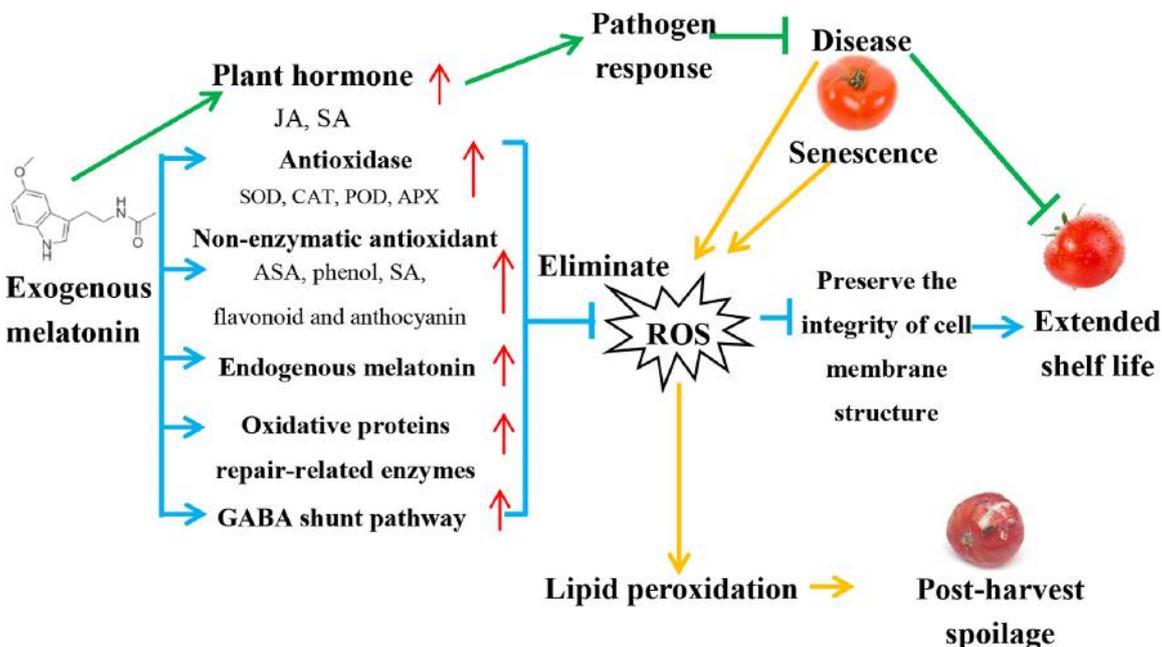
Murch e Simmons (1997), encontraram que nas plantas, as concentrações da melatonina são maiores do que as concentrações medidas no soro de animais. Assim, desde a primeira descoberta da melatonina em plantas “o número de estudos que relatam a detecção em uma variedade de vegetais, cereais, frutos, sementes, e até ervas medicinais aumentaram exponencialmente” (Reiter et al., 2007). Até agora a melatonina foi identificada em variedades de frutos, como cerejas, tomates, romãs, abacaxis, laranjas, kiwis, maçãs e bananas (Feng et al., 2014; Jannatizadeh, 2019; Wang et al., 2020).

As relações entre o conteúdo de melatonina e o estágio de amadurecimento do fruto, e os mecanismos regulados com base no amadurecimento não foram ainda totalmente compreendidos (Feng et al., 2014). Aqui são analisados alguns trabalhos referentes à melatonina nas plantas, fazendo ênfases de seus efeitos aplicados exogenamente.

2.2 Aplicação exógena da melatonina em plantas

Nos últimos 27 anos, foram feitas muitas pesquisas sobre a melatonina em plantas, desde sua biossíntese até as possíveis fronteiras aplicáveis tanto no campo agrônomico quanto biológico. Arnao e Hernández-Ruiz (2020), fizeram um resumo das principais funções encontradas até agora pela comunidade científica sobre o uso da melatonina em plantas (Figura 2); ressaltando que ela reduz a fotorrespiração ao preservar as clorofilas e carotenoides, induz a regulação das trocas iônicas e hídricas através dos ajustes dos potenciais osmóticos, regula diferentes metabolismos de carboidratos, lipídios, compostos nitrogenados e ciclos de nutrientes como enxofre e fósforo, além disso, em condições de estresse é um indutor da biossíntese de flavonoides e antocianinas.

Figura 2. Modelo de mecanismo de preservação pós-colheita mediado por melatonina exógena em frutos e vegetais.



Fonte Xu et al., (2019).

Assim como em animais, a melatonina é uma molécula multifuncional em plantas superiores, em frutos, é observada que exerce funções protetoras contra fatores bióticos e abióticos quando aplicada de forma exógena (Corpas et al., 2022). A melatonina é difundida em diferentes variedades de frutos e sua quantidade exata é influenciada por muitos fatores, incluindo variedades, estágio de maturação, características genéticas, condições de crescimento, estresses ambientais e métodos analíticos (Feng et al., 2014).

Os altos níveis de malondialdeído (MDA) induzidos por alta temperatura e exposição à luz de alta intensidade são positivamente reguladas pela produção de melatonina. Uma função primária da melatonina em frutos de cereja é especulada como um antioxidante para proteger a cereja do estresse oxidativo. A expressão do gene da planta triptofano descarboxilase (TDC) está positivamente relacionada à produção de melatonina na cereja, a qual sugere que o triptofano descarboxilase é uma enzima limitante da síntese de melatonina em plantas (Zhao et al., 2013).

2.3 Antecedentes de melatonina na pós-colheita de frutos e hortaliças

A repressão mediada pela melatonina na biossíntese de etileno desempenha um papel crucial no atraso do amadurecimento pós-colheita dos frutos e na manutenção de seus compostos bioativos. A redução da incidência de podridão, perda de peso, desenvolvimento homogêneo da cor, manutenção da firmeza do fruto e a acidez titulável, diminuição de H_2O_2 e malonaldeído (MDA), a regulação positiva de enzimas antioxidantes incluindo peroxidase (POD), superóxido dismutase (SOD) e catalase (CAT) e o acúmulo de fenólicos totais e flavonoides, são exemplos encontradas do uso exógeno da melatonina em frutos (Hu et al., 2016; Liu et al., 2018; Wang et al., 2020; Onik et al., 2021; Medina-Santamarina et al., 2021).

A combinação dos tratamentos pré e pós-colheita de melatonina exógena em cerejas atrasou o amolecimento dos frutos no período pós-frio. A ação da melatonina envolve uma ativação dependente do frio, da respiração e regulação positiva dos genes do ciclo do ácido tri-carboxílico. A aplicação de melatonina induz o acúmulo de compostos fenólicos, incluindo proantocianidinas e antocianinas, regulando vários genes relacionados a fenilalanina amônia-liase (PAL), 4-cumarato:CoA ligase 1 (4CL), cinamato-4-hidroxilase (C4H) ediidroflavonol-4-redutase (DFR) na colheita e especialmente no período após estresse por frio (Michailidis et al., 2021).

O uso exógeno da molécula aumenta o acúmulo de aminoácidos nas cascas das uvas, fornecendo precursores para o metabolismo secundário. Além disso, a melatonina (MT) endógena e a biossíntese de fenólicos são cada vez mais significativas nas cascas de uva. Assim, a “MT pode ser um agente natural promissor para exercer efeitos benéficos no reforço do acúmulo de fenólicos em uva de mesa pós-colheita”. A expressão transcrita de genes, codificando triptofano descarboxilase, N-acetilserotonina metiltransferase e N-acetiltransferase, são regulados positivamente de acordo com o aumento endógeno de melatonina (Wang et al., 2020).

A produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) pelas plantas pode ser gerada em condições ideais de crescimento, como subproduto de vias metabólicas ou quando submetida a estresses ambientais, assim eles agem como moléculas sinalizadoras em baixas concentrações ou podem causar grandes danos em altas concentrações (Tavanti et al., 2021).

A enzima superóxido dismutase (SOD), é a primeira enzima na linha de defesa contra espécies reativas de oxigênio (ROS) no sistema antioxidante sendo responsável por eliminar O_2^- formando H_2O_2 (Foyer, 2018), para posteriormente converter esse peróxido em água pelas enzimas antioxidantes catalase (CAT) e peroxidase (POD) (Ighodaro & Akinloye, 2018). ROS constitui um problema para as células, assim o uso de melatonina após colheita em mandioca retarda a deterioração fisiológica relacionadas à via de eliminação de ROS, transdução de sinalização de ROS e metabolismo do amido (Hu et al., 2016).

Em flores cortadas de antúrios, a melatonina melhora a tolerância ao resfriamento, fato atribuído à sinalização da concentração de H_2O_2 decorrente da maior atividade da NADPH oxidase durante o armazenamento, o qual é fundamental para

proteger a integridade da membrana pelo menor vazamento de eletrólito. À proteção da integridade da membrana é dada pela maior eliminação de ROS, maior atividade da via fenilpropanoide e maior biossíntese de prolina endógena, em resposta à aplicação de melatonina durante o armazenamento (Aghdam et al., 2019). A MT exógena aumenta a tolerância de frutos a contra o estresse por frio, e esse efeito é atribuído à alta proporção de ácidos graxos insaturados/saturados em frutos (Wang et al., 2020). A MT induz o acúmulo de ácidos graxos insaturados e retarda injúria por frio (Gao et al., 2017; Kong et al., 2020). Assim, as lesões por frio de bananas sob armazenamento em baixa temperatura (Wang et al., 2021) foi significativamente diminuída.

A atribuição de tolerância ao frio em frutos no caso de tomate em resposta à aplicação de melatonina exógena sugere a regulação positiva dos fatores de transcrição SIZAT2/6/12, esses dão origem ao desencadeamento da expressão do gene CBF1. A maior atividade da via da arginina gera maior acúmulo de poliaminas endógenas decorrentes da maior expressão de genes de ornitina descarboxilase (ODC) e arginina descarboxilase (ADC). Além disso, o acúmulo da prolina endógena acontece pela maior expressão do gene pirolina 5-carboxilato sintetase (P5CS) e da ornitina aminotransferase (OAT), acompanhada da menor expressão do gene da prolina desidrogenase (PDH) e maior acúmulo endógeno de óxido nítrico (NO) (Aghdam et al., 2019).

Em mirtilo, a melatonina é promissora em retardar a senescência oxidativa e manter sua qualidade pós-colheita. Seus usos mantêm os teores de sólidos solúveis totais, ácido ascórbico, antocianina e fenol total, reduz o acúmulo de espécies reativas de oxigênio e a peroxidação lipídica da membrana, aumentando significativamente as atividades de enzimas antioxidantes dos frutos de mirtilo. Além disso, aumenta a expressão de genes antioxidantes, incluindo ascorbato peroxidase (APX), glutatona S-transferase (GST) e fenilalanina amônia-liase (PAL) (Shang et al., 2021).

O tratamento de imersão de melatonina aumenta marcadamente a resistência à ferrugem pós-colheita de lichia causada por *Peronophythora litchii* em frutos, essa resistência contra o fungo patogênico pode ser atribuída à ativação de respostas de defesa envolvendo a modulação da via dos fenilpropanóides, do PPP e do metabolismo energético (Zhang et al., 2021). Sabe-se que o nível de expressão de fenilalanina amônia-liase é aumentada como resposta ao uso de melatonina exógena nos frutos (Liu et al., 2018; Wang et al., 2020).

2.4 Importância dos lipídeos em frutos

Os ácidos graxos das plantas são importantes componentes estruturais das membranas, servem como fonte de armazenamento de carbono e energia, e na transdução de muitos sinais celulares. Para a saúde e nutrição humana elas são imprescindíveis já que, esses compostos solúveis em gordura formam complexos com proteínas e são transportados para vários tecidos do corpo, onde são incorporados às membranas celulares, são metabolizados em outros compostos ou servem como fonte de energia (Kamel & Kakuda, 2008)

Os lipídeos nas plantas estão principalmente na forma de triacilgliceróis ou triglicerídeos, nos quais as moléculas de ácidos graxos são unidas por ligações ésteres aos três grupos hidroxilas do glicerol, são normalmente ácidos carboxílicos de cadeia reta com um número par de átomos de carbono (Taiz et al., 2017). Os lipídios são mais reduzidos que os carboidratos e, portanto, possuem maior potencial energético em sua oxidação, elas apresentam caráter hidrofóbico e, portanto, ocupam menos volume do que os carboidratos hidratados em massa (Chapman et al., 2013).

Os frutos são importantes fontes de lipídeos, por exemplo, “os frutos do cerrado do Brasil como araticum e o coquinho azedo são consideradas fontes de ácidos graxos insaturados, sendo adequados para o consumo in natura, sem tratamento térmico drástico. No caso de frutos como o pequi, apresentam elevados teores de gordura saturada na polpa e deve ser consumida com moderação, especialmente pela população com metabolismo lipídico alterado. A presença de ésteres metílicos de ácido caproico nestas polpas parece estar associada à percepção do aroma frutal típico destes frutos do cerrado

(Lopes et al., 2012).

Os compostos voláteis responsáveis pelo aroma dos frutos possuem três grupos precursores, sendo eles: aminoácidos, representados pelos fenilpropanóides e compostos de cadeia ramificada; carboidratos, representados pelos terpenos e furanonas, e ácidos graxos que formam uma grande variedade de voláteis (Pinho et al., 2009; Magalhães, 2017; Felipe & Bicas, 2017). Os compostos voláteis que derivam dos lipídios têm sua biossíntese nas reações de α -oxidação, β -oxidação e pelas lipoxigenases (LOX) (Schwab et al., 2008).

As lipoxigenases (LOXs) têm como principais substratos os ácidos linoleico e linolênico. Os processos oxidativos, derivados da degradação dos ácidos linoleico e linolênico formam ésteres, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos alifáticos de grande importância na produção de compostos voláteis (Rrambla et al., 2014; Rodriguez-Amaya, 2015). A influência da lipoxigenase vegetal (LOX) para frutas e vegetais na produção de aromas é muito importante (Baysal & Demirdöven, 2007).

“Os óleos de frutos são excelentes fontes nutracêuticas e de compostos bioativos. Os óleos de muitas plantas apresentam altos valores nutricionais e medicinais. Os óleos vegetais são usados predominantemente como fonte de alimentos e nutrição, mas muitas aplicações não alimentares, como em cosméticos, e produtos farmacêuticos, lubrificantes, plásticos e combustíveis de base biológica” (Kamel & Kakuda, 2008).

2.5 Melatonina exógena na composição lipídica de frutos

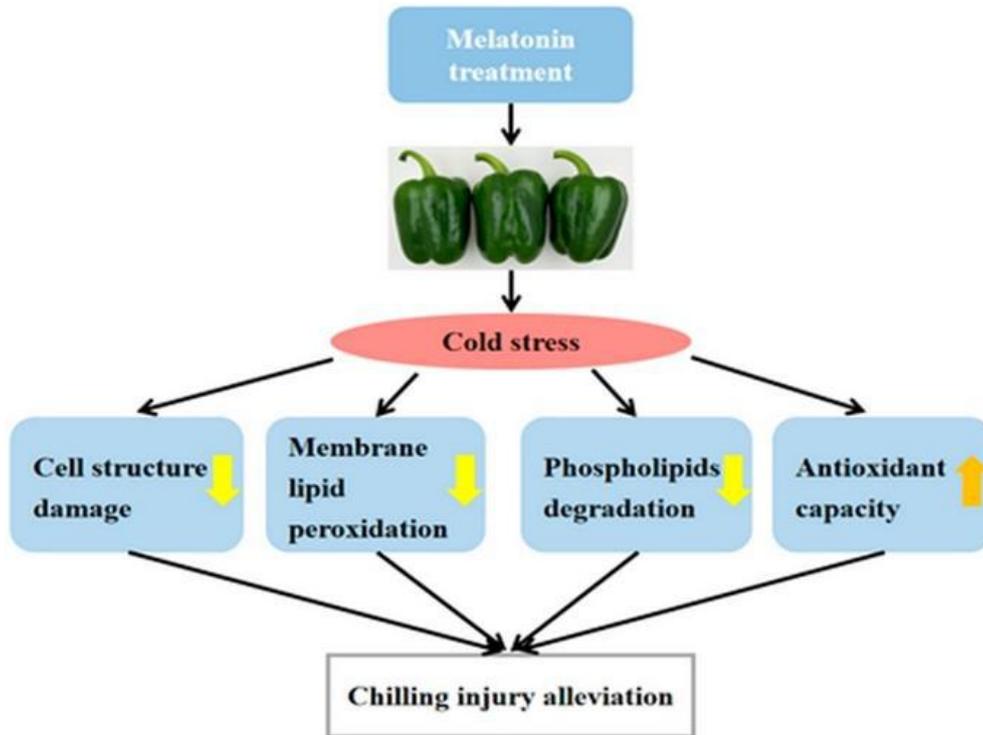
O tratamento com melatonina aumenta o acúmulo de fosfolipídios e o teor de ácidos graxos insaturados na casca de banana, que reduz a degradação das paredes celulares da casca preservando-a por maior período após a colheita. Ao inibir as atividades da fosfolipase D e da lipoxigenase, são retardadas a degradação de fosfolipídios e a peroxidação de ácidos graxos insaturados. Assim, a melatonina é propícia para manter a integridade da membrana celular. “A função da melatonina na regulação da expressão do miR528 e dos genes alvo MaPPO1, MaPPO2 e MaPPO3, é inibir a atividade do polifenol oxidase e estimular as alterações fenólicas” (Wang et al., 2021).

Em romã a manutenção da integridade da membrana é demonstrada pelo menor vazamento de eletrólitos e acúmulo de malonaldeído (MDA) decorrente da maior atividade das enzimas superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT), ascorbato peroxidase (APX) e glutatona redutase (GR) sequestrantes de espécies reativas de oxigênio (ROS), que é responsável por atenuar o acúmulo de H_2O_2 (Jannatizadeh, 2019). O fornecimento de melatonina promove ATP intracelular suficiente devido à maior atividade das enzimas H-ATPase, Ca-ATPase, citocromo c oxidase e succinato desidrogenase (Jannatizadeh et al., 2019). Assim também a melatonina protege as membranas plasmáticas e proteínas celulares durante o estresse por metais pesados como o Cadmio, isto pela regulação de proteínas de choque térmico (HSPs) (Cai et al., 2017).

A preservação da fluidez da membrana demonstrada pela maior relação de ácidos graxos insaturados/saturados (unSFA/SFA) da membrana devido ao maior acúmulo de ácidos linoleico e linolênico coincide com o menor acúmulo de ácidos palmítico, esteárico e oleico com maior expressão dos genes FAD3 e FAD7 acompanhada de menor expressão de enzimas dos genes PLD e LOX. Assim, a aplicação de melatonina exógena é benéfica para aliviar a lesão por frio em frutos de tomate reagendo como um bioestimulador e biomolécula de sinalização (Jannatizadeh et al., 2019).

O escurecimento em frutos de lichia durante o armazenamento foi efetivamente aliviado pelo tratamento com melatonina. O atraso no escurecimento e senescência pela melatonina está envolvido na regulação do metabolismo lipídico e energético da membrana. A alteração da composição dos lipídios da membrana é dada pela inibição do declínio do índice de ácidos graxos insaturados, isso diminui a peroxidação lipídica da membrana e conserva a integridade da membrana (Dong et al., 2021). Assim, com melatonina exógena (Kong et al., 2020), diminui a produção de MDA e os danos nas da membrana (Figura 3). No entanto, o sofisticado mecanismo molecular do antiescurecimento proporcionado pela melatonina em frutos de lichia colhidos precisa de mais estudos (Wang et al., 2020).

Figura 3. A melatonina diminui a lesão por frio em pimentões verdes durante o armazenamento, regulando o metabolismo lipídico da membrana e capacidade antioxidante.



Fonte, Kong et al., (2020).

2.6 Perspectivas futuras do uso da melatonina

Particularmente, para garantir o máximo efeito positivo possível da melatonina sobre propriedades bioativas dos frutos durante o armazenamento é necessário indagar mais sobre os receptores da melatonina e seus genes no que diz respeito às vias da atividade fisiológica. Para melhor compreensão das atividades moleculares, bioquímicas e fisiológicas da melatonina se podem realizar pesquisas futuras comparando diferentes variedades, estágios de maturação, métodos de tratamento, condições de armazenamento, interações com outras moléculas e doses de tratamento (Ze et al., 2021; Onik et al., 2021).

Inquestionavelmente, a aplicação exógena da melatonina tem se mostrado uma poderosa ferramenta biotecnológica, mas ainda, precisa de pesquisas futuras visando os benefícios nutracêuticos que os frutos enriquecidos em melatonina podem trazer para a saúde humana. Assim, é uma nova fronteira a ser explorada para suprir as lacunas de informações em virtude de suas atividades biológicas (Feng et al., 2014; Shi et al., 2016; Corpas et al., 2022).

São necessárias novas pesquisas no âmbito da biosegurança e biodisponibilidade da melatonina em alimentos tratados com um enfoque nutricional, estabelecendo os níveis máximos de segurança, tanto em plantas quanto e em animais. Conhecer os mecanismos de ação da melatonina, não apenas em espécies de plantas modelo, mas também naquelas destinadas a alimentos, pode garantir maior segurança alimentar (Pérez-Llamas et al., 2020; Arnoa & Hernandez-Ruiz, 2021).

3. Conclusões

A molécula da melatonina foi alvo de muitas pesquisas nos últimos anos. Em resumo as observações encontradas durante a revisão, se ratifica que o melhor entendimento das atividades moleculares, bioquímicas e fisiológicas da melatonina ajuda a desenvolver tecnologias de manejo pós-colheita. Assim, conclui-se que:

- O uso exógeno de melatonina reduz a atividade de fosfolipase D e lipoxigenase, no qual a camada lipídica das células dos frutos é preservada por maior período de tempo;

- Os compostos voláteis que derivam dos lipídios são imprescindíveis para as características aromáticas dos frutos, assim a aplicação da melatonina para preservar essas qualidades pode ser uma promissora ferramenta.
- O uso de melatonina é uma ferramenta na indústria pós-colheita de frutos, hortaliças e flores que ajuda a prolongar a vida útil dos produtos em situação de estresse atuando contra as espécies reativas de oxigênio;
- A melatonina exógena sugere a regulação positiva de fatores de transcrição e cascatas de reações enzimáticas relacionadas ao metabolismo secundário como mecanismo homeostático das células vegetais.

Referências

- Aghdam, M. S., Jannatizadeh, A., Nojadeh, M. S., & Ebrahimzadeh, A. (2019). Exogenous melatonin ameliorates chilling injury in cut anthurium flowers during low temperature storage. *Postharvest Biology and Technology*, 148, 184-191.
- Aghdam, M. S., Luo, Z., Jannatizadeh, A., Sheikh-Assadi, M., Sharafi, Y., Farmani, B., & Razavi, F. (2019). Employing exogenous melatonin applying confers chilling tolerance in tomato fruits by upregulating ZAT2/6/12 giving rise to promoting endogenous polyamines, proline, and nitric oxide accumulation by triggering arginine pathway activity. *Food Chemistry*, 275, 549-556.
- Arnao, M. B., & Hernández-Ruiz, J. (2019). Melatonin: a new plant hormone and/or a plant master regulator?. *Trends in Plant Science*, 24(1), 38-48.
- Arnao, M. B., & Hernández-Ruiz, J. (2020). Is phyto-melatonin a new plant hormone?. *Agronomy*, 10(1), 95.
- Arnao, M. B., & Hernández-Ruiz, J. (2021). Melatonin as a plant biostimulant in crops and during post-harvest: a new approach is needed. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101(13), 5297-5304.
- Back, K., Tan, D. X., & Reiter, R. J. (2016). Melatonin biosynthesis in plants: multiple pathways catalyze tryptophan to melatonin in the cytoplasm or chloroplasts. *Journal of Pineal Research*, 61(4), 426-437.
- Baysal, T., & Demirdöven, A. (2007). Lipoxygenase in fruits and vegetables: A review. *Enzyme and microbial technology*, 40(4), 491-496.
- Cai, S. Y., Zhang, Y., Xu, Y. P., Qi, Z. Y., Li, M. Q., Ahammed, G. J., & Zhou, J. (2017). HsfA1a upregulates melatonin biosynthesis to confer cadmium tolerance in tomato plants. *Journal of pineal research*, 62(2), e12387.
- Chapman, K. D., Dyer, J. M., & Mullen, R. T. (2013). Commentary: why don't plant leaves get fat?. *Plant Science*, 207, 128-134.
- Chen, Y., Zhang, Y., Nawaz, G., Zhao, C., Li, Y., Dong, T., & Xu, T. (2020). Exogenous melatonin attenuates post-harvest decay by increasing antioxidant activity in wax apple (*Syzygium samarangense*). *Frontiers in plant science*, 1411.
- Corpas, F. J., Rodríguez-Ruiz, M., Muñoz-Vargas, M. A., González-Gordo, S., Reiter, R. J., & Palma, J. M. (2022). Interactions of melatonin, ROS and NO during fruit ripening: An update and prospective view. *Journal of Experimental Botany*.
- Di Bella, G., Mascia, F., Gualano, L., & Di Bella, L. (2013). Melatonin anticancer effects. *International journal of molecular sciences*, 14(2), 2410-2430.
- Ding, F., Wang, M., Liu, B., & Zhang, S. (2017). Exogenous melatonin mitigates photoinhibition by accelerating non-photochemical quenching in tomato seedlings exposed to moderate light during chilling. *Frontiers in Plant Science*, 8, 244.
- Dong, J., Kebbeh, M., Yan, R., Huan, C., Jiang, T., & Zheng, X. (2021). Melatonin treatment delays ripening in mangoes associated with maintaining the membrane integrity of fruit exocarp during postharvest. *Plant Physiology and Biochemistry*, 169, 22-28.
- El-Mogy, M. M., Ludlow, R. A., Roberts, C., Müller, C. T., & Rogers, H. J. (2019). Postharvest exogenous melatonin treatment of strawberry reduces postharvest spoilage but affects components of the aroma profile. *Journal of Berry Research*, 9(2), 297-307.
- Felipe, L. O., & Bicas, J. L. (2017). Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. *Química Nova na Escola*, 39(2), 120-130.
- Feng, X., Wang, M., Zhao, Y., Han, P., & Dai, Y. (2014). Melatonin from different fruit sources, functional roles, and analytical methods. *Trends in Food Science & Technology*, 37(1), 21-31.
- Foyer, C. H. (2018). Reactive oxygen species, oxidative signaling and the regulation of photosynthesis. *Environmental and experimental botany*, 154, 134-142.
- Gao, H., Lu, Z., Yang, Y., Wang, D., Yang, T., Cao, M., & Cao, W. (2018). Melatonin treatment reduces chilling injury in peach fruit through its regulation of membrane fatty acid contents and phenolic metabolism. *Food Chemistry*, 245, 659-666.
- Hardeland, R., Pandi-Perumal, S. R., & Cardinali, D. P. (2006). Melatonin. *The international journal of biochemistry & cell biology*, 38(3), 313-316.
- Hattori, A., Migitaka, H., Iigo, M., Itoh, M., Yamamoto, K., Ohtani-Kaneko, R., & Reiter, R. J. (1995). Identification of melatonin in plants and its effects on plasma melatonin levels and binding to melatonin receptors in vertebrates. *Biochemistry and molecular biology international*, 35(3), 627-634.
- Hu, W., Kong, H., Guo, Y., Zhang, Y., Ding, Z., Tie, W., & Guo, A. (2016). Comparative physiological and transcriptomic analyses reveal the actions of melatonin in the delay of postharvest physiological deterioration of cassava. *Frontiers in Plant Science*, 7, 736.
- Ighodaro, O. M., & Akinloye, O. A. (2018). First line defence antioxidants-superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT) and glutathione peroxidase (GPX): Their fundamental role in the entire antioxidant defence grid. *Alexandria journal of medicine*, 54(4), 287-293.

- Jannatizadeh, A. (2019). Exogenous melatonin applying confers chilling tolerance in pomegranate fruit during cold storage. *ScientiaHorticulturae*, 246, 544-549.
- Jannatizadeh, A., Aghdam, M. S., Luo, Z., & Razavi, F. (2019). Impact of exogenous melatonin application on chilling injury in tomato fruits during cold storage. *Food and bioprocess technology*, 12(5), 741-750.
- Kamel, B. S., & Kakuda, Y. (2008). Fatty acids in fruits and fruit products. *Fatty Acid in Foods and Their Health Implication*, 263.
- Kobylińska, A., Borek, S., & Posmyk, M. M. (2018). Melatonin redirects carbohydrates metabolism during sugar starvation in plant cells. *Journal of Pineal Research*, 64(4), e12466.
- Kołodziejczyk, I., & Posmyk, M. M. (2016). Melatonin-a new plant biostimulator?. *Journal of Elementology*, 21(4), 1187-1198.
- Kong, X. M., Ge, W. Y., Wei, B. D., Zhou, Q., Zhou, X., Zhao, Y. B., & Ji, S. J. (2020). Melatonin ameliorates chilling injury in green bell peppers during storage by regulating membrane lipid metabolism and antioxidant capacity. *Postharvest Biology and Technology*, 170, 111315.
- Lee, H. Y., Byeon, Y., & Back, K. (2014). Melatonin as a signal molecule triggering defense responses against pathogen attack in Arabidopsis and tobacco. *Journal of Pineal Research*, 57(3), 262-268.
- Liu, C., Zheng, H., Sheng, K., Liu, W., & Zheng, L. (2018). Effects of melatonin treatment on the postharvest quality of strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 139, 47-55.
- Liu, J., Liu, H., Wu, T., Zhai, R., Yang, C., Wang, Z., ... & Xu, L. (2019). Effects of melatonin treatment of postharvest pear fruit on aromatic volatile biosynthesis. *Molecules*, 24(23), 4233.
- Liu, J., Yue, R., Si, M., Wu, M., Cong, L., Zhai, R., & Xu, L. (2019). Effects of exogenous application of melatonin on quality and sugar metabolism in 'Zaosu' pear fruit. *Journal of Plant Growth Regulation*, 38(3), 1161-1169.
- Liu, J., Zhang, R., Sun, Y., Liu, Z., Jin, W., & Sun, Y. (2016). The beneficial effects of exogenous melatonin on tomato fruit properties. *ScientiaHorticulturae*, 207, 14-20.
- Lopes, R. M., Silva, J. P. D., Vieira, R. F., Silva, D. B. D., Gomes, I. D. S., & Agostini-Costa, T. D. S. (2012). Composição de ácidos graxos em polpa de frutas nativas do cerrado. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 34, 635-640.
- Magalhães, H. C. R. (2017). *Influência hormonal de Metil Jasmonato na biossíntese de compostos voláteis associados ao amadurecimento em tomate Grape (Solanumlycopersicum) e pimenta malagueta (Capsicum frutescens)* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Medina-Santamarina, J., Zapata, P. J., Valverde, J. M., Valero, D., Serrano, M., & Guillén, F. (2021). Melatonin treatment of apricot trees leads to maintenance of fruit quality attributes during storage at chilling and non-chilling temperatures. *Agronomy*, 11(5), 917.
- Mercolini, L., Mandrioli, R., & Raggi, M. A. (2012). Content of melatonin and other antioxidants in grape-related foodstuffs: measurement using a MEPS-HPLC-F method. *Journal of pineal research*, 53(1), 21-28.
- Michailidis, M., Tanou, G., Sarrou, E., Karagiannis, E., Ganopoulos, I., Martens, S., & Molassiotis, A. (2021). Pre-and post-harvest melatonin application boosted phenolic compounds accumulation and altered respiratory characters in sweet cherry fruit. *Frontiers in nutrition*, 8, 306.
- Murch, S. J., & Simmons, C. B. (1997). Melatonin in feverfew and other medicinal plants. *The Lancet*, 350(9091), 1598-1599.
- Murch, S. J., Alan, A. R., Cao, J., & Saxena, P. K. (2009). Melatonin and serotonin in flowers and fruits of *Datura metel* L. *Journal of Pineal Research*, 47(3), 277-283.
- Nawaz, M. A., Huang, Y., Bie, Z., Ahmed, W., Reiter, R. J., Niu, M., & Hameed, S. (2016). Melatonin: current status and future perspectives in plant science. *Frontiers in plant science*, 6, 1230.
- Onik, J. C., Wai, S. C., Li, A., Lin, Q., Sun, Q., Wang, Z., & Duan, Y. (2021). Melatonin treatment reduces ethylene production and maintains fruit quality in apple during postharvest storage. *Food Chemistry*, 337, 127753.
- Pérez-Llamas, F., Hernández-Ruiz, J., Cuesta, A., Zamora, S., & Arnao, M. B. (2020). Development of a phytomelatonin-rich extract from cultured plants with excellent biochemical and functional properties as an alternative to synthetic melatonin. *Antioxidants*, 9(2), 158.
- Pinho, P. G., Gonçalves, R. F., Valentão, P., Pereira, D. M., Seabra, R. M., Andrade, P. B., & Sottomayor, M. (2009). Volatile composition of *Catharanthus roseus* (L.) G. Don using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 49(3), 674-685.
- Posmyk, M. M., & Janas, K. M. (2009). Melatonin in plants. *Acta physiologiae plantarum*, 31(1), 1-11.
- Rambla, J. L., Tikunov, Y. M., Monforte, A. J., Bovy, A. G., & Granell, A. (2013). The expanded tomato fruit volatile landscape. *Journal of Experimental Botany*, 65(16), 4613-4623.
- Rodríguez-Amaya, D. B. (2015). *Food carotenoids: chemistry, biology and technology*. John Wiley & Sons.
- Schwab, W., Davidovich-Rikanati, R., & Lewinsohn, E. (2008). Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. *The plant journal*, 54(4), 712-732.
- Shang, F., Liu, R., Wu, W., Han, Y., Fang, X., Chen, H., & Gao, H. (2021). Effects of melatonin on the components, quality and antioxidant activities of blueberry fruits. *LWT*, 147, 111582.

- Shi, H., Chen, K., Wei, Y., & He, C. (2016). Fundamental issues of melatonin-mediated stress signaling in plants. *Frontiers in plant science*, 7, 1124.
- Taiz, L., Zeiger, E., Møller, I. M., & Murphy, A. (2017). *Fisiologia e desenvolvimento vegetal*. Artmed Editora.
- Tan, D. X. (2015). Melatonin and plants. *Journal of Experimental Botany*, 66(3), 625-626.
- Tan, D. X., Hardeland, R., Manchester, L. C., Paredes, S. D., Korkmaz, A., Sainz, R. M., & Reiter, R. J. (2010). The changing biological roles of melatonin during evolution: from an antioxidant to signals of darkness, sexual selection and fitness. *Biological Reviews*, 85(3), 607-623.
- Tavanti, T. R., de Melo, A. A. R., Moreira, L. D. K., Sanchez, D. E. J., dos Santos Silva, R., da Silva, R. M., & Dos Reis, A. R. (2021). Micronutrient fertilization enhances ROS scavenging system for alleviation of abiotic stresses in plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 160, 386-396.
- Wang, L., Luo, Z., Yang, M., Li, D., Qi, M., Xu, Y., & Li, L. I. (2020). Role of exogenous melatonin in table grapes: First evidence on contribution to the phenolics-oriented response. *Food chemistry*, 329, 127155.
- Wang, S. Y., Shi, X. C., Wang, R., Wang, H. L., Liu, F., & Laborda, P. (2020). Melatonin in fruit production and postharvest preservation: A review. *Food chemistry*, 320, 126642.
- Wang, T., Hu, M., Yuan, D., Yun, Z., Gao, Z., Su, Z., & Zhang, Z. (2020). Melatonin alleviates pericarp browning in litchi fruit by regulating membrane lipid and energy metabolisms. *Postharvest Biology and Technology*, 160, 111066.
- Wang, X. (2009). The antiapoptotic activity of melatonin in neurodegenerative diseases. *CNS neuroscience & therapeutics*, 15(4), 345-357.
- Wang, Z., Pu, H., Shan, S., Zhang, P., Li, J., Song, H., & Xu, X. (2021). Melatonin enhanced chilling tolerance and alleviated peel browning of banana fruit under low temperature storage. *Postharvest Biology and Technology*, 179, 111571.
- Xu, T., Chen, Y., & Kang, H. (2019). Melatonin is a potential target for improving post-harvest preservation of fruits and vegetables. *Frontiers in Plant Science*, 1388.
- Ze, Y., Gao, H., Li, T., Yang, B., & Jiang, Y. (2021). Insights into the roles of melatonin in maintaining quality and extending shelf life of postharvest fruits. *Trends in Food Science & Technology*, 109, 569-578.
- Zhang, Z., Wang, T., Liu, G., Hu, M., Yun, Z., Duan, X., & Jiang, G. (2021). Inhibition of downy blight and enhancement of resistance in litchi fruit by postharvest application of melatonin. *Food Chemistry*, 347, 129009.
- Zhao, Y., Tan, D. X., Lei, Q., Chen, H., Wang, L., Li, Q. T., & Kong, J. (2013). Melatonin and its potential biological functions in the fruits of sweet cherry. *Journal of Pineal Research*, 55(1), 79-88.