

# Riscos e Alimentos

---

## Frutos Secos e Secados



*A EFSA e a Agenda de Avaliação de Risco da ASAE*

---

*A segurança alimentar dos frutos secos e secados colocados no mercado, face aos resultados do PNCA da ASAE*

---

*Alergénios dos frutos de casca rija*



## ÍNDICE

Editorial - pág. 2

A EFSA e a Agenda de Avaliação de Risco da ASAE - pág. 3

A segurança alimentar dos frutos secos e secados colocados no mercado, face aos resultados do Plano Nacional de Colheita de Amostras da ASAE - pág. 5

Alergénios dos frutos de casca rijas - pág. 10

Avelã: composição química e efeitos benéficos associados ao seu consumo - pág. 17

Qualidade do pinhão (*Pinus spp.*) comercializado em Portugal - pág. 22

Uma nova era para *Quercus spp.*: sustentabilidade de recursos naturais subvalorizados - pág. 27

Avaliação das propriedades nutricionais e sensoriais de snacks de castanha (*Castanea sativa Mill.*) - pág. 32

Utilização de subprodutos da castanha: um desafio para a indústria - pág. 37

A pera passa de Viseu: nutrição, saúde e segurança alimentar - pág. 44

Vale a pena falar de: Glifosato - pág. 52

## Editorial

**Filipa Melo de Vasconcelos**

Subinspetora-Geral da ASAE



Nesta 11ª edição da *Riscos e Alimentos*, destaca-se o facto da ASAE enquanto Ponto Focal e membro efetivo do Conselho Consultivo da Agência Europeia de Segurança Alimentar (EFSA) estar empenhada em associar-se à estratégia definida pela EFSA até 2020, visando edificar uma verdadeira comunidade de conhecimento e capacidade de avaliação científica nacional alinhada com a Europa, tendo presente as nossas especificidades próprias lusitanas, aproveitando ainda esta oportunidade para a definição da nossa própria **agenda de avaliação de risco**.

Neste sentido, abordamos neste número o *Delphi Study* que envolveu mais de 200 cientistas e especialistas em diversas disciplinas da avaliação de risco e em todas as áreas da segurança alimentar, assim como as suas conclusões que levaram à estabilização da agenda específica de avaliação de risco da EFSA ao identificar **28 temas prioritários**. Destes, 7 são genéricos e transversais e os restantes incidem nas seguintes áreas: avaliação de riscos Químicos (4), na área da Microbiologia (7), de natureza Ambiental (6) e no âmbito Nutricional (4).

Numa perspetiva de *Comunicação de Risco*, apresentamos ainda um tema que tem estado na ordem do dia – O Glifosato, ainda que aqui o façamos numa perspetiva técnico-informativa que visa dotar o leitor dos elementos relevantes e de suporte a uma análise científica mais fundada.

Por último, mas seguramente muito interessante, destacamos a abordagem ao tema central desta edição - **grupo dos frutos secos e secados** - onde publicamos significativos contributos, como sejam, um artigo de fundo sobre os alergénios em frutos de casca rijas como 1 dos 8 grupos de alimentos responsáveis por 90% das reações alérgicas; as propriedades naturais e sensoriais dos snacks de castanha; o estado da arte e as perspetivas futuras dos subprodutos da castanha; os efeitos benéficos associados ao consumo da avelã; a sustentabilidade de recursos naturais subvalorizados como a bolota, dando ainda lastro quer à importância da embalagem para a qualidade sensorial do pinhão comercializado em Portugal, quer às particularidades da *pera passa de Viseu*, enquanto fruto secado tradicional da Beira Alta.

Finalmente, espelhamos o que a ASAE tem feito no âmbito do PNCA - Plano Nacional de Colheita de Amostras neste grupo de alimentos que tanto impacto tem na dieta mediterrânica, uma vez que cada cidadão tem um consumo médio anual de 4kg de frutos secos e de 0,9Kg de frutos secados.

A Todos votos de boas leituras!!

## A EFSA e a Agenda de Avaliação de Risco da ASAE

A EFSA publicou recentemente o relatório final do estudo, “**A identificação das prioridades na segurança alimentar utilizando a técnica de Delphi**”. O estudo, em colaboração com os Estados-membros, teve como objetivo identificar as áreas prioritárias no âmbito da avaliação de risco, tendo sido identificados 28 áreas de interesse que irão contribuir para o desenvolvimento de uma agenda comum na área da avaliação de risco, entre os Estados membros da UE e da EFSA.

O estudo teve a duração de um ano e envolveu mais de 200 especialistas europeus, que foram submetidos a um conjunto de questionários num processo iterativo que permitiu identificar através do método de *Delphi* as áreas maior interesse para desenvolver estudos de avaliação de risco no âmbito da segurança alimentar.

Os resultados, além de identificarem áreas de cariz generalista e transversal a várias áreas específicas, foram agrupados em quatro grandes áreas de estudo e investigação, no âmbito da avaliação de risco – **Química (4), Microbiologia (7), Ambiente (6) e Nutrição (4)**, adiante enunciados.

Na sequência desta publicação e na qualidade de ponto focal da EFSA, a ASAE tem dado a conhecer às entidades científicas nacionais, este documento de referência como orientador de futuros projetos europeus no âmbito da avaliação de risco, do qual se auspícia o surgimento de potenciais parcerias entre entidades científicas europeias.

Na qualidade de autoridade nacional responsável pela avaliação e comunicação dos riscos na cadeia alimentar, a ASAE está a edificar a agenda nacional de Avaliação de Risco para o próximo quinquénio.

Para a agenda de avaliação de Risco a ASAE tem presente as 28 áreas prioritárias identificadas no estudo da EFSA, bem como a informação complementar extraída, entre outros, da

análise de resultados obtidos através quer do Plano Nacional de Colheita de Amostras (PNCA) quer do Plano Nacional de Fiscalização Alimentar (PNFA) - por se tratarem de privilegiadas fontes de referência que espelham de forma fidedigna a realidade nacional quanto aos riscos alimentares a que estão expostos os consumidores Portugueses.

Neste contexto, desde já destacamos a prioridade genérica de harmonização e interoperabilidade das bases de dados que permitam implementar adequados sistemas de vigilância, sendo que no próximo semestre no decorrer do Seminário da Comunidade Científica da Avaliação de Risco na Cadeia Alimentar serão identificadas as 8 potenciais áreas de interesse que vão constar na aludida agenda de Avaliação de Risco para sequência e desenvolvimento de estudos no âmbito da segurança alimentar.

Na sequência das áreas de interesse identificadas, a ASAE através da Divisão de Riscos Alimentares (DRA) e do Laboratório de Segurança Alimentar (LSA), estabelecerá novas parcerias com instituições nacionais de cariz científico e universitário visando o desenvolvimento de estudos de avaliação de risco no âmbito de teses de Mestrado e Doutoramento.

A agenda de avaliação de risco, será assim apresentada às entidades científicas que colaboram com a ASAE, promovendo o aprofundamento do conhecimento científico e estimulando a proximidade entre a ASAE, enquanto Ponto Focal da EFSA e a comunidade Científica Nacional.

No quadro 1 é possível consultar as 28 áreas identificadas no Estudo da EFSA e que serviu de fonte para a estruturação da Agenda de Avaliação da ASAE. O documento pode e deve ainda ser consultado no <http://www.efsa.europa.eu/en/supporting/pub/1007e>.

Quadro 1 - Quadro Resumo das áreas prioritárias identificadas no Estudo da EFSA aplicando o método Delphi

<b>Generic</b>			
1. <i>Methods and systems for identifying emerging food risks (e.g. new food-borne diseases)</i> 2. <i>Development of standard risk-benefit assessment methods (of foods)</i> 3. <i>Common data collection/ surveillance scheme</i> 4. <i>Multiple contaminant impacts on the risk profile of foods</i> 5. <i>Risks/benefits of botanicals/ herbals in food supplements</i> 6. <i>Allergenicity/ food allergens in general (risk assessment and management)</i> 7. <i>Aggregated exposure (via cocktail effects, but including environmental/ food exposure)</i>			
<p style="text-align: center;"><b>Chemical</b></p> <p><b>8. Harmonisation of methods for risk assessment of chemical contaminants.</b></p> <p>9. <i>Cumulative exposure assessment (e.g. for pesticide residues/ PAHs).</i></p> <p><b>10. Infant and baby food.</b></p> <p><b>11. Emerging contaminants.</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>Microbiological</b></p> <p>12. <i>Systems for monitoring and characterising microbes isolated from food, environment and human illness cases.</i></p> <p>13. <i>Improve the use of genetic data (e.g. from whole genome sequencing) for risk assessment of microbiological contaminants.</i></p> <p>14. <i>Antimicrobial/ antibiotic resistance.</i></p> <p><b>15. Microbial food pathogens (in general).</b></p> <p><b>16. Food-borne viruses (in general, e.g. Hepatitis A and Norovirus in fruit and vegetables).</b></p> <p>17. <i>Campylobacter (e.g. in poultry and ready-to-eat foods).</i></p> <p>18. <i>Zoonoses (in general, including bio-hazards, MRSA etc.).</i></p>	<p style="text-align: center;"><b>Environmental</b></p> <p>19. <i>Improving information on the occurrence and spread of harmful organisms.</i></p> <p>20. <i>Ribonucleic acid interference (RNAi) applied to food producing organisms as pesticide, veterinary medicine or newly expressed trait in genetically modified crops.</i></p> <p><b>21. Better understand biological organisms and plant substances used in crop protection (reducing the need for chemicals, e.g. pesticides).</b></p> <p>22. <i>The impact of chemicals on the ecosystem (release of chemicals into the environment).</i></p> <p>23. <i>Presence/detection of environmental contaminants in food (e.g. from agricultural, industrial or household sources).</i></p> <p><b>24. Cocktail effects (health risk assessment of chemical mixtures, e.g. food additives).</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>Nutrition</b></p> <p>25. <i>Indirect effects on human health due to modified agricultural practices (e.g. via reduction of pesticide use, changed content of mycotoxins).</i></p> <p>26. <i>Developing standard biomarkers of intake of and/or exposure to contaminants.</i></p> <p><b>27. Food supplements risk/benefits (in general).</b></p> <p>28. <i>Determination of allergen thresholds (clinical studies), in conjunction with immun-chemical measurements of allergens in foods.</i></p>

## A segurança alimentar dos frutos secos e secados colocados no mercado, face aos resultados do Plano Nacional de Colheita de Amostras da ASAE

**Maria Manuel Mendes<sup>1</sup>, Mafalda T. Costa<sup>1</sup> Afonso Soares dos Santos<sup>2</sup>,**

<sup>1</sup>Autoridade de Segurança Alimentar e Económica, Divisão de Riscos Alimentares

<sup>2</sup> Faculdade de Medicina Veterinária da Universidade Lusófona

### Abstract

*Nuts are those which naturally have a low water content in its composition; such as walnut, pinion, pistachios, peanuts, Brazil chestnuts, among others. On the other hand, dried fruits, as the name implies, result from a process of drying fruit that originally have a high water content. Examples of dried fruits are dried fig, sultanas and dried apricots that originally have high water content, but with artisanal or industrial processes, suffer drying, losing water and increasing the dry content.*

*Naturally high in fiber, fat and/or sugar, these fruits are widely consumed in the cold seasons of the year and are part of the tradition on Christmas and New Year.*

*However, these products, if not carefully handled along the entire chain of production / marketing (drying, storage, and transport) can present a risk to consumer's health if there is mycotoxin fungi species growth. Mycotoxins are extremely harmful substances with toxic actions ranging from general malaise to carcinogenic effects. The most affected organs are the liver and the kidneys, where accumulation of these toxins occurs. Long term storage and transport, moisture exposure and high temperatures are critical factors that favor the contamination of these products with mycotoxins.*

*The aim of this study was to analyze the results of nuts and dried fruits collected under the PNCA and extrapolate the safety levels of this group based on the nonconformities over the last three years.*

### Introdução

Os frutos secos e secados são fundamentais numa alimentação rica e variada, são ricos em proteínas, fibras, gorduras insaturadas e possuem elevados níveis de ácidos gordos essenciais, minerais e vitaminas, principalmente as vitaminas E, A, B1 e B2.

O valor que os consumidores dão aos frutos secos e secados não se cinge simplesmente ao valor nutricional e gastronómico. De facto, estão tão enraizados na cultura Portuguesa, que a sua utilização foi-se tornando também hábito em festividades e com uma carga muitas vezes mística ou supersticiosa. Como em todos os géneros alimentícios, é necessário

salvaguardar a segurança do consumidor, e os frutos secos e secados, pela sua diversidade de natureza e origem, não são exceção.

Para avaliar a segurança dos alimentos e assegurar os interesses dos consumidores, a ASAE elabora um plano de controlo dos géneros alimentícios que se apresentam colocados no mercado retalhista, ou seja, colocados à venda ao consumidor final. Este plano de controlo (Plano Nacional de Colheita de Amostras (PNCA)), é um plano elaborado com base no risco, tendo em conta o risco associado aos géneros alimentícios, a taxa de incumprimento dos anos anteriores e a capacidade da ASAE na deteção do perigo.

### Plano Nacional de Colheita de amostras (PNCA)

Atendendo ao facto do Reg. (CE) n.º 882/2004 de 29 de abril, determinar que a defesa dos interesses dos consumidores seja assegurada através de meios eficazes, o Plano Nacional de Colheita de amostras (PNCA), cuja gestão cabe por inteiro à ASAE, destina-se a verificar/salvaguardar que os géneros alimentícios existentes no mercado não colocam em risco a segurança e saúde humana. O alcance desse objetivo, assenta na análise da conformidade dos géneros alimentícios, face ao que está estipulado nas legislações Comunitária e Nacional, em termos de parâmetros microbiológicos, químicos, físicos e tecnológicos, e também em relação à sua rotulagem, apresentação e publicidade. Os resultados laboratoriais obtidos, para além de permitirem concluir sobre o tipo de análise indicado, proporcionam todo um conjunto de informação e experiência a transportar para o delineamento das atividades de controlo futuras, nomeadamente ao nível das prioridades a estabelecer (aspeto esse que é contemplado na estratégia da ASAE.

### O que são frutos secos e são frutos secados

A água é constituinte fundamental de todos os alimentos. No entanto, no que diz respeito à segurança alimentar e conservação dos mesmos, a água pode ser um problema.

De facto, no que concerne à preservação dos alimentos, os aspetos mais importantes para a preservação dos géneros alimentícios são a temperatura, atividade da água ( $A_w$ ), pH, potencial de redução, conservantes e a competição de microorganismos.[1]

Para a indústria alimentar, mais importante que a quantidade de água presente num alimento, é a atividade que esta exerce. Na verdade, a atividade da água pode estar relacionada com a quantidade mas, em certa medida, é independente. A atividade da água, uma propriedade termodinâmica, é definida pelo equilíbrio da humidade relativa do ar que envolve o sistema à mesma temperatura, isto é, o rácio entre a pressão do vapor de água de um alimento e a pressão do vapor de água destilada da atmosfera em contacto com o alimento. Uma das formas de reduzir o  $A_w$  é através da adição de um soluto. Tradicionalmente, obtém-se esta redução com a adição de açúcar na formulação de doces e compotas ou na salga do bacalhau e presunto.[2]

Os frutos secos são os frutos que, na natureza, aparecem com uma baixa percentagem de água, nos quais se incluem os amendoins e os frutos de casca rija, como a noz, a amêndoa, a castanha e a avelã. Por outro lado, os frutos secados são frutos carnudos que posteriormente, por intervenção do

homem, é-lhes retirada a maioria da água apresentando características organolépticas interessantes e diferentes à sua natureza. Nestes incluem-se por exemplo as tâmaras secas e as passas de uvas.

Estes frutos, quer sejam secos ou secados, por possuírem um baixo  $A_w$ , conservam-se durante mais tempo que uma fruta convencional, no entanto não estão livres de contaminação química e microbiológica. Os alimentos com um reduzido  $A_w$ , são mais resistentes à contaminação da maioria dos microrganismos, no entanto alguns fungos, por necessitarem de uma menor quantidade de água, podem encontrar um substrato ideal para se multiplicarem livre de competição.[3]

De facto, a indústria alimentar conjuga diferentes efeitos conservadores, sendo o ( $A_w$ ) um dos mais importantes, baixando-se para níveis inferiores a 0.8 para aumentar a longevidade dos produtos.[4]

### Frutos Secos e secados, panorama nacional

Olhando para a produção nacional de frutos secos, segundo os dados do INE, produz-se em Portugal cerca de 38.000 toneladas de frutos secos por ano, correspondentes apenas à produção de amêndoa, avelã, castanha e noz. Já em relação aos hábitos de consumo de frutos secos e secados, o Português consome em média 4,1Kg de frutos secos por ano e 0,9Kg de frutos secados por ano.

CONSUMO HUMANO DE FRUTOS <i>PER CAPITA</i> (Kg/Hab.) POR ESPÉCIE FRUTÍCOLA	2009/2010	2010/2011	2011/2012	2012/2013	2013/2014
Frutos frescos	83,0	77,7	77,7	68,7	75,7
Frutos secos	5,6	5,4	4,7	3,8	4,1
Frutos secados	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9
Citrinos	28,3	30,7	28,3	25,0	30,8
Total de frutos	117,8	114,6	115,5	98,3	111,5

Fonte: INE, Balanços de Aprovisionamento, dezembro 2015

### Quais os perigos associados aos frutos secos e frutos secados

De uma forma global, os perigos com maior representatividade no grupo dos frutos secos e frutos secados são as micotoxinas. Estas toxinas são produzidas por fungos e pode-se realçar dois importantes subgrupos: as aflatoxinas e ocratoxinas.

#### Aflatoxinas

As toxinas mais importantes para este grupo de géneros alimentícios são as aflatoxinas, produzidas por três espécies de *Aspergillus*, *A. flavus* e *A. parasiticus* e *A. nominus*. Estas toxinas são um problema global e devem ser encaradas não só como uma toxina “*per se*”, mas também como um carcinogénico. Na verdade, as aflatoxinas são ubiqüitárias e a sua evicção total é difícil. A ingestão destas toxinas, em grandes quantidades num curto espaço de tempo, tem uma série de efeitos tóxicos, começando por efeitos agudos no fígado. Por outro lado, sabe-se que a ingestão de pequenas quantidades, prolongada no tempo, através de géneros alimentícios contaminados, tem efeitos carcinogénicos.[5]

#### Ocratoxinas

As ocratoxinas são produzidas por fungos tais como: *Penicillium Verrucosum*, *Aspergillus ochraceus* e, ocasionalmente, pela espécie *Aspergillus niger*. A ocratoxina A é a principal micotoxina deste grupo e a única com interesse do ponto de vista da segurança alimentar.

Os efeitos do Aw e da temperatura são os principais fatores a ter em conta no controlo do desenvolvimento destes fungos e da consequente formação da Ocratoxina A, o que torna evidente o controlo exigível aos operadores económicos na produção, manipulação, transporte e armazenagem dos géneros alimentícios. Do ponto de vista da segurança alimentar, a IARC, (International Agency for Research on Cancer), classificou a Ocratoxina A como um possível carcinogénico. Além disso, sabe-se que esta toxina tem efeitos nefrotóxicos, hepatotóxicos, teratogénicos, imunotóxicos e ainda é responsável pela Nefropatia Endémica dos Balcãs.[3]

Com o nível atual dos conhecimentos científicos e técnicos, e apesar dos melhoramentos introduzidos nas técnicas de produção e de armazenagem, não é possível impedir completamente o desenvolvimento destes bolores. Consequen-

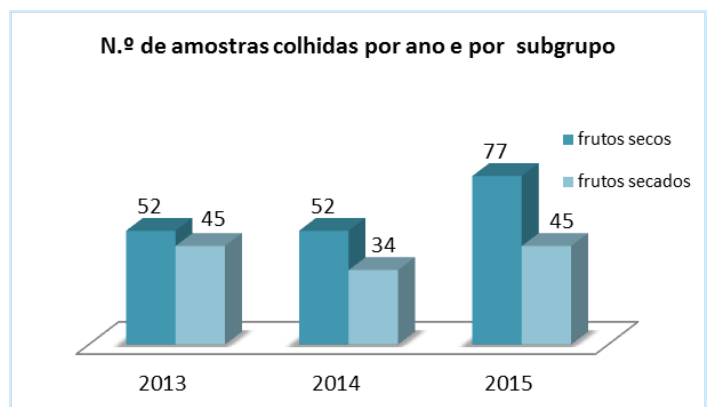
temente, as micotoxinas não podem ser inteiramente eliminadas dos alimentos através de qualquer tratamento térmico e/ou outro tratamento e foram por isso fixados limites tão baixos quanto razoavelmente possíveis (Regulamento (CE) 1881/2006).

### Resultados PNCA entre 2013 e 2015 - Grupo dos frutos secos e secados

No âmbito do Plano de controlo dos géneros alimentícios (PNCA), foram colhidas entre 2013 e 2015, para ensaios laboratoriais, 305 amostras neste grupo de géneros alimentícios, sendo que a repartição das colheitas pelos diversos grupos, em termos de número e de percentagem, encontra-se esquematizada na *tabela 1* e *gráfico 1* seguinte.

**Tabela 1** – Número de amostras colhidas por ano e por subgrupo

	2013	2014	2015	Total
Frutos secos	52	52	77	181
Frutos secados	45	34	45	124
<b>Total</b>	97	86	122	<b>305</b>



**Gráfico 1** - Número e percentagem de amostras colhidas por subgrupo

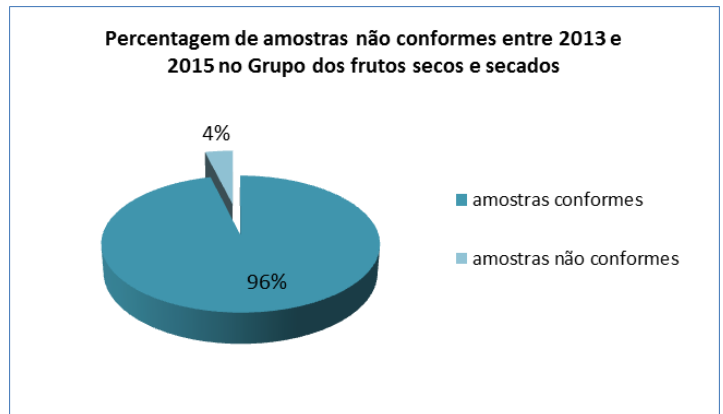
Atendendo às suas características naturais e por isso ao risco associado, nas amostras colhidas neste grupo de géneros alimentícios foi principalmente pesquisada a presença de micotoxinas, nomeadamente de Aflatoxinas e Ocratoxina A. Contudo, em 2013 e na sequência de alertas RASFF, que destacavam a presença de perigos microbiológicos neste grupo de géneros alimentícios, foram colhidas amostras de frutos secos e secados para análises microbiológicas, nomeadamente para pesquisa de *Salmonella* em 25g e contagem de *Listéria monocytogenes* por grama.

Neste contexto, nos anos de 2013 a 2015 foram efetuadas 343 determinações nas 305 amostras colhidas, de acordo com a distribuição indicada na *tabela 2* e *gráfico 2*.

**Tabela 2** - Tipo e número de determinações efetuadas por ano no grupo de frutos secos e secados.

Subgrupo	Determinações	2013	2014	2015
Frutos secos	Aflatoxinas	48	52	76
	Ocratoxina A	0	0	0
	Listéria	3	0	0
	Salmonela	1	0	0
Frutos secados	Aflatoxinas	28	33	45
	Ocratoxina A	7	17	16
	Listéria	5	0	0
	Salmonela	12	0	0
<b>Total</b>		<b>104</b>	<b>102</b>	<b>137</b>

Como apresentado no *gráfico 3*, no total de 305 amostras colhidas neste grupo de géneros alimentícios, 12 amostras apresentaram-se não conformes, o que corresponde a 4% de não conformidades neste grupo.

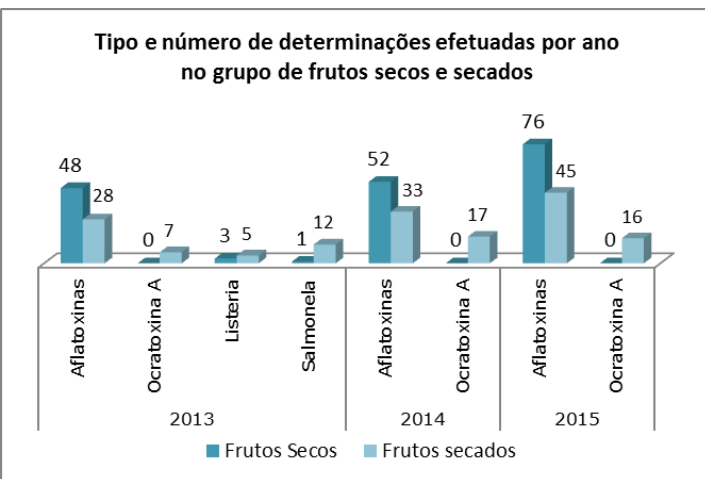


**Gráfico 3** - Percentagem de amostras não conformes entre 2013 e 2015 no Grupo dos frutos secos e secados

Em 2013 foram detetadas duas amostras de figos secados com um teor de Aflatoxinas muito superior ao teor máximo estabelecido no Regulamento CE n.º1881/2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. Foi ainda detetada a presença de *Salmonella* numa amostra de côco ralado. Atendendo a que se trata de um produto muitas vezes utilizado para a decoração de produtos de confeitaria, a sua adição nestes alimentos, quando quentes, poderá potenciar o desenvolvimento desta bactéria, sendo neste caso suscetível de constituir um risco para a saúde, dada a possibilidade da concentração de bactérias aumentar exponencialmente.

Em 2014 foi detetada numa amostra de passa de uva, a presença de Ocratoxina A num teor superior ao legalmente admissível (10µg/Kg) e duas mostras de figo secado com um teor de Aflatoxina superior ao estabelecido legalmente (10 µg/Kg).

Em 2015 foi detetada numa amostra de “sultana preta” a presença de Ocratoxina A com teor superior ao legalmente admissível. Foram ainda detetadas, com teor de Aflatoxina superior ao legalmente fixado, 4 amostras de frutos secos (1 amostra de castanha do maranhão e 3 amostras de pistáchio) e 1 amostra de fruto secado (figo).



**Gráfico 2** - Tipo e número de determinações efetuadas por ano no grupo de frutos secos e secados.



**Tabela 3** - Número de amostras conformes e não conformes por ano no grupo de frutos secos e secados.

	2013		2014		2015	
	Conforme	Não Conforme	Conforme	Não Conforme	Conforme	Não Conforme
<b>Frutos secos</b>	52	0	52	0	73	4
<b>Frutos secados</b>	42	3	31	3	43	2

**Tabela 4** - Número e tipo de amostras conformes e não conformes por ano no grupo de frutos secos e secados

Amostra	Tipo de não Conformidade	Nº de amostras não Conformes
Côco ralado	Salmonella positiva em 25 g	1
Figos secos	Teor de Aflatoxina superior a 10 µg/Kg	5
Castanha do Maranhão	Teor de Aflatoxina superior a 10 µg/Kg	1
Pistáchio torrado	Teor de Aflatoxina superior a 10 µg/Kg	3
Passa de uva	Teor de Ocratoxina A superior a 10 µg/Kg	2
<b>Total Geral</b>		<b>12</b>

As colheitas destes géneros alimentícios devem incidir principalmente nos meses de Outono, porque é usualmente nesta época do ano que se verifica o escoamento dos lotes mais antigos, devido ao facto de ser a época de nova produção de frutos. É por isso, nesta fase, que se verifica um aumento da probabilidade de encontrarmos alguma não conformidade relativamente à presença de micotoxinas.

#### Discussão e perspectivas futuras

Pela repercussão que podem ter a nível da saúde pública, os teores de micotoxinas nos frutos secos e secados, têm sido alvo de regulamentação que reflete uma preocupação crescente pelo seu impacto na alimentação humana. Em termos de perspectivas futuras, o facto de este estudo se basear nos dados obtidos no decurso dos últimos 3 anos, permite concluir da necessidade de se reforçar o controlo dos frutos secos e secados no que concerne à contaminação por micotoxinas. Desta forma a ASAE, como Autoridade de Segurança Alimentar em Portugal, tem, necessariamente, através do PNCA, de fazer um controlo cada vez mais rigoroso deste grupo de géneros alimentícios, aumentando o número de controlos neste grupo. Sabe-se que os teores de micotoxi-

nas nos frutos secos e secados são em grande parte reflexo das práticas agrícolas, do transporte e do armazenamento a que estes são sujeitos, e, portanto, boas práticas ao longo de toda a cadeia são essenciais à manutenção dos teores de micotoxinas dentro dos limites impostos pela legislação Europeia.

#### Referências

- [1] L. Leistner, "Basic aspects of food preservation by hurdle technology," *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 55, no. 1, pp. 181–186, 2000.
- [2] M. S. Rahman, *Handbook of Food Preservation, Second Edition*. CRC Press, 2007.
- [3] M. Miraglia and C. Brera, "Assessment of dietary intake of Ochratoxin A by the population of EU Member States, TASK 3.2.7," *ResearchGate*, Jan. 2002.
- [4] J. Troller, *Water Activity and Food*. Elsevier, 2012.
- [5] Commission of the European Communities and Scientific Committee for Food, *Reports of the Scientific Committee for Food*. European Commission, 1996.

## Alergénios dos frutos de casca rija

**Joana Costa, Caterina Villa, M. Beatriz P. P. Oliveira, Isabel Mafra**

REQIMTE-LAQV/Faculdade de Farmácia Universidade do porto, Porto, Portugal

### Abstract

Tree nuts are considered of great importance for human nutrition, mostly for their nutritional value and health benefits. However, tree nuts pose a concrete health risk for a small, but significant part of the general population, since they are included in one of the eight groups of foods responsible for inducing about 90% of the reported allergic reactions. Tree nut allergens belong to a restricted number of protein families with biological functions, such as seed storage, defence and regulation proteins. Clinical symptoms of tree nut allergies are often moderate to severe or even near fatal for the sensitised/allergic individuals. This review is intended to gather relevant issues concerning tree nut allergy, namely prevalence, clinical thresholds and biochemical characterisation of allergens, as well as their clinical relevance. Other topics regarding management and recent advances on analytical techniques (protein- and DNA-based) are also referred.

### Introdução

Os frutos de casca rija são considerados alimentos muito equilibrados, pelo que ocupam uma posição muito relevante na alimentação humana. Sendo alimentos muito apreciados pelo seu agradável sabor/aroma e pelas suas propriedades benéficas para a saúde, estes frutos são amplamente consumidos pela maioria da população mundial. Por serem positivamente relacionados com hábitos de alimentação saudável, o consumo global de frutos de casca rija praticamente duplicou nos últimos 20 anos [1]. Em Portugal, os frutos de casca rija fazem parte da alimentação mediterrânica, atingindo um consumo médio anual que ronda os 4,15 kg *per capita* [1].

No entanto, a ingestão de frutos de casca rija representa um risco concreto para a saúde de uma pequena, mas significativa parte da população geral, nomeadamente os indivíduos sensibilizados/alérgicos. Para proteger a saúde destes indivíduos, inúmeras medidas legais têm sido adotadas pela maioria dos países/regiões mundiais. Em 1985, a Comissão do *Codex Alimentarius* emitiu, pela primeira vez, a recomendação para a rotulagem obrigatória de alimentos pré-embalados suscetíveis de conterem ingredientes potencialmente alergénicos. Seguindo esta recomendação, os alimentos pertencentes aos frutos de casca rija, amendoins, cereais contendo glúten, soja, peixe, ovos, leite, crustáceos e sulfitos foram definidos como prioritários na rotulagem. Dentro da União Europeia, a primeira lista de alimentos alergénicos

com rotulagem obrigatória foi emitida em 2003 pela Diretiva 2003/89/EC, adicionando sésamo, aipo e mostarda à lista anterior, totalizando 12 grupos. Desde então, a União Europeia aumentou a lista para 14 grupos prioritários (adicionando os moluscos e o tremço), estabelecendo que os ingredientes da lista devem estar realçados no rótulo, independentemente da sua quantidade (Diretiva 2007/68/CE; Regulamento (UE) Nº 1169/2011). Nos frutos de casca rija estão incluídos: amêndoas (*Prunus dulcis*), avelãs (*Corylus avellana*), nozes (*Juglans regia*), castanhas de caju (*Anacardium occidentale*), nozes pécan (*Carya illinoensis*), castanhas do Brasil (*Bertholletia excelsa*), pistáquios (*Pistacia vera*) e nozes de macadâmia ou Queensland (*Macadamia ternifolia*). Sendo estes frutos responsáveis por um elevado número de reações alérgicas, a sua rotulagem é obrigatória na maioria dos países e regiões mundiais [2].

### Alergias Alimentares: considerações gerais

As alergias alimentares definem-se como respostas adversas do sistema imunitário que ocorrem de forma reprodutível em indivíduos sensibilizados/alérgicos, após reexposição a um dado alimento [3]. Em teoria, qualquer alimento é suscetível de induzir respostas imunológicas, mas cerca de 90% das alergias alimentares são normalmente desencadeadas por alimentos pertencentes aos oito grupos: leite, ovos, peixes, crustáceos, soja, amendoim, frutos de casca rija e cereais contendo glúten [3]. Bioquimicamente, os alergénios alimentares são definidos como glicoproteínas solúveis em

água com peso molecular entre 10 a 70 kDa, apresentando elevada resistência ao calor, a pH ácido e à atividade enzimática das proteases. Como consequência, as reações alérgicas podem ocorrer em indivíduos alérgicos quando o alimento é ingerido cru, processado ou mesmo digerido [3-5].

Apesar das alergias alimentares serem tipicamente mediadas pela imunoglobulina E (IgE), estas podem também incluir outras respostas imunológicas, entre elas as reações não mediadas pela IgE (doença celíaca), mistas (mecanismos celulares e associados à IgE) (gastroenterite eosinofílica) ou mediada por células (dermatite de contacto alérgica [3]. Numa reação alérgica mediada pela IgE, os sintomas aparecem até cerca de 2 horas após a ingestão do alimento alergénico e a sua fisiopatologia engloba duas fases: sensibilização e elicitação. A sensibilização alérgica pode ocorrer diretamente através do trato gastrointestinal ou indiretamente, através de exposições respiratórias e/ou cutâneas. A fase de sensibilização envolve a ativação de vários mecanismos do sistema imunitário que levam à produção de IgE. Subsequentemente, a fase da elicitação ocorre após reexposição ao alergénio, quando a IgE se liga ao seu recetor na superfície de mastócitos, levando à libertação de mediadores, tais como leucotrienos, prostaglandinas e histamina que são responsáveis pelos sintomas clássicos de alergia (urticária, rinite, angioedema, anafilaxia) [5].

Recentemente, diferentes agentes internos e ambientais têm sido apontados como fatores de risco no desenvolvimento de alergias alimentares. Aspectos genéticos (associações familiares e de genes específicos), associação com doenças atópicas (dermatite atópica) e condições pré-existentes (asma), género (masculino/feminino), tempo e via de exposição ao alérgeno (exposição tópica *versus* respiratória), componentes da dieta (redução do consumo de ácidos gordos polinsaturados e de vitamina D) e as diferenças geográficas nos hábitos alimentares têm sido apontados como fatores de risco favoráveis para o desenvolvimento de alergia alimentar. A gravidade de uma reação alérgica é altamente dependente, não só da fisiologia do indivíduo, mas também da quantidade de alimentos ingeridos, do tipo de processamento a que o alimento foi submetido e das possíveis interações com outros componentes. Adicionalmente, aspetos como a velocidade de absorção de alimentos, ingestão de alimentos perto de exercício físico intenso e a idade do paciente podem aumentar a gravidade/intensidade de uma resposta alérgica [4,5].

### Dados epidemiológicos e doses mínimas de elicitação da resposta imunitária

Nos últimos anos, as alergias alimentares têm sido encaradas como um grave problema de saúde pública, cuja prevalência parece estar a aumentar, não só nos países desenvolvidos, mas também nas economias emergentes. Dados recentes parecem indicar que cerca de 2-10% da população mundial seja afetada por algum tipo de alergia alimentar, atingindo 3-4% dos adultos e 5-6% de crianças/adolescentes (8% em crianças menores de 3 anos). Os dados relativos à prevalência de alergias a frutos de casca rija são ainda escassos e apenas restritos a alguns frutos. De entre os elementos deste grupo, o fruto mais estudado é a avelã, sendo considerado um modelo de alergia alimentar [6].

Segundo um estudo envolvendo onze países da União Europeia, os Estados Unidos da América e a Austrália, a estimativa de indivíduos alérgicos à avelã ronda os 7,2%, baixando para 3,1% quando excluídos os pacientes reativos ao pólen. A alergia a este fruto está fortemente associada com a polinose, estimando-se que o pólen das aveleiras (ou de outras árvores filogeneticamente próximas) possa agir como agente de sensibilização primário para o desenvolvimento da alergia à avelã como fruto. A via de sensibilização parece ser dependente das regiões geográficas, visto que as populações no Norte da Europa desenvolvem alergia à avelã por via inalatória (forma indireta), enquanto as populações da zona do Mediterrâneo parecem ser sensibilizadas diretamente através da ingestão deste fruto. No mesmo estudo, a alergia à noz apresenta uma prevalência global de 2,2%, sendo a França, a Alemanha e a Itália, os países com maior incidência de alergia a este fruto. Apesar de não haver dados globais sobre a prevalência de outros frutos de casca rija, as alergias à amêndoa, à castanha de caju e ao pistáchio têm sido consideradas de elevada relevância em consequência do número crescente de respostas adversas graves (reações anafiláticas) a estes frutos [6].

Apesar da gravidade, da prevalência e do impacto que as alergias alimentares têm na vida diária dos indivíduos alérgicos, ainda não há cura para estas condições. A terapia destes pacientes passa pela total evicção do(s) alimento(s) alergénico(s) ou pela administração terapêutica de anti-histamínicos, corticosteroides, broncodilatadores e/ou epinefrina, no caso de uma exposição acidental ao alergénio. A intensidade de uma resposta alérgica está dependente de

vários fatores, sendo a quantidade de alérgeno ingerido um dos fatores determinantes. Neste sentido, o conhecimento da dose mínima que pode provocar uma reação alérgica é de grande interesse, tanto a nível individual como populacional. Com base em alguns estudos clínicos usando testes de provocação oral, quantidades tão pequenas quanto 1 ou 2 mg de proteína de avelã ou de castanha de caju, respectivamente, foram definidas como suficientes de induzir respostas imunológicas adversas com sintomas observáveis em pacientes alérgicos a estes frutos. Presentemente, a quantidade de 0,1 mg de proteína foi recomendada como dose mínima de referência para todos os frutos de casca rija [7].

### Caracterização molecular e relevância clínica dos alérgenos de frutos de casca rija

As proteínas que induzem respostas imunitárias adversas estão restritas a um pequeno grupo de famílias de proteínas. Na Tabela 1 estão representados todos os alérgenos identificados e caracterizados nos frutos de casca rija, os quais estão incluídos na lista oficial de alérgenos segundo a Organização Mundial de Saúde e União Internacional das Sociedades de imunologia (WHO/IUIS-World Health Organization/International Union of Immunological Societies) *Allergen Nomenclature Sub-Committee*.

**Tabela 1.** Classificação das proteínas, função bioquímica e relevância clínica dos alérgenos identificados e classificados nos frutos de casca rija.

Fruto	Classes de proteínas	Função bioquímica	Relevância clínica	Alérgenos
<b>Amêndoa (<i>Prunus dulcis</i>)</b>				
	PR-10	Defesa	Reações leves e relacionadas com síndrome de alergia oral (OAS). Reações graves em doentes com polinose. Reatividade cruzada com Bet v 1 e outros PR-10.	Pru du 1
	PR-5	Defesa	Reconhecido como potente alérgeno. Reações potencialmente semelhantes às registadas para PR-10.	Pru du 2
	2S Albuminas	Reserva	Sem dados disponíveis.	Pru du 2S albumin
	nsLTP (ou PR-14)	Transporte	Reações severas e sistémicas. Reatividade cruzada entre frutas da família Rosaceae.	Pru du 3
	Profilinas	Estrutural	Reações leves e limitadas à cavidade oral (OAS).	Pru du 4
	Ribossomal 60s	Regulação	Sem dados disponíveis.	Pru du 5
	Leguminas	Reserva	Reações severas e sistémicas.	Pru du 6
	Vicilinas	Reserva	Sem dados disponíveis.	Pru du $\gamma$ -conglutin
<b>Avelã (<i>Corylus avellana</i>)</b>				
	PR-10	Defesa	Reações leves na maior parte relacionadas com OAS (alérgeno <i>major</i> ).	Cor a 1
	Profilinas	Estrutural	Reações leves na maior parte relacionadas com OAS (alérgeno <i>minor</i> ).	Cor a 2
	Isoflavona reductase	Defesa	Sem dados disponíveis (sugerida a classificação de alérgeno <i>minor</i> ).	Cor a 6
	nsLTP (ou PR-14)	Transporte/Defesa	Reações severas e sistémicas (alérgeno <i>major</i> ).	Cor a 8
	Leguminas	Reserva	Reações severas e sistémicas (alérgeno <i>major</i> ).	Cor a 9
	Heat shock protein 70	Estrutural	Sem dados disponíveis.	Cor a 10
	Vicilinas	Reserva	Reações severas e sistémicas (alérgeno <i>major</i> mas classificação necessita revisão).	Cor a 11
	Oleosinas	Estrutural/Reserva/Regulação	Sem dados disponíveis (sugerida a classificação de alérgeno <i>major</i> ).	Cor a 12
	Oleosinas	Estrutural/Reserva/Regulação	Sem dados disponíveis (sugerida a classificação de alérgeno <i>major</i> ).	Cor a 13
	2S Albuminas	Reserva	Reações moderadas a severas (alérgeno <i>minor</i> ).	Cor a 14
	PR-5	Defesa	Sem dados disponíveis (sugerida a classificação de alérgeno <i>minor</i> ).	Cor a TLP

**Tabela 1.** (continuação) Classificação das proteínas, função bioquímica e relevância clínica dos alérgenos identificados e classificados nos frutos de casca rija.

<b>Caju (<i>Anacardium occidentale</i>)</b>				
	Vicilina	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Ana o 1
	Legumina	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Ana o 2
	2S Albuminas	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Ana o 3
<b>Pistáchio (<i>Pistacia vera</i>)</b>				
	2S Albuminas	Reserva	Reações moderadas a severas.	Pis v 1
	Leguminas	Reserva	Reações moderadas a severas.	Pis v 2
	Vicilinas	Reserva	Reações leves a moderadas. Reatividade cruzada com Ana o 1.	Pis v 3
	Manganésio superóxido dismutase	Defesa	Sem dados disponíveis (sugerida a classificação de alérgénio <i>major</i> ).	Pis v 4
	Leguminas	Reserva	Sem dados disponíveis (sugerida a classificação de alérgénio <i>minor</i> ).	Pis v 5
<b>Noz do Brasil (<i>Bertholletia excelsa</i>)</b>				
	2S Albuminas	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Ber e 1
	Leguminas	Reserva	Sem dados disponíveis.	Ber e 2
<b>Noz Pécan (<i>Carya illinoensis</i>)</b>				
	2S Albuminas	Reserva	Reações leves a moderadas. Reatividade cruzada com Jug r 1 e Ana o 3 (alergénio <i>major</i> ).	Car i 1
	Vicilinas	Reserva	Reações leves a moderadas (alergénio <i>major</i> ).	Car i 2
	Leguminas	Reserva	Sem dados disponíveis (alergénio <i>major</i> ).	Car i 4
<b>Noz (<i>Juglans nigra</i>)</b>				
	2S Albuminas	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Jug n 1
	Vicilinas	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Jug n 2
<b>Noz (<i>Juglans regia</i>)</b>				
	2S Albuminas	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Jug r 1
	Vicilinas	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Jug r 2
	nsLTP (ou PR-14)	Transporte/Defesa	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Jug r 3
	Leguminas	Reserva	Reações severas e sistêmicas (alergénio <i>major</i> ).	Jug r 4
	Profilinas	Estrutural	Sem dados disponíveis.	Jug r 5

### **Superfamília Cupin**

As proteínas alergênicas dos frutos de casca rija pertencem na sua maioria a dois grandes superfamílias de proteínas, nomeadamente *Cupin* e *Prolamina*. A superfamília *Cupin* apresenta uma ampla diversidade de proteínas, que podem ser encontradas desde bactérias a eucariotas, incluindo plantas e animais. Os membros desta superfamília têm em comum duas sequências consenso conservadas e um ou dois domínio(s) com estrutura beta em forma de barril da qual deriva a sua designação “*cupin*”. Contendo dois domínios em forma de barril, as globulinas representam os principais componentes da dieta humana. Nos frutos de casca rija e na maioria dos legumes, as globulinas representam cerca de 50% das proteínas totais das sementes que contêm os recursos necessários para a germinação das plantas. Dependendo do seu coeficiente de sedimentação, as globulinas são classificadas como 11S ou 7S, sendo vicilinas ou leguminas, respetivamente [8-10].

As vicilinas são proteínas triméricas com tamanho molecular de 150-180 kDa (compostas por 3 subunidades com 40-80 kDa) e possuem de casca rija, as vicilinas são consideradas proteínas de reserva importantes, desempenhando funções biológicas de regulação/estrutura (doador de azoto durante a germinação de sementes) e de defesa (atividade antifúngica). Até agora, várias vicilinas foram identificadas como alergénios em quase todos os frutos de casca rija, nomeadamente na um ou dois locais de glicosilação localizados no C-terminal. Em leguminosas e frutos amêndoa (Pru du  $\gamma$ -conglutin), na avelã (Cor a 11), na noz (Jug r 2 e Jug n 2), na castanha de caju (Ana o 1), no pistáchio (Pis v 3) e na noz pecán (Car i 2) (Tabela 1). As leguminas correspondem a outra classe de proteínas funcionais com estrutura multimérica, existindo como uma mistura de trímeros e hexâmeros de 50-60 kDa ligados por interações não covalentes. Contrariamente às vicilinas, as leguminas são proteínas não glicosiladas, sendo a sua principal função biológica como proteínas de reserva em frutos de casca rija. Várias leguminas foram caracterizadas como alergénios na amêndoa (Pru du 6), na avelã (Cor a 9), na noz (Jug r 4), na castanha de caju (Ana o 2), no pistáchio (Pis v 2 e Pis v 5), na noz do Brasil (Ber e 2) e na noz pecán (Car i 4). As vicilinas e as leguminas são proteínas termoestáveis, sofrendo apenas desnaturação parcial a temperaturas superiores a 70°C e 94°C, respetivamente. Em geral, as leguminas retornam às conformações nativas após abaixamento da temperatura, enquanto as vicilinas podem

sofrer modificações covalentes, originando novas estruturas durante o processamento dos alimentos. Devido a estas propriedades, estas proteínas podem funcionar como agentes de sensibilização primários via trato gastrointestinal, sendo classificadas como alergénios de classe I. As vicilinas e as leguminas são alergénios de elevada relevância clínica, induzindo sintomas moderados a sérios, ou mesmo potencialmente fatais por estarem na origem de reações alérgicas severas e sistémicas como anafilaxia [8-10].

### **Superfamília Prolamina**

Esta superfamília engloba diferentes famílias de proteínas com funções biológicas distintas. As proteínas desta superfamília são solúveis em soluções aquosas com baixa concentração iónica e possuem uma estrutura primária com elevado teor em resíduos de prolina e glutamina (origem da designação prolamina). Nesta superfamília estão incluídas as 2S albuminas, as proteínas transportadoras de lípidos não específicas (nsLTP) e os inibidores da alfa-amilase/tripsina presentes nos cereais.

As 2S albuminas são proteínas de baixo peso molecular (12-15 kDa) e ricas em pontes dissulfureto (8 resíduos de cisteína) que asseguram a estabilidade da estrutura tridimensional. Têm como principal função biológica o armazenamento de proteínas de reserva, mas também desempenham funções de defesa (atividade antifúngica). Nos frutos de casca rija, várias 2S albuminas foram identificadas e caracterizadas como alergénios, nomeadamente na amêndoa (Pru du 2S albumin), na avelã (Cor a 14), na noz (Jug r 1 e Jug n 1), na castanha de caju (Ana o 3), no pistáchio (Pis v 1 e Pis v 5), na noz do Brasil (Ber e 1) e na noz pecán (Car i 1).

As nsLTP são definidas bioquimicamente como proteínas monoméricas de pequeno tamanho molecular (7-9 kDa) e com sequências primárias ricas em resíduos de cisteína que contribuem para o carácter hidrofóbico da região central da estrutura tridimensional. As principais funções biológicas das nsLTP estão relacionadas com o transporte de diferentes classes de lípidos (ácidos gordos, fosfolípidos, glicolípidos e esteróis) através de membranas celulares. No entanto, também lhe são atribuídas outras funções como defesa da planta (atividades antifúngica e antibacteriana) ou potencial envolvimento no crescimento e desenvolvimento da planta (embriogénese, germinação). As nsLTP são também designadas pela família das proteínas PR-14 (*pathogenesis-related*) e estão amplamente distribuídas na natureza, sendo classifi-

cados como importantes panalergénios. Algumas nsLTP foram também identificadas em frutos de casca rija como alergénios importantes, particularmente na amêndoa (Pru du 3), na avelã (Cor a 8) e na noz (Jug r 3).

Tanto as 2S albuminas como as nsLTP são extraordinariamente resistentes a elevadas temperaturas (>90°C), a pH extremos e à atividade enzimática. Tal como as globulinas, as 2S albuminas e as nsLTP são classificadas como alergénios de classe I suscetíveis de agirem como agentes de sensibilização primários através do sistema gastrointestinal. Clinicamente são alergénios com elevada relevância, uma vez que são responsáveis por induzir reações alérgicas severas e sistémicas, podendo ser potencialmente fatais [8-10].

#### ***Profilinas e Proteínas PR (pathogenesis-related)***

As profilinas são uma família de proteínas citosólicas de baixo peso molecular (12-15 kDa) que se ligam à actina, sendo comuns a todas as células eucarióticas. As profilinas intervem ativamente em processos associados com a motilidade celular (regulação da polimerização de filamentos de actina). Como componentes de muitos processos celulares essenciais, estas proteínas estão amplamente espalhadas pela natureza. Tal como as proteínas nsLTP, as profilinas são também consideradas como panalergénios importantes. Por exibirem elevada homologia entre si, estas moléculas são responsáveis por muitos dos fenómenos de reatividade cruzada entre alergénios aéreos e alimentares. Nos frutos de casca rija existem algumas profilinas classificadas como alergénios na amêndoa (Pru du 4), na avelã (Cor a 2) e na noz (Jug r 5) (Tabela 1).

As proteínas PR compreendem um conjunto de várias famílias não relacionadas que são expressas em resposta a agentes externos, tais como fatores abióticos, patogénios ou antibióticos. São moléculas de baixo peso molecular com estabilidade a pH baixo e relativa resistência à proteólise, o que as torna boas candidatas para induzir respostas imunológicas adversas em indivíduos sensibilizados. As proteínas PR-10 são o exemplo mais comum de proteínas alergénicas, sendo vulgarmente conhecidas como as proteínas homólogas à Bet v 1. Estas proteínas são muito abundantes nos tecidos reprodutores, estando presentes no pólen, frutos e sementes. As proteínas PR-5, também conhecidas por taumatinas ou proteínas homólogas da Bet v 2, são outro grupo de moléculas com funções biológicas de defesa nas plantas (atividade antifúngica). Nos frutos de casca rija, proteínas PR

-10 e PR-5 foram identificadas e caracterizadas na amêndoa (Pru du 1 e Pru du 2, respetivamente) e na avelã (Cor a 1 e Cor a TLP, respetivamente) (Tabela 1).

As profilinas, as PR-10 e as PR-5 são normalmente classificados como alergénios de classe II, pois a via de sensibilização a estas proteínas é indireta, resultando da exposição cutânea ou respiratória através do pólen.

As reações alérgicas decorrentes da imunoreatividade das profilinas são normalmente consideradas leves a moderadas, frequentemente restritas à cavidade oral (síndrome de alergia oral - OAS). No entanto, existem vários casos clínicos reportando respostas imunológicas graves em pacientes com condições preexistentes, tais como asma, pelo que as reações alérgicas às profilinas devem ser criteriosamente avaliadas durante o seu diagnóstico. Tal como no caso das profilinas, os sintomas associados à imunoreatividade das proteínas PR-10 ou PR-5 são comumente classificados como leves a moderados e restritos à cavidade oral [8-10].

#### **Gestão de alimentos alergénicos**

A gestão das alergias alimentares tem sido encarada como uma tarefa multidisciplinar, envolvendo diferentes intervenientes tais como as autoridades reguladoras, a indústria alimentar, os prestadores de cuidados (médicos, cuidadores) e os consumidores sensibilizados/alérgicos. Atuando a nível populacional, as autoridades reguladoras visam a proteção da saúde pública, enquanto a indústria alimentar é responsável pelo fornecimento de alimentos seguros para todos os consumidores (cumprindo a legislação vigente). A nível individual, a responsabilidade final recai sobre os pacientes alérgicos, que devem evitar criteriosamente qualquer possível contacto/ingestão com o alimento alergénico [7]. No entanto, estes indivíduos ainda estão em risco de sofrerem reações alérgicas em consequência da exposição acidental a alergénios ocultos devido a rotulagem inadequada ou a contaminações cruzadas durante o processamento de alimentos (linhas de produção partilhadas) [8-10]. A informação correta e clara da rotulagem representa uma das medidas mais importantes para garantir a segurança do consumidor alérgico, pelo que o desenvolvimento de metodologias analíticas adequadas ao controlo dos alimentos é indispensável para a gestão industrial de alimentos alergénicos.

Atualmente existe um amplo espectro de métodos analíticos para a deteção e quantificação de diferentes alimentos aler-

gênicos, tendo como analito-alvo as proteínas ou o ADN. No caso dos frutos de casca rija, diversas metodologias têm sido propostas com base em ensaios imunológicos (ELISA), na PCR (reação em cadeia da polimerase) em tempo real e nas mais recentes tecnologias de ponta (tais como espectrometria de massa e biossensores) [8-10]. No entanto, a falta de materiais de referência e de métodos oficiais para a sua detecção/quantificação representam as grandes falhas na gestão dos alergénios alimentares. Dada a ampla diversidade dos alimentos alergénicos, a escolha dos métodos analíticos deverá ser baseada em critérios específicos, tais como tipo de molécula alvo (proteínas ou ADN), ocorrência de fenómenos de reatividade cruzada, base de detecção (química, biológica), custos de equipamentos e por análise, a necessidade de conhecimento especializado e a possibilidade de detecção simultânea de múltiplos alergénios [8-10].

### Considerações Finais

Os frutos de casca rija são uma parte integrante da dieta alimentar diária em muitos países. Classificados como um dos oito grupos de alimentos responsáveis por mais de 90% das reações alérgicas, os frutos de casca rija têm sido considerados como alimentos alergénicos importantes, não só nos países desenvolvidos, mas também nas economias emergentes. Os alergénios de frutos de casca rija pertencem a um número restrito de famílias de proteínas com funções biológicas de reserva, defesa, regulação e transporte. Em consumidores sensibilizados/alérgicos, a ingestão destes frutos pode desencadear respostas imunológicas graves e sistémicas, necessitando frequentemente de tratamento hospitalar e tendo muitas vezes consequências fatais.

Atualmente, a alergia alimentar parece estar a crescer em prevalência, particularmente na Europa e EUA. Por não existir cura para alergia aos frutos de casca rija ou a qualquer outro alimento, os indivíduos alérgicos têm de eliminar da sua dieta estes alergénios e todos os alimentos com potencial reatividade cruzada. Nesse sentido, a gestão de alimentos alergénicos depende de vários intervenientes, tanto a nível individual como populacional, nomeadamente no controlo da rotulagem. Dada a importância do tópico das alergias aos frutos de casca rija, novos avanços analíticos serão esperados num futuro próximo.

### Agradecimentos

Este trabalho teve o apoio da FCT/MEC através de fundos nacionais e cofinanciamento pelo FEDER pelo acordo de parceria PT2020 com projeto UID/QUI/50006/2013 – PO-CI/01/0145/FEDER/007265. Joana Costa e Caterina Villa agradecem à FCT as bolsas SFRH/BPD/102404/2014 e PD/BD/114576/2016, respetivamente, financiadas pelo POPH-QREN (subsidiado pelo FSE e MCTES).

### Referências

- [1] FAOSTAT. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/> (Acedido em Maio 2016)
- [2] Taylor, S. L., & Baumert, J. L. (2015). Worldwide food allergy labeling and detection of allergens in processed foods. *Chemical Immunology and Allergy*, 101:227-234.
- [3] Boyce, J. A., et al. (2010). Guidelines for the Diagnosis and Management of Food Allergy in the United States: Report of the NIAID-Sponsored Expert Panel. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 126:S1-S58.
- [4] Sicherer, S. H., & Sampson, H. A. (2014). Food allergy: Epidemiology, pathogenesis, diagnosis, and treatment. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 133:291-307.e295.
- [5] Sicherer, S. H. (2011). Food Allergy. *Mount Sinai Journal of Medicine*, 78: 683-696.
- [6] Burney, P., et al. (2010). Prevalence and distribution of sensitization to foods in the European Community respiratory health survey: a EuroPrevall analysis. *Allergy*, 65:1182-1188.
- [7] Crevel, R. W. R., et al. (2014). Translating reference doses into allergen management practice: Challenges for stakeholders. *Food and Chemical Toxicology*, 67:277-287.
- [8] Costa, J., Carrapatoso, I., Oliveira, M. B. P. P., & Mafra, I. (2014). Walnut allergens: Molecular characterization, detection and clinical relevance. *Clinical and Experimental Allergy*, 44: 319-341.
- [9] Costa, J., Mafra, I., Carrapatoso, I., & Oliveira, M. B. P. P. (2015). Hazelnut allergens: molecular characterisation, detection and clinical relevance. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, (doi: 10.1080/10408398.2013.826173).
- [10] Costa, J., Mafra, I., Carrapatoso, I., & Oliveira, M. B. P. P. (2012). Almond allergens: molecular characterization, detection, and clinical relevance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60:1337-1349.



## Avelã: composição química e efeitos benéficos associados ao seu consumo

Joana S. Amaral<sup>1,2</sup>, M. Beatriz P. P. Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>REQUIMTE-LAQV, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313 Porto, Portugal <sup>2</sup>ESTIG, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Sta. Apolónia, 5300-257 Bragança, Portugal (E-mail: jamaral@ipb.pt)

### Abstract

Among the different nuts grown worldwide, hazelnut (*Corylus avellana* L.) is considered one of the most popular and consumed. Hazelnut is mainly used by the food industry in chocolates, cakes and desserts, with only a small part of the world's production being consumed as table hazelnut. Hazelnut is considered to be a highly nutritious food, providing macronutrients (fat, protein and carbohydrates), micronutrients (vitamins and minerals) and several bioactive phytochemicals, including phenolic acids, flavonoids, tannins and phytosterols, among others. Despite presenting a high content in fat, hazelnut lipids mainly include monounsaturated fatty acids (MUFA), which have been associated with beneficial health effects, particularly regarding the cardiovascular system. Moreover, different interesting properties, such as antioxidant, anti-inflammatory, anti-proliferative and hypocholesterolemic activities have been ascribed to several micronutrients and phytochemicals present in hazelnuts. To date, some studies have shown that the consumption of hazelnuts can have a beneficial effect on health, namely by reducing the risk of cardiovascular diseases. Therefore, its inclusion has been recommended as part of a healthy-diet.

### Introdução

A dieta Mediterrânica caracteriza-se, entre outros aspetos, pelo consumo abundante de alimentos vegetais, preferencialmente frescos ou minimamente processados entre os quais se destacam a fruta, legumes, cereais e frutos secos [1]. De entre os diversos frutos secos cultivados, a avelã (*Corylus avellana* L.) é um dos mais populares e consumidos a nível mundial. A avelã, membro da família das Betulaceas, é uma das espécies mais antigas do reino vegetal, sendo cultivada, principalmente, na região do mar Negro, na Turquia, em diversos países do sul da Europa (Itália, Espanha França, Portugal e Grécia) e nos Estados Unidos da América, mas também na China e médio Oriente [2]. Atualmente, a Turquia é o maior produtor mundial, seguida da Itália, com produções estimadas, em 2013, em aproximadamente 64% e 11% do total mundial, respetivamente [2]. De uma forma geral, a grande maioria da produção mundial de avelã destina-se à utilização na indústria agroalimentar, sendo uma parte substancial absorvida pela indústria de chocolates, e também na confeção de bolos, gelados e outras sobremesas, aos quais confere textura, sabor e aroma. Apenas uma pequena parte da produção mundial, estimada em cerca de 10%, se destina ao consumo como avelã de mesa, sendo sobretudo vendida com casca [3].

A avelã é um fruto seco altamente nutritivo, cujo consumo tem sido recomendado como parte de uma dieta saudável, uma vez que fornece macronutrientes (lípidos, proteínas e glúcidos), micronutrientes (diversas vitaminas e minerais) e ainda diversos compostos bioativos, tais como ácidos fenólicos, flavonoides, taninos, fitoestrogénios, ácidos orgânicos e fitosteróis. De entre os vários compostos bioativos da avelã, alguns têm demonstrado diferentes atividades biológicas, tais como, atividade antioxidante, anti-inflamatória e antimicrobiana, pelo que potencialmente podem contribuir para os diferentes benefícios para a saúde que têm sido associados ao seu consumo. Adicionalmente, apesar de apresentar um teor elevado em lípidos, estes são maioritariamente ácidos gordos monoinsaturados (MUFA), os quais têm também sido associados a efeitos benéficos para a saúde, em particular a nível cardiovascular.

### Compostos lipídicos

Os lípidos presentes na avelã são maioritariamente triacilgliceróis, apresentando ainda, em quantidades muito inferiores, fitosteróis, vitaminas lipossolúveis, fosfolípidos e esfingolípidos. Como parte integrante dos triacilgliceróis da avelã, até à data foram descritos na literatura cerca de 20

ácidos gordos diferentes [4]. Destes, segundo um estudo que incluiu 19 variedades Portuguesas, o composto maioritário é o ácido oleico (valor médio de aproximadamente 80%), seguido dos ácidos linoleico (9,2%), palmítico (5,6%), esteárico (2,7%) e vacénico (1,4%), apresentando os restantes ácidos gordos teores inferiores a 1% [5]. Comparativamente com outros frutos secos, a avelã apresenta um dos teores mais elevados em MUFA e inferiores em ácidos gordos saturados (SFA) (Tabela 1) [6]. No que respeita aos SFA, o seu consumo, em particular dos ácidos láurico, mirístico e palmítico, tem sido associado ao aumento do colesterol-LDL e, conseqüentemente, ao aumento do risco de doenças cardiovasculares (DCV). Pelo contrário, o consumo de MUFA e de ácidos gordos polinsaturados (PUFA) tem sido descrito em diferentes estudos como benéfico para a saúde, estando sobretudo associado à diminuição do risco de DCV. Dada a composição da avelã e considerando as mais recentes recomendações da *Food and Agriculture Organization* (FAO) [7], este fruto seco é considerado como tendo um perfil de ácidos gordos favorável e com benefícios para a saúde, sendo por isso recomendado o seu consumo como parte integrante de uma dieta saudável.

**Tabela 1.** Composição em ácidos gordos saturados (SFA), monoinsaturados (MUFA) e polinsaturados (PUFA) de diferentes frutos secos (adaptado de [6, 8, 9]).

Fruto seco	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA (%)
Amêndoa	8,5	69,9	21,7
Avelã	6,3-10,0	75,1-84,6	7,3-16,7
Caju	19,7-21,1	58,1-61,8	17,2-21,0
Castanha	15,7-19,9	37,3-56,5	27,8-42,8
Macadâmia	15,1-18,2	77,4-82,4	4,4-2,4
Noz	8,9-10,1	15,8-21,2	69,0

Outros compostos de natureza lipídica, presentes na avelã, igualmente associados a benefícios para a saúde, são os fitosteróis e a vitamina E. Na Figura 1 estão representados os compostos maioritários ( $\beta$ -sitosterol e  $\alpha$ -tocoferol, respetivamente) destas 2 classes de bioativos. Para além do consumo de doses moderadas a elevadas de fitosteróis inibir a absorção intestinal de colesterol, estes compostos têm sido

ainda associados à diminuição do risco de DCV e do risco de desenvolvimento de alguns tipos de cancro [10]. A vitamina E (incluindo tocoferóis e tocotrienóis) encontra-se envolvida em diversos processos fisiológicos e bioquímicos no corpo humano, sendo particularmente importante na prevenção de processos de oxidação lipídica, devido à sua elevada atividade antioxidante. De um modo geral, a avelã apresenta 7 tocoferóis e tocotrienóis na sua composição, sendo o composto maioritário o  $\alpha$ -tocoferol, o qual tem demonstrado ser um potente sequestrador de radicais livres. Diferentes estudos sugerem ainda que outros vitâmeros, tais como os  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol e  $\gamma$ -tocotrienol, apresentam interessantes propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias [11]. Comparativamente com outros frutos secos, a avelã apresenta um dos teores mais elevados em vitamina E. Por este facto, a avelã, em particular o seu óleo, é considerada uma excelente fonte destes compostos, sobretudo de  $\alpha$ -tocoferol.

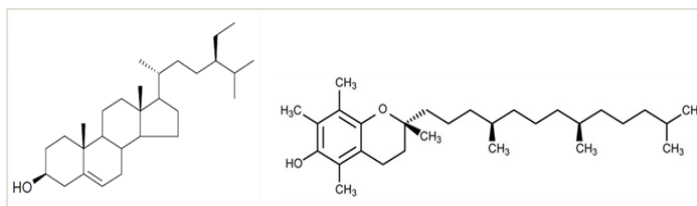


Figura 1. Estrutura química do  $\beta$ -sitosterol (à esquerda) e  $\alpha$ -tocoferol (à direita).

### Compostos hidrossolúveis: aminoácidos, vitaminas e minerais

De uma forma geral, a avelã contém todos os aminoácidos essenciais, apesar de apresentar baixos níveis de lisina e triptofano, estando este último, por vezes, ausente. Os aminoácidos não essenciais são maioritários, correspondendo a cerca de 70% do teor total de aminoácidos livres, sendo o ácido glutâmico, arginina e ácido aspártico os mais abundantes [12]. A administração de arginina em modelos animais e em humanos hipercolesterolémicos tem demonstrado induzir melhorias a nível da função endotelial, o que poderá estar relacionado com o facto de este aminoácido ser precursor do óxido nítrico, o qual está envolvido em diferentes funções, tais como vasodilatação [13]. Conseqüentemente, alimentos com elevados teores de arginina, tal como a avelã, têm sido associados a benefícios cardioprotetores. A avelã apresenta ainda um baixo rácio lisina: arginina, o que,

segundo alguns autores, pode estar associado a uma diminuição do risco de aterosclerose [13].

A avelã contém várias vitaminas hidrossolúveis importantes ao normal funcionamento do corpo humano, incluindo a vitamina C e diferentes vitaminas do complexo B (niacina, biotina, ácido fólico e ácido pantoténico). De entre os frutos secos, a avelã é dos mais ricos em ácido fólico, o qual é essencial à síntese de proteínas e ácidos nucleicos, sendo especialmente importante durante a gravidez.

No que respeita à composição em minerais, a avelã tem sido descrita como uma fonte interessante, apesar de a sua composição poder variar bastante com a variedade, origem geográfica, condições edafoclimáticas e práticas agrícolas (fertilização). Segundo dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), o mineral mais abundante na avelã é o potássio (680 mg/100 g), seguido do fósforo (290 mg/100g), magnésio (163 mg/100g), cálcio (114 mg/100g), ferro (4,7 mg/100g) e zinco (2,45 mg/100g) [14]. Dado o teor elevado em potássio e baixo em sódio, a avelã é adequada a dietas com um balanço eletrolítico definido. A avelã apresenta ainda diversos microelementos entre os quais se destaca o selénio, sendo um dos frutos secos com teor mais elevado neste mineral. O selénio desempenha sobretudo funções antioxidantes nas células, sendo sugerido por alguns autores que pode estar associado a um menor risco de cancro e DCV [12].

### Compostos fenólicos

De uma forma geral, o consumo de diferentes compostos fenólicos, incluindo ácidos fenólicos, flavonoides e taninos, têm sido associados a efeitos benéficos para a saúde. Tal, deve-se principalmente à sua atividade antioxidante, podendo estes compostos atuar como agentes redutores, captadores de radicais livres ou quelantes de iões metálicos [15]. Vários destes fitoquímicos exibem ainda uma vasta gama de outras propriedades interessantes, tais como anti-inflamatórias, antimicrobianas e antitumorais.

Diferentes ácidos fenólicos têm sido descritos como fitoquímicos presentes na avelã, nomeadamente derivados dos ácidos benzoico e cinâmico tais como, os ácidos cafeico, *p*-cumárico, ferúlico, sinápico, gálhico, protocatéquico, vanílico, quínico e siríngico, sendo o vanílico e *p*-cumárico descritos como os maioritários. O teor em ácidos fenólicos na avelã pode variar com vários fatores, entre os quais se destaca a

presença, ou não, da fina película que reveste a avelã, frequentemente designada como “pele” da avelã, a qual tem sido descrita como uma fonte interessante de compostos fenólicos [16]. No que respeita aos flavonoides, tem sido descrita a presença de catequinas, flavonóis, tais como a quercetina-3-O-ramnósido e a miricetina-3-O-ramnósido, e dihidrochalconas, como a floretina-2-O-glucósido [17]. Têm sido descritas ainda várias proantocianidinas, sobretudo na pele da avelã, as quais têm demonstrado efeitos positivos na função vascular, nomeadamente através do aumento da atividade antioxidante do plasma e da redução da atividade plaquetária [18].

### Efeitos benéficos do consumo de avelãs: estudos epidemiológicos e clínicos

Nas últimas décadas têm sido realizados diversos estudos epidemiológicos e clínicos que têm demonstrado a existência de uma correlação significativa entre o consumo de frutos secos e uma redução do risco de mortalidade por DCV [19]. Em diversos estudos, realizados de forma controlada e duplamente cega, verificou-se que a inclusão de frutos secos na dieta conduzia à redução de fatores de risco de DCV, nomeadamente do colesterol-LDL, triglicérides, apolipoproteínas A e B, marcadores de stress oxidativo e resistência à insulina [19]. Contudo, refira-se que a maioria dos estudos clínicos foram realizados com nozes, sendo ainda escassos os trabalhos relativos à inclusão de avelãs na dieta [20-23]. No entanto, estes sugerem que o seu consumo tem um efeito positivo no perfil lipídico sanguíneo. Durak *et al.* (1999) avaliaram o efeito da inclusão de avelã (1 g/dia/kg de massa corporal) na dieta de voluntários saudáveis, durante 30 dias. A análise sanguínea de amostras recolhidas antes e após o consumo de avelã evidenciaram a diminuição dos níveis de colesterol total, colesterol-LDL e malondialdeído (um marcador de stress oxidativo) e o aumento do colesterol-HDL, dos triglicéridos e do potencial antioxidante [20]. Num outro estudo, a dieta foi suplementada durante 4 semanas com a mesma quantidade de avelã (1 g/dia/kg de massa corporal), tendo, contudo, sido utilizada avelã com pele. Os autores concluíram que a avelã contribuiu para a redução da suscetibilidade à oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) [21]. Com base na avaliação de biomarcadores de risco cardiovascular, marcadores de inflamação e parâmetros bioquímicos sanguíneos, tem sido igualmente demonstrado o efeito antiaterogénico associado ao consumo de avelã [22].

Segundo Orem *et al.* (2013) a melhoria verificada ao nível da função endotelial e marcadores de risco cardiovascular pode dever-se aos compostos bioativos da avelã, nomeadamente o seu elevado teor em MUFA, vitamina E, arginina e ácido fólico, entre outros [22].

### Considerações finais

O consumo de frutos secos é ma parte integrante de diversas dietas consideradas saudáveis, tal como a Dieta Mediterrânica. A avelã, em particular, destaca-se pela sua composição lipídica favorável, sendo rica em MUFA, vitamina E e fitosteróis. A avelã apresenta ainda um perfil interessante em diversos fitoquímicos antioxidantes, bem como elevados níveis de arginina. Até à data, apesar de ainda escassos, alguns estudos têm demonstrado que o consumo de avelãs pode ter um efeito benéfico para a saúde, nomeadamente reduzindo o risco de DCV.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através do projeto UID/QUI/50006/2013 - POCI/01/0145/FEDER/007265 com apoio financeiro da FCT/MEC através de fundos nacionais e co-financiamento FEDER.

### Referências

- [1] Parikh, P., McDaniel, M. C., Ashen, M. D., Miller, J. I., Sorrentino, M., Chan, V., Blumenthal, R. S., & Sperling, L. S. (2005). Diets and cardiovascular disease, an evidence-based assessment. *Journal of the American College of Cardiology*, 45: 1379–1387.
- [2] FAOSTAT. <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor> (acedido Maio 2016).
- [3] Valentini, N., Rolle, L., Stévigny, C., Zeppa, G. (2006). Mechanical behaviour of hazelnuts used for table consumption under compression loading. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86: 1257–1262.
- [4] Amaral, J.S., Oliveira, M. B. P. P. (2016). Bioactive compounds of hazelnuts as health promoters. In *Natural bioactive compounds from fruits and vegetables as health promoters: Part 2*, Silva, L.R. and Silva, B. (Eds), Bentham Science Publishers, Lda., pp. 155-179.
- [5] Amaral, J. S., Casal, S., Citova, I., Santos, A., Seabra, R. M., Oliveira, B. P. P. (2006). Characterization of several hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars based in chemical, fatty acid and sterol composition. *European Food Research Technology*, 222(3-4): 274-280.
- [6] Alasalvar, C., Shahidi, F. (2009). Tree nuts. Composition, phytochemicals and health effects. CRC Press: Boca Raton.
- [7] FAO, Food and Agriculture Organization. (2010). Fats and fatty acids in human nutrition. In *Report of an expert consultation. FAO Food and Nutrition Paper 91*, FAO: Rome, pp. 1-19.
- [8] Maguire, L. S., O'Sullivan, S. M., Galvin, K., O'Connor, T. P., O'Brien, N. M. (2004). Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 55:171-178.
- [9] Amaral, J.S., Casal, S., Pereira, J.A., Seabra, R.M., Oliveira B.P.P. (2003). Determination of sterol and fatty acid compositions, oxidative stability and nutritional value of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars grown in Portugal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 7698-7702.
- [10] Jones, P. J., AbuMweis, S. S. (2009). Phytosterols as functional food ingredients: linkages to cardiovascular disease and cancer. *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care*, 12 (2): 147-151.
- [11] Jiang, Q. (2014). Natural forms of vitamin E: metabolism, antioxidant, and anti-inflammatory activities and their role in disease prevention and therapy. *Free Radical Biology and Medicine*, 72: 76-90.
- [12] Alasalvar, C., Shahidi, F., Liyanapathirana, C. M., Ohshima, T. (2003). Turkish tumbul hazelnut (*Corylus avellana* L.). 1. Compositional characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(13): 3790-3796.
- [13] Brufau, G., Boatella, J., Rafecas, M. (2006). Nuts: source of energy and macronutrientes. *Br. J. Nutr.*, 2006, 96, S24–S28.
- [14] US Department of Agriculture (USDA), USDA National Nutrient Database for Standard Reference Release 27, Basic Report: 12120, Nuts, hazelnuts or filberts. <http://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/3698?manu=&fgcd=#id-a> (acedido Maio 2016).
- [15] Alasalvar, C., Shahidi, F. (2009). Natural antioxidants in tree nuts. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111 (11): 1056-1062.
- [16] Altun, M., Celik, S. E., Guclu, K., Ozyurek, M., Ercag, E., Apak, R. (2003). Total antioxidant capacity and phenolic contents of turkish hazelnut (*Corylus avellana* L.) kernels and oils. *Journal of Food Biochemistry*, 2013, 37 (1): 53-61.
- [17] Ciarmiello, L. F., Mazzeo, M. F., Minasi, P., Peluso, A., De Luca, A., Piccirillo, P., Siciliano, R. A., Carbone, V. (2014). Analysis of different European hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars: authentication, phenotypic features, and phenolic profiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62 (26): 6236-6246.

[18] Santos-Buelga, C., Scalbert, A. (2000). Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *Journal of the Science and Food Agriculture*, 80: 1094–1117.

[19] O'Neil, C. E., Iij, V. L. F., Nicklas, T. A. (2015). Tree Nut consumption is associated with better adiposity measures and cardiovascular and metabolic syndrome health risk factors in US Adults: NHANES 2005-2010. *Nutrition Journal*, 14.

[20] Durak, I., Koksali, I., Kacmaz, M., Buyukkocak, S., Cimen, B. M. Y., Ozturk, H. S. (1999). Hazelnut supplementation enhances plasma antioxidant potential and lowers plasma cholesterol levels. *Clinica Chimica Acta*, 284 (1): 113-115.

[21] Yucesan, F. B., Orem, A., Kural, B. V., Orem, C., Turan, I. (2010). Hazelnut consumption decreases the susceptibility of LDL to oxidation, plasma oxidized LDL level and increases the ratio of large/small LDL in normolipidemic healthy subjects. *Anatolian Journal of Cardiology*, 10 (1): 28-35.

[22] Orem, A., Yucesan, F. B., Orem, C., Akcan, B., Kural, B. V., Alasalvar, C., Shahidi, F. (2013). Hazelnut-enriched diet improves cardiovascular risk biomarkers beyond a lipid-lowering effect in hypercholesterolemic subjects. *Journal of Clinical Lipidology*, 7: 123-131.

[23] Mercanligil, S. M., Arslan, P., Alasalvar, C., Okut, E., Akgul, E., Pinar, A., Geyik, P. O., Tokgozoglul, L., Shahidi, F. (2007). Effects of hazelnut-enriched diet on plasma cholesterol and lipoprotein profiles in hypercholesterolemic adult men. *European Journal of Clinical Nutrition*, 61 (2): 212-220.

## Qualidade do pinhão (*Pinus spp.*) comercializado em Portugal

Anaísia Silva, Bruno Porfírio, Miguel A. Faria, Susana Casal\*, Sara Cunha

LAQV/REQUIMTE - Laboratório de Bromatologia e Hidrologia, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Rua Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313 Porto

\*Autor correspondente: sucasal@ff.up.pt

### Abstract

Pine nuts are highly interesting from the nutritional point of view, representing also important profits for producers due to their high market value. Although more than 100 species of pines have been identified, only few are adequate for human consumption, increasing the attempts of commercial fraud. Following surveys on several countries worldwide with positive fraud detection, we have performed an internal commercial survey in Portugal. After a detailed morphological, chemical and genetic study of commercially available European pine nuts in Portugal, a high homogeneity for all the physical, chemical and genetic parameters evaluated was verified, confirming their authenticity as *Pinus pinea*. Still, better-quality storage conditions should be employed to provide consumers the finest nuts and increase market competitively.

### 1. Introdução

O pinhão é a semente comestível produzida por diversas espécies de pinheiro (*Pinus spp.*), da família Pinaceae. O género *Pinus* engloba aproximadamente 111 espécies, nem todas com a mesma importância económica, sendo 29 reconhecidas pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) como espécies cultivadas para a produção de pinhão para consumo humano. Destas, apenas algumas assumem importância no mercado internacional.<sup>1</sup> Globalmente, a espécie *Pinus sibirica*, e particularmente *P. pinea*, são as mais largamente exploradas a nível mundial existindo referências do seu cultivo desde há 2000 anos na Europa e Médio Oriente<sup>2,3</sup>. Na Tabela 1 mostram-se as principais espécies produzidas a nível internacional assim como a sua atual distribuição geográfica.

**Tabela 1:** Distribuição geográfica das principais espécies de *Pinus spp.* produtoras de pinhões para consumo humano.<sup>4</sup>

Espécies	Distribuição
<i>P. pinea</i>	Europa e Médio Oriente Mediterrânico (Portugal, Espanha, Itália, Grécia, Albânia e Turquia)
<i>P. gerardiana</i>	Afganistão, Paquistão, Índia
<i>P. koraiensis</i>	China, Japão, Coreia
<i>P. sibirica</i>	Rússia, China, Cazaquistão e Mongólia
<i>P. monophylla</i>	México, Estados Unidos da América
<i>P. edulis</i>	México, Estados Unidos da América

Na temporada de 2014/2015 foram produzidas quase 40 mil toneladas (t) de miolo de pinhão em todo o mundo, o que representa um aumento de cerca de 85% apenas numa década. Este incremento deveu-se essencialmente ao aumento verificado na China, o maior produtor mundial de pinhões, com 60% da produção mundial em 2014 (25000 t). Os outros países com produção relevante foram a Coreia do Sul (12%), Afeganistão (8%), Paquistão (7%) e a Federação Russa (6%). Portugal teve nos últimos seis anos uma produção média de cerca de 4% da produção mundial, posicionando-o ainda nos produtores mundiais de maior relevância.<sup>5</sup>

A espécie de pinhão cultivada Portugal, *Pinus pinea*, também conhecida por pinheiro manso, é tipicamente mediterrânica e encontra-se distribuída por todo o país. A sua área de cultivo é de aproximadamente 78000 hectares, dos quais 62% estão localizados no distrito de Setúbal. No concelho de Alcácer do Sal podem encontrar-se os maiores povoamentos contínuos da espécie.<sup>6,7</sup>

A composição nutricional dos pinhões apresenta variação entre as espécies e, até mesmo, em algumas subespécies dependendo das condições geográficas e climáticas em que se desenvolvem. O pinhão apresenta um elevado valor nutritivo, sendo particularmente rico em lípidos (48% no *P. pinea*), caracterizado por ácidos gordos de elevada qualidade para a saúde humana, como são os ácidos linoleico e oleico, possuindo também teores elevados de proteína e minerais

como fósforo, potássio e magnésio,<sup>6,8</sup> teores consideráveis de fibras alimentares, bem como uma panóplia de compostos bioativos como os fitosteróis, vitaminas do complexo B e compostos fenólicos, cujo consumo elevado está associado a redução do risco das principais doenças crónicas.<sup>9-11</sup>

Uma vez que a produção Europeia e Norte Americana não é suficiente para satisfazer a grande procura a nível internacional de *P. pinea*, países asiáticos como a China, Coreia e Paquistão tornaram-se na última década, os principais países exportadores de pinhão<sup>4,12</sup> como anteriormente referido. Assim, o mercado do pinhão encontra-se assim ameaçado pela introdução da espécie *P. koraiensis*<sup>11,6</sup>, comercializada a preços inferiores. A diferença de preço verificada entre as diferentes espécies promove assim a adulteração de pinhões de *P. pinea*, considerados tradicionalmente de maior qualidade, com espécies asiáticas de menor valor comercial, uma vez que a origem botânica do produto comercializado nem sempre consta na embalagem, dificultando a sua identificação por parte do consumidor. A substituição de espécies de pinhão e a sua indevida rotulagem, para além do problema da adulteração comercial, pode acarretar um possível problema de saúde aos consumidores, uma vez que algumas espécies são consideradas não aptas para consumo humano, como é o caso do *P. armandii* e *P. massoniana*, de produção exclusivamente asiática. O consumo destas pode induzir aparecimento de uma perturbação do paladar de longa duração (disgeusia), caracterizada por uma sensação desagradável de gosto metálico permanente na boca 2-3 dias após a ingestão<sup>12</sup>. Este efeito, exclusivamente associado ao consumo de pinhões destas espécies asiáticas, tem tido um grande impacto internacional no comércio da espécie, uma vez que não existe um sistema para a diferenciação comercial quanto à origem botânica e geográfica do produto.

O pinhão europeu (*P. pinea*) pode ser distinguido dos asiáticos através de uma cuidada análise morfológica, uma vez que a relação comprimento/diâmetro é maior do que nas outras espécies. Foram também identificadas algumas diferenças químicas, incluindo um rácio de ácidos gordos omega-3/omega-6 quase dez vezes superior, assim como diferenças a nível organoléptico.<sup>13</sup> Contudo, a análise genética tem-se afirmado como uma forma de identificação inequívoca ao nível da espécie uma vez que o genoma é mais estável que a composição química ou a morfologia, perante diferentes condições ambientais.

A crescente procura interna e externa deste produto, aliado ao elevado rendimento económico que esta cultura pode representar para o nosso país, constituem os motivos mais do que suficientes para levar a cabo uma caracterização da realidade portuguesa em termos de disponibilização comercial deste produto. Com este trabalho pretendeu-se avaliar a qualidade nutricional e a autenticidade de pinhões comercializados em Portugal. Para o efeito procedeu-se a uma caracterização morfológica, físico-química bem como à identificação genética da sua origem botânica.

## 2. Avaliação da qualidade dos pinhões comercializados em Portugal

As amostras para este estudo foram adquiridas em diferentes supermercados e mercearias da cidade do Porto durante os meses de Dezembro de 2011 e Janeiro de 2012. A amostragem incluiu na sua maior parte amostras embaladas, com embalagens de tamanhos diversos (75 a 125 g), tendo sido incluídas amostras vendidas a granel. No total, foram recolhidas 15 amostras de miolo de pinhão, as quais se encontram representadas na Tabela 2. De referir que em nenhuma amostra adquirida era indicada a origem botânica dos pinhões.

**Tabela 2:** Caracterização das 15 amostras de miolo de pinhão em estudo.

Amostra	Local de aquisição	Peso (g)	Origem	Validade	Lote	Embalagem	Opacidade
1	A	80	Portugal	05/13	L1561326	Plástico, maleável	Transparente
2	A	50	Portugal	10/12	L1038-1 Q	Plástico, maleável	Transparente
3	B	75	Portugal	02/13	L4370	Plástico, maleável	Transparente
4	C	125	Portugal	10/12	IS1226	Plástico, maleável	Transparente
5	D	125	Portugal	08/12	1241	Plástico, maleável	Transparente
6	D	125	Espanha	04/12	0712	Plástico, dura	Transparente
7	D	90	Espanha	09/13	35/C/10	Vidro	Transparente
8	E	75	Portugal	01/13	L4347	Plástico, maleável	Transparente
9	F	100	Portugal	06/13	C1339	Plástico, maleável	Opaca
10	G	50	Portugal	-	-	Granel	-
11	H	50	Portugal	-	-	Granel	-
12	H	50	Portugal	-	-	Granel	-
13	I	50	Portugal	-	-	Granel	-
14	J	75	Portugal	11/12	1650	Plástico, maleável	Transparente
15	L	50	Portugal	-	-	Granel	-

A qualidade das amostras foi avaliada pela determinação da cor, dos parâmetros biométricos (comprimento, largura, espessura e massa de 25 sementes inteiras), químicos (teor de humidade, cinzas, proteína bruta, gordura bruta e hidratos de carbono) e genéticos (sequenciação do gene barcode *ycf1*). A partir da gordura extraída, foi ainda determinado o teor em vitamina E, ácidos gordos e fitoesteróis.

### 2.1. Parâmetros biométricos e de cor

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados relativos à determinação dos parâmetros biométricos nas sementes de pinhão, referindo os valores médios e respetivos desvios-padrão das amostras em estudo.

**Tabela 3:** Parâmetros biométricos das amostras em estudo

	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Peso (mg)
Mínimo	12,25	5,16	4,11	155
Máximo	13,39	5,63	4,58	214
Média	12,92	5,40	4,27	178

Na sua globalidade fica clara a elevada homogeneidade nas medidas efetuadas, sendo de destacar a amostra 7, de origem espanhola, com os valores mais elevados em todos os parâmetros. Por oposição, a amostra 11 apresentou medidas inferiores. A relação comprimento/largura foi igualmente muito constante, variando de 2,3 a 2,5.

Os resultados médios obtidos através do colorímetro para as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , bem como os referentes à cor real ( $h^\circ$ ) e à intensidade da cor ( $C^*$ ) encontram-se representados na Tabela 4. Todas as amostras apresentavam uma coloração que tende para o amarelo, o que pode ser comprovado pelos valores de  $h^\circ$  próximos dos  $90^\circ$ , mas com intensidades diferentes ( $C^*$ ). Entre as amostras verificaram-se diferenças na luminosidade, sendo superior na amostra 6, visualmente mais atrativa pela associação do brilho à "frescura". Verificou-se igualmente uma elevada homogeneidade entre as médias dos parâmetros relacionados com a cor apresentadas por cada amostra, com um CV% de 0,9% para o  $L^*$ , 2,8% para o  $C^*$  e 0,6% para o  $h^\circ$ . Na figura 1 encontra-se algumas das amostras analisadas, onde fica clara a uniformidade morfológica e de cor.

**Tabela 4:** Valores representantes da cor do miolo de pinhão das 15 diferentes amostras.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h^\circ$	$C^*$
Mínimo	69,21	-0,76	17,95	85,78	17,97
Máximo	78,40	1,71	25,96	91,68	25,98
Média	76,47	0,82	20,08	87,60	20,10



**Figura 1:** Aspeto de algumas das amostras analisadas.

### 2.2. Composição química

De modo a caracterizar quimicamente as amostras em estudo e compará-las com os valores descritos na literatura, foi determinado o teor em humidade, cinzas, proteína bruta, gordura bruta e hidratos de carbono por métodos oficiais. Os resultados são expressos em percentagem (g/100 g de pinhão) e encontram-se resumidos na Tabela 5.

**Tabela 5:** Composição química global das 15 amostras em estudo, em g/100g de pinhão

	Humidade	Cinzas	Gordura	Proteína	H. Carbono
Mínimo	2,8	4,5	46,7	28,8	2,1
Máximo	5,8	5,1	50,9	32,0	9,2
Média	4,9	4,9	48,9	30,6	4,2



O teor em humidade, um importante fator económico e de conservação, foi baixo na generalidade das amostras. Estes valores são idênticos aos encontrados na literatura.<sup>8,11,14</sup> De destacar que as amostras com menor teor em humidade foram simultaneamente aquelas que apresentaram embalagem mais estanque (6 e 7), apesar de nas amostras vendidas a granel o teor em humidade não ter sido significativamente diferente das restantes. O teor em cinzas, equivalente aos sais minerais totais, também foi bastante constante e similar ao reportado na literatura para amostras semelhantes.

A gordura é o componente maioritário na composição dos pinhões, apresentando um valor médio de 48,9%, semelhante ao reportado por Evaristo e colaboradores<sup>11</sup> para pinhão português. O valor máximo de gordura foi obtido na amostra 7 e o valor mínimo na amostra 12. Sendo o teor em lípidos um importante parâmetro de autenticidade, com valores inter-espécies entre 31 e 68%<sup>15</sup>, a elevada homogeneidade entre amostras é um parâmetro favorável no que respeita à sua autenticidade. A composição em ácidos gordos foi igualmente homogénea. O principal componente é o ácido linoleico, com valores percentuais de 46,7% a 48,5%, seguido do ácido oleico (35,3 a 36,9%), palmítico (6,4 a 6,8) e esteárico (3,7 a 4,2). Esta homogeneidade traduz-se igualmente numa relação omega 3/omega 6 praticamente constante, também um importante fator de autenticidade. Os resultados estão inteiramente de acordo com os dados da literatura para amostras portuguesas, onde o ácido linoleico representa 46,4% do total dos ácidos gordos, o ácido oleico representa 38,4%, o palmítico 6,2% e o esteárico 4,0%.<sup>11</sup> Também na gordura extraída foi avaliada a quantidade de vitamina E, sendo esta bastante homogénea (31 a 38 mg/100g).

A proteína bruta é o segundo componente mais abundante nos pinhões, registando-se valor mais elevado na amostra 15 e o mais baixo na amostra 8. Verificou-se igualmente uma elevada homogeneidade entre as médias apresentadas por cada amostra, com um CV% de 5%. Apesar do valor médio (30,6%) ser ligeiramente inferior ao reportado no trabalho de Evaristo e colaboradores<sup>11</sup> (33,8%), esse valor, tal como o intervalo de variação encontram-se dentro da faixa de variação obtida no referido trabalho (26,5%-37,4%), realizado com um número de amostras muito superior.

O teor em hidratos de carbono foi o componente mais variável mas igualmente dentro do reportado por Nergiz & Donmez<sup>8</sup> (5,2%), verifica-se que as amostras do presente estudo apresentam um valor médio inferior. As variações nos resultados dos hidratos de carbono podem estar relacionadas com fatores ambientais, uma vez que a origem dos pinhões é diferente.

### 3. Identificação genética

Apesar da variação que se verifica ao nível da composição química entre as espécies do género *Pinus*, estas apresentam baixa variabilidade genética. Regiões do genoma utilizadas frequentemente para a distinção de espécies de plantas, como os genes *rbcl* e *matK*, não permitem uma eficiente discriminação da maioria das espécies do género *Pinus*,<sup>16</sup> pelo que foi necessário recorrer a marcadores alternativos. No estudo realizado por Parks e colaboradores, verificou-se que o gene *Ycf1* é mais variável, podendo ser de grande utilidade na diferenciação de diferentes espécies de pinhão.<sup>17</sup> Esta foi a região selecionada para sequenciação das amostras em estudo. Após a obtenção das sequências procedeu-se a identificação das espécies pela pesquisa de sequências similares em bases de dados apropriadas. Através da comparação direta e pela percentagem de correspondência entre as sequências obtidas e as existentes nas bases de dados, foi possível verificar que todas as amostras pertenciam à espécie *Pinus pinea* com 100% de similaridade.

### 4. Notas finais

As amostras em estudo apresentaram, de uma forma geral, parâmetros morfológicos e composição química em conformidade com os dados da literatura para a *P. pinea*, sendo caracterizadas por uma elevada homogeneidade de todos os parâmetros avaliados, o que é indicativo de que muito provavelmente as amostras disponibilizadas aos consumidores em Portugal são autênticas.

Mesmo a composição em ácidos gordos, descrita como uma ferramenta útil na discriminação de espécies, originou resultados muito homogéneos. Da mesma forma, os resultados da análise genética permitem de certa forma descartar a hipótese de fraude, uma vez que se obteve um padrão similar entre todas as amostras.

Perante os resultados obtidos no estudo nutricional e genético ficou confirmada não só a qualidade nutricional como também a autenticidade das amostras. Contudo, verificou-se que o pinhão vendido em embalagens mais estanques demonstrou melhor qualidade sensorial (cor), um fator relevante para o consumidor. Dado o elevado custo do pinhão, a sua venda em embalagens sem estrutura rígida ou até a granel não evita a sua estanquidade nem protege de choques mecânicos que podem originar fragmentação ou esfarelamento. Além disso, um deficiente embalamento e conservação poderão desencadear o desenvolvimento de fungos patogênicos produtores de toxinas nefastas para a saúde humana como as fumonisinas ou aflatoxinas. A utilização de embalagens rígidas, transparentes e protegidas da luz, e de aspeto cuidado acrescentaria valor ao produto, favorecendo uma maior competitividade quer no mercado interno quer para exportação.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da União Europeia (FEDER/COMPETE) e da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através do projeto UID/QUI/50006/2013 e bolsa SFRH/BPD/110356/2015.

#### Referências

[1] FAO (1998). Chapter 8 - Seeds, fruits and cones. In: Non-wood forest products from conifers, page 124. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (<http://www.fao.org/docrep/X0453E/X0453e12.htm>)

[2] FAO (1995). Edible nuts. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (<http://www.fao.org/docrep/V8929E/V8929E00.htm#Contents>)

[3] Zonneveld, B.J.M. (2011). Pine nut syndrome: a simple test for genome size of 12 pine nut-producing trees links the bitter after-taste to nuts of *P. armandii* Zucc. *Ex Endl. Plant Syst. Evol.*, 297: 201-206.

[4] Destailats F, Cruz-Hernandez C, Giufrida F, Dionisi F. (2010). Identification of the Botanical Origin of Pine Nuts Found in Food Products by Gas-Liquid Chromatography Analysis of Fatty Acid Profile. *J Agric Food Chem*, 58: 2082-2087.

[5] INC (2015). International Institute of Nuts and dried fruits global statistical review 2014-2015. (<http://www.nutfruit.org>).

[6] Costa R, Evaristo I, Editores. *Condução de Povoamentos de Pinheiro Manso e Características Nutricionais do Pinhão*. Costa & Evaristo, 2008. Instituto Nacional dos Recursos Biológicos: Lisboa; 2008.

[7] OMAIAA - Observatório dos Mercados Agrícolas e das importações Agro-Alimentares, *A Comercialização do Pinhão em Portugal; A Produção da Amêndoa em Portugal e Produção e Comercialização da Avelã em Portugal*, disponível em: <http://www.observatorioagricola.pt/> (acedido a 20/3/2012).

[8] Nergiz C, Donmez I. Chemical composition and nutritive value of *Pinus pinea* L. seeds (2004). *Food Chem.*, 86: 365-368.

[9] Freitas LB, Naves MMV. Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a nutrição e saúde. *Rev Nutr* 2010; 23 (2): 269-279.

[10] Kendall CWC, Josse AR, Esfahani A, Jenkins DJA. Nuts, metabolic syndrome and diabetes. *Brit J Nutr* 2010;104:465-473.

[11] Evaristo I, Batista D, Correia I, Correia P, Costa R. Chemical profiling of Portuguese *Pinus pinea* L. nuts (2010). *J Sci Food Agric*, 90: 1041-1049.

[12] Destailats F, Cruz-Hernandez C, Giufrida F, Dionisi F, Mostin M, Verstegen G. Identification of the Botanical Origin of Commercial Pine Nuts Responsible for Dysgeusia by Gas-Liquid Chromatography Analysis of Fatty Acid Profile (2011). *J Toxicol*, ID 316789, 7pp.

[13] Fardin-Kia, A.R., Handy, S.M., Rader, J.I. (2012). Characterization of pine nuts in the U.S. market, including those associated with "pine mouth", by GC-FID. *J. Agric. Food Chem.*, 60, 2701-2711.

[14] Cañellas I, Cañadas N, Bachiller A, Montero G. Caracterización química de los piñones de *Pinus pinea* L. para el sur y centro de España (2000). *Actas 1er Simposio del Pino Piñonero*, Valladolid, pp. 221-226.

[15] Wolff RL, Bayard CC. Fatty Acid Composition of Some Pine Seed Oils (1995). *JAOCS*, 72: 1043-1046.

[16] Handy SM, Parks MB, Deeds JR, Liston A, Jager LS, Luccioli S, et al. (2011). Use of the Chloroplast Gene *ycf1* for the Genetic Differentiation of Pine Nuts Obtained from Consumers Experiencing Dysgeusia. *J Agric Food Chem.*, 59: 10995-11002.

[17] Parks M1, Liston A, Cronn R. (2011). Newly developed primers for complete *ycf1* amplification in *Pinus* (Pinaceae) chloroplasts with possible family-wide utility. *Am J Bot.*, 98:e185-8

## Uma nova era para *Quercus* spp.: sustentabilidade de recursos naturais subvalorizados

Ana F. Vinha<sup>a,b</sup>, João C. M. Barreira<sup>a,c</sup>, Anabela S. G. Costa<sup>a</sup>, M. Beatriz P. P. Oliveira<sup>a</sup>

<sup>a</sup>REQUIMTE/LAQV, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto; <sup>b</sup>FP-ENAS (Unidade de Investigação UFP em Energia, Ambiente e Saúde), CEBIMED (Centro de Estudos em Biomedicina), Universidade Fernando Pessoa; <sup>c</sup>CIMO (Centro de Investigação de Montanha), ESA, Instituto Politécnico de Bragança.

### Abstract

The genus *Quercus* spp. belongs to the family Fagaceae, being widespread throughout the Northern Hemisphere. *Quercus* fruits (acorns) play an important role on the rural economy for animal feeding. However, their nutritional value and high phytochemical contents have raised the interest of many researchers looking for underutilized foods to integrate the human diet. Previous studies highlighted acorns as a rich natural source of essential nutrients and individual phytochemicals with antioxidant, anti tumoral and cardioprotective properties. Other reports inclusively described their use in folk medicine for the treatment of atherosclerosis, diabetes and Alzheimer's disease. At the industrial level, some *Quercus* spp. fruits are already used as edible oil and flour, but a wide diversity of other specialty products could be developed. Accordingly, the comprehensive characterization of these fruits may lead to an increase in their added value for further applications in several industries, such as food, pharmaceutical, or cosmetics, generating additional profits and, essentially, improving social, economic and environmental sustainability.

**Keywords:** *Quercus* spp.; acorns; natural resources; nutritional composition; chemical characterization; sustainability.

### Introdução

A segurança alimentar é um conceito pluridisciplinar com relevância crescente na definição das atuais políticas de desenvolvimento. Um dos seus objetivos principais é a melhoria da qualidade da vida da população num quadro sustentável de desenvolvimento, onde o impacto ambiental, a defesa dos consumidores e a evolução positiva dos indicadores de bem-estar seja uma realidade. Da mesma forma, pretende-se que a organização e coesão territorial sejam também fatores de progresso e bases para o crescimento e modernização da sociedade. Assim, alcançar um desenvolvimento sustentável, capaz de responder às necessidades das gerações atuais, sem comprometer o futuro das próximas, torna-se uma prioridade inequívoca das entidades governamentais [1].

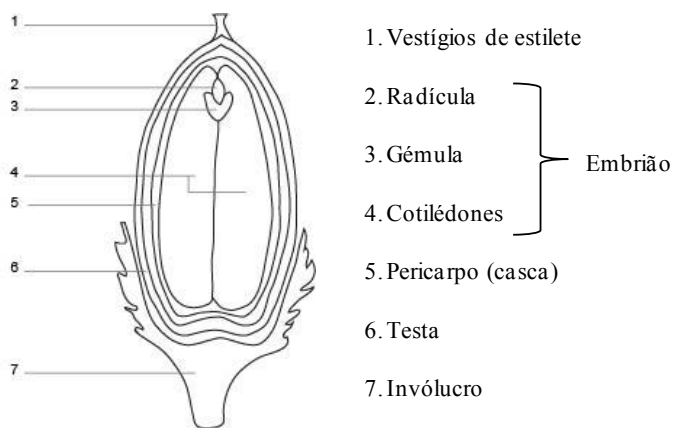
Por outro lado, estima-se que a população mundial atinja cerca de 9 biliões em 2050, obrigando a uma adaptação do sistema alimentar atual. Esta adaptação deverá incluir o aumento do consumo de alimentos silvestres edíveis, muitas vezes subvalorizados, de maneira a que estas novas alterna-

tivas consigam dar resposta à escassez de determinados tipos de alimentos [2]. Esta linha de pensamento tem como objetivo garantir que toda a população tenha acesso a alimentos seguros e nutritivos, produzidos de maneira sustentável e a custos reduzidos [3,4], com óbvios benefícios ecológicos [5].

Os alimentos provenientes das florestas contribuem para melhorar a disponibilidade alimentar, definida pela *World Summit on Food Security* como “a possibilidade de toda a população ter acesso a alimentos seguros e nutritivos que satisfaçam as preferências alimentares e a dieta essencial, promovendo uma vida ativa e saudável” [6]. Contudo, uma boa parte dos recursos florestais continua a ser pouco explorada, pelo que o seu aproveitamento merece especial atenção, particularmente no que diz respeito a espécies com elevada disseminação botânica, como é o caso das pertencentes ao género *Quercus*, analisado em detalhe nas próximas seções.

**Quercus spp.**

O género *Quercus* pertence à família Fagaceae, um importante grupo de cerca de 450 espécies arbóreas de folha caduca ou persistente, predominante em climas tropicais e temperados [7]. As espécies pertencentes ao género *Quercus* (e também ao *Lithocarpus*) produzem frutos com características bem definidas, designados bolotas. Trata-se de um fruto seco, de forma ovoide, apresentando uma cúpula no topo, a qual permite identificar as diferentes espécies. Por sua vez, a semente é composta pela testa, uma espécie de membrana aveludada e pelo embrião onde se acumulam as reservas energéticas (Figura 1). O tamanho da semente é um parâmetro com grande importância ecológica, quer para o estabelecimento da planta numa determinada área geográfica, quer para a propagação da espécie. Por outro lado, alguns estudos relacionam a morfometria (tamanho e forma) da bolota com as condições edafoclimáticas [8]. O tamanho das bolotas maduras depende, normalmente, do número de sementes e dos recursos disponíveis.

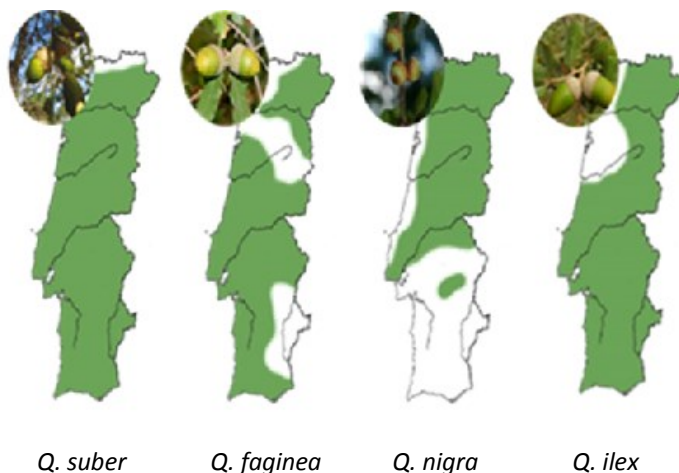


**Figura 1.** Constituição morfológica dos frutos do género *Quercus*.

**Quercus spp. em Portugal**

Sabe-se, atualmente, que o género *Quercus* ocupa uma área vegetal representativa, embora o potencial dos seus frutos como recurso alimentar tenha sido subestimado comparativamente a outros frutos secos, como a castanha (*Castanea sativa* Mill.) [9-11], a noz (*Juglans regia* L.) [12,13] e a avelã (*Corylus avellana* L.) [14,15], que apesar de menos abundantes no território Português, apresentam um lugar de maior

relevância a nível socioeconómico. Entre as oito espécies já identificadas em Portugal, (*Q. suber*, *Q. faginea*, *Q. pyrenaica/nigra*, *Q. ilex/rotundifolia*, *Q. robur*, *Q. canariensis*, *Q. coccifera* e *Q. lusitânica*) [16] as de maior importância botânica estão representadas na Figura 2.



**Figura 2.** Representação da distribuição das espécies maioritárias no território nacional.

As espécies do género *Quercus* ocupam uma área de aproximadamente 1 200 000 ha, dos quais cerca de 80% estão concentrados no Alentejo [17]. Apesar dos seus frutos apresentarem ainda baixos índices de consumo na alimentação humana, a sua ocupação territorial é significativamente maior do que a dedicada ao cultivo de castanha na região de Trás-os-Montes (~ 12 500 ha) [9] e da cultura de amêndoa nas áreas de Trás-os-Montes e Algarve (~ 36 530 ha) [18]. Estes dados demonstram que as bolotas podem ser utilizadas como um recurso alimentar natural, com importância na economia rural para além do seu valor nutricional.

**Bolota, um recurso do passado com futuro**

Hoje em dia, o consumo de recursos naturais tem vindo a aumentar significativamente, e a principal razão desta tendência está fortemente associada com a segurança alimentar. Este conceito atual é mencionado em vários estudos recentes que relatam diferentes bioatividades destes produtos naturais, incluindo as suas partes edíveis ou outros componentes botânicos, [11,19] ou os produtos laterais do seu processamento agroindustrial [20].

Além do mais, os produtos naturais estão disponíveis em grande abundância, têm bons índices de biocompatibilidade e apresentam baixa toxicidade, para além de a valorização dos seus resíduos constituir um importante fator de sustentabilidade. Pela sua importância nacional e internacional, a bolota é um dos mais promissores recursos naturais a ter em conta.

O consumo de bolotas, especialmente como farinha, remonta ao século XIV [21], embora, em tempos mais recentes, sejam essencialmente utilizadas para a alimentação de suínos. No entanto, considerando o seu potencial nutricional e composição fitoquímica, o seu consumo pode ser valorizado tanto *in natura* como processada.

### Perfil nutricional

Do ponto de vista nutricional, as bolotas podem ser consideradas como um alimento saudável, rico em hidratos de carbono, contendo cerca de 48-50% de amido, 2% de proteínas e baixo teor de gordura, apresentando valor nutricional mais elevado que o dos cereais mais comuns [22]. O seu conteúdo em amido e outros hidratos de carbono (glucose e sacarose), bem como em fibras, proteínas e vitaminas (principalmente A e E) viabilizam a sua utilização na dieta como uma importante fonte de energia e compostos bioativos [23,24]. Para além de energia, o elevado teor de amido presente neste fruto permite a sua utilização como um ingrediente alimentar, especialmente, como agente espessante e de estabilização. Na verdade, o interesse em novas fontes de amido tem aumentado, particularmente para aplicações industriais [25]. Por outro lado, devido ao seu baixo teor proteico, sugere-se o seu uso como farinha na indústria da panificação, para o fabrico de alimentos sem glúten, destinados a celíacos, ou para a otimização de alimentos enriquecidos com aminoácidos essenciais, vitaminas e fibra dietética [26,27]. No entanto, a sua aplicação poderá não se restringir à indústria alimentar. Segundo alguns autores, a utilização do amido pode ser importante para o fabrico de papel e de plástico, e para as indústrias têxtil, farmacêutica e cosmética [28,29].

Quanto ao seu perfil lipídico, o ácido oleico, palmítico e linoleico estão descritos como os ácidos gordos predominantes [23,30]. O teor em ácidos gordos polinsaturados (PUFA) tem particular relevância, considerando a sua ação moduladora sobre o sistema imunitário, particularmente na redução

da resposta inflamatórias [10]. A ingestão de PUFA pode também diminuir o risco de doenças cardiovasculares, dos níveis séricos de glucose, de lipoproteínas de baixa densidade-colesterol (LDL) e da proteína C-reativa [31]. Além disso, a ingestão de ácidos gordos insaturados ómega-3 está inversamente relacionada com problemas cognitivos, e ajuda na diminuição da pressão arterial sistólica e diastólica [32]. O ácido  $\alpha$ -linolénico, em particular, é importante na síntese dos eicosanoides, participando na regulação dos níveis séricos de triglicéridos e de colesterol [33].

O teor de minerais presentes na bolota também é importante, uma vez que estes participam em diversos processos metabólicos, como cofatores enzimáticos, diretamente envolvidos nos processos da digestão, absorção e fornecimento de energia [34]. Nas bolotas estão descritos o Fe, Cu, Zn, Mn, Ca, Mg, P e K [21]. No entanto, tal como acontece com as macromoléculas, as condições edafoclimáticas podem interferir no teor de minerais, provocando mudanças consideráveis nos atributos sensoriais e nutricionais deste fruto [35].

### Farinha de bolota

Na indústria alimentar, diferentes partes das plantas, incluindo sementes, tubérculos e o miolo de diversos frutos, têm sido usados como matéria-prima para a produção de farinha, como alternativa às já normalmente consumidas, ou como ingrediente para novos produtos alimentares. A utilização de farinhas depende das propriedades reológicas, físico-químicas e funcionais dessas mesmas matérias-primas. Muitas matrizes vegetais ricas em amido, como no caso da bolota, têm despertado maior interesse nos últimos tempos devido à sua melhor digestibilidade e ao seu baixo custo [36]. O elevado teor em fibras também já foi descrito em vários estudos, classificando a farinha de bolota como um produto com propriedades biológicas relevantes, muito superiores à farinha de trigo [37], podendo ser utilizada na produção de pão, cumprindo objetivos de inovação e valorização de produtos nacionais. A parte comestível (miolo) e os seus resíduos (casca) também podem ser considerados como uma mais-valia para outros fins, incluindo formulações sem glúten, conforme referido anteriormente.

### Óleo de bolota

Os recentes desenvolvimentos na agricultura e genética vegetal poderão vir a permitir o estabelecimento de novas

culturas para a obtenção de óleos comestíveis. As bolotas, sendo um fruto abundante em diversos países do Mediterrâneo, poderão ser utilizadas como matéria-prima para aplicações gastronômicas, cosméticas ou de medicina tradicional [24]. Apesar de não ser considerada uma semente oleaginosa, vários estudos relatam que o teor de óleo em algumas espécies pode atingir 12% [36]. Além do mais, alguns autores descrevem o óleo de bolota como tendo um sabor, valor nutricional e perfil lipídico idênticos ao azeite, para além de ter outras características semelhantes como a cor, índice de refração, coeficiente de extinção UV, índice de saponificação e índice de iodo, apresentando também uma boa estabilidade oxidativa [38]. Em algumas espécies como a *Q. suber* e *Q. ilex*, o perfil de ácidos gordos é idêntico ao do óleo de lentisco (*Pistacia lentiscus*) e a outros óleos edíveis, como girassol, amendoim, algodão e abacate.

#### Perspetivas futuras

O investimento económico na valorização da bolota poderá ser inicialmente elevado, mas justificar-se-á devido às características nutricionais e energéticas referidas anteriormente. Hoje em dia, as bolotas são vistas como um recurso emergente, com elevado potencial para integrar a dieta alimentar. Para que esta nova abordagem seja integralmente conseguida, será essencial efetuar mais estudos sobre a caracterização nutricional e química das diferentes espécies produtoras de bolota, no sentido de desenvolver novos produtos competitivos no mercado, com comprovados benefícios para a saúde do consumidor.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia/Ministério da Educação e Ciência (FCT/MEC) através do projeto UID/QUI/50006/2013 - POCI/01/0145/FEDER/007265 cofinanciado pelo FEDER, sob o acordo de parceria. J.C.M. Barreira agradece à FCT, POPH-QREN e FSE pela sua bolsa de pós-doutoramento (SFRH/BPD/72802/2010). Os autores agradecem à Telma Oliveira pelo diagrama esquemático apresentado na Figura 1.

#### Referências

- [1] Bond, A., & Morrison-Saunders, A. (2011). Re-evaluating sustainability assessment: aligning the vision and the practice. *Environmental Impact Assessment*, 31: 1-17.
- [2] Spiertz, H. (2010). Food production, crops and sustainability: restoring confidence in science and technology. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2: 439-443.
- [3] Grunert, K. G., Sophie, H., & Wills, J. (2014). Sustainability labels on food products: consumer motivation, understanding and use. *Food Policy*, 44: 177-189.
- [4] Vinceti, B., Termote, C., Ickowitz, A., Powel, B., Kehlenbeck, K., & Hunter, D. (2013). The contribution of forests and trees to sustainable diets. *Sustainability*, 5: 4797-4824.
- [5] Reisch, L., Eberle, U., & Lorek, S. (2013). Sustainable food consumption: an overview of contemporary issues and policies. *Sustainability Science Practice & Policy*, 9: 7-25.
- [6] World Summit on Food Security (WSFS). Declaration of the World Summit on Food Security. 2009.
- [7] Sánchez-Burgos, J. A., Ramírez-Mares, M. V., Larrosa, M. M., Gallegos-Infante, J. A., González-Laredo, R. F., Medina-Torres, L., & Rocha-Guzmán, N. E. (2013). Antioxidant, antimicrobial, antitopoisomerase and gastroprotective effect of herbal infusions from four *Quercus* species. *Industrial Crops and Products*, 42: 57-62.
- [8] Galván, J. V., Valledor, L., Cerrillo, R. M. N., Pelegrín, E. G., & Jorrín-Novo, J. V. (2011). Studies of variability in Holm oak (*Quercus ilex* subsp. *ballota* [Desf.] Samp.) through acorn protein profile analysis. *Journal of Proteomics*, 74: 1244-1255.
- [9] Barreira, J. C. M., Casal, S., Ferreira, I. C. F. R., Oliveira, M. B. P. P., & Pereira, J. A. (2009). Nutritional, fatty acid and triacylglycerol profiles of *Castanea sativa* Mill. cultivars: A compositional and chemometric approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 2836-2842.
- [10] Barreira, J. C. M., Casal, S., Ferreira, I. C. F. R., Peres, A. M., Pereira, J. A., & Oliveira, M. B. P. P. (2012). Chemical characterization of chestnut cultivars from three consecutive years: Chemometrics and contribution for authentication. *Food and Chemical Toxicology*, 50: 2311-2317.
- [11] Braga, N., Rodrigues, F., & Oliveira, M. B. P. P. (2015). *Castanea sativa* by-products: a review on added value and sustainable application. *Natural Product Research*, 29: 1-18.
- [12] Amaral, J. S., Alves, M. R., Seabra, R. M., & Oliveira, M. B. P. P. (2005). Vitamin E composition of walnuts (*Juglans regia* L.): A 3-year comparative study of different cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 5467-5472.

- [13] Liao, W., Lai, T., Chen, L., Fu, J., Sreenivasan, S. T., Yu, Z., & Ren, J. (2016). Synthesis and characterization of a walnut peptides–zinc complex and its antiproliferative activity against human breast carcinoma cells through the induction of apoptosis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64: 1509-1519.
- [14] Amaral, J. S., Casal, S., Alves, M. R., Seabra, R. M., & Oliveira, M. B. P. P. (2006). Tocopherol and tocotrienol content of hazelnut cultivars grown in Portugal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 1329-1336.
- [15] Locatelli, M., Coisson, J. D., Travaglia, F., Bordiga, M., & Arlorio, M. (2015). Impact of roasting on identification of hazelnut (*Corylus avellana* L.) origin: A chemometric approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63: 7294-7303.
- [16] Ferreira-Dias, S., Valente, D.G., & Abreu, J. M. F. (2003). Pattern recognition of acorns from diferente *Quercus* species based on oil content and fatty acid profile. *Grasas Aceites*, 54: 384-391.
- [17] INE. (2013). Estatísticas Agrícolas. Instituto Nacional de Estatística IP, Lisboa, Portugal.
- [18] Martins, M., Tenreiro, R., & Oliveira, M. M. (2003). Genetic relatedness of Portuguese almond 346 cultivars assessed by RAPD and ISSR markers. *Plant Cell Reports*, 22: 71-78.
- [19] Barreira, J. C. M., Ferreira, I. C. F. R., Oliveira, M. B. P. P., & Pereira, J. A. (2008). Antioxidant activities of the extracts from chestnut flower, leaf, skins and fruit. *Food Chemistry*, 107: 1106-1113.
- [20] Costa, A., S. G., Alves, R. C., Vinha, A. F., Barreira, S. V. P., Nunes, M. A., Cunha, L. M., & Oliveira, M. B. P. P. (2014). Optimization of antioxidants extraction from coffee silverskin, a roasting by-product, having in view a sustainable process. *Industrial Crops and Products*, 53: 350-357.
- [21] Rakić, S., Petrović, S., Kukić, J., Jadranin, M., Tešević, V., Povrenović, D., & Šiler-Marinković, S. (2007). Influence of thermal treatment on phenolic compounds and antioxidant properties of oak acorns from Serbia. *Food Chemistry*, 104: 830-834.
- [22] Deforce, K., Bastiaens, J., Calster, H. V., & Vanhoutte, S. (2009). Iron age acorns from Boezing (Belgium): the role of acorn consumption in prehistory. *Archaologisches Korrespondenzblatt*, 39: 381-392.
- [23] Gea-Izquierdo, G., Cañellas, I., & Montero, G. (2006). Acorn production in Spanish holm oak woodlands. *Invest Agraria Sistem Recur For* 15: 339-354.
- [24] Rosenberg, D. (2008). The possible use of acorns in past economies of the southern levant: a staple food or a negligible food source? *Levant*, 40: 167-175.
- [25] Correia, P. R., Nunes, M. C., & Beirão-da-Costa, M. L. (2013). The effect of starch isolation method on physical and functional properties of Portuguese nut starches. II. *Q. rotundifolia* Lam. and *Q. suber* Lam. acorns starches. *Food Hydrocolloid*, 30: 448-455.
- [26] Korus, J., Witczak, M., Ziobro, R., & Juszcak, L. (2015). The influence of acorn flour on rheological properties of gluten free dough and physical characteristics of the bread. *European Food Research and Technology*, 6: 1135-1143.
- [27] Kasarda, D. D. (2013). Can an increase in celiac disease be attributed to an increase in the gluten content of wheat as a consequence of wheat breeding? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 1155-1159.
- [28] Matos, M. E., & Rosell, C. M. (2013). Quality indicators of rice-based gluten-free bread-like products: relationships between dough rheology and quality characteristics. *Food and Bioprocess Technology*, 6: 2331-2341.
- [29] O'Shea, N., Arendt, E., & Gallagher, E. (2014). State of the art in gluten-free research. *Journal of Food Science*, 79: 1067-1076.
- [30] Tejerina, D., García-Torres, S., Vaca, M. C., Vásquez, F. M., & Cava, R. (2011). Acorns (*Quercus rotundifolia* Lam.) and grass as natural sources of antioxidants and fatty acids in the "montanera" feeding of Iberian pig: intra- and inter-annual variations. *Food Chemistry*, 124: 997-1004.
- [31] Livingstone, K., Givens, D., Cockcroft, J., Pickering, J., & Lovegrove, J. (2013). Is fatty acid intake a predictor of arterial stiffness and blood pressure in men? Evidence from the caerphilly prospective study. *Nutrition Metabolism & Cardiovascular Diseases*, 23: 1079-1085.
- [32] Lie, D. (2004). Dietary fatty acids may reduce risk of cognitive decline. *Neurology*, 62: 275-280.
- [33] Karolyi, D., Salajpal, K., Kiš, G., Đikić, M., & Jurić, I. (2007). Influence of finishing diet on fatty acid profile of longissimus muscle of Black Slavonian pigs. *Poljoprivreda*, 13: 176-179.
- [34] Cruz, B. R., Abraão, A. S., Lemos, A. M., & Nunes, F. M. (2013). Chemical composition and functional properties of native chestnut starch (*Castanea sativa* Mill.). *Carbohydrate Polymers*, 94: 594-602.
- [35] Cañellas, I., Roig, S., & San Miguel, A. (2003). Caracterización y evolución annual del valor bromatológico de las quercíneas mediterráneas. Pastos, desarrollo y conservación, Granada, Spain.
- [36] Rababah, T., Ereifej, K., Al-Mahasneh, M., Alhamad, M., Alrababah, M., & Al-u'datt, M. (2008). The physicochemical composition of acorns for two Mediterranean *Quercus* species. *Journal of Agricultural Science*, 4: 131-137.
- [37] Rashid, R. M. S., Sabir, D. A., & Hawramee, O. K. (2014). Effect of sweet acorn flour of common oak (*Quercus aegilops* L.) on locally Iraqi pastry (kulicha) products. *Journal Zankoy Sulaimani*, 16: 244-249.
- [38] Al-Rousan, W. M., Al-Ismael, K. M., Attlee, A., Shaker, R.R., & Osaili, T. M. (2013). Characterization of acorn fruit oils extracted from selected Mediterranean *Quercus* species. *Grasas y Aceites*, 64: 554-560.

## Avaliação das propriedades nutricionais e sensoriais de *snacks* de castanha (*Castanea sativa* Mill.)

**Teresa Delgado<sup>1,2,3</sup>, Elsa Ramalhosa<sup>1,2</sup>, José Alberto Pereira<sup>2</sup> e Susana Casal<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Investigação de Montanha (CIMO) - <sup>2</sup>Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de St<sup>a</sup> Apolónia, Apartado 1172, 5300-253 Bragança, Portugal; <sup>3</sup>LAQV/REQUIMTE, Laboratório de Bromatologia e Hidrologia, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira n.º 228, 4050-313 Porto, Portugal; \*Autor correspondente: sucasal@ff.up.pt

### Abstract

Aiming to increase the market offer of chestnut based products, for both increased economical return and shelf life, different preservation methods were tested on sliced chestnut. Hot air convective drying, osmotic dehydration, and freeze-drying, followed by both sensorial and chemical analysis (proximate composition, free sugars, organic acids and lipid profiles) during a storage period of up to 60 days were performed.

Freeze-dried was the method that better preserved samples freshness, particularly regarding starch and ascorbic, but lipid oxidation after 60 days was higher. Osmotic dehydration followed by oven drying provided the highest sensorial scored samples, with increased lipid protection at expenses of sugar incorporation. In opposition, oven dried samples were less accepted from the sensorial point of view, despite the low composition variability. Along storage, the major variations were observed on the ascorbic acid contents, requiring more effective measures to prevent it. Both freeze-drying and osmotic dehydration followed by hot air convective drying are good methods to reduce chestnut losses associates with its natural perishability, while increasing market offer of healthy snacks.

### Introdução

A produção de castanha tem um peso importante na economia Portuguesa, em particular na região de Trás-os-Montes, a maior área de produção nacional deste fruto seco. A conservação da castanha para consumo ao longo do ano é determinante para aumentar a o seu rendimento, uma vez que esta sofre perda de peso e degradação por desenvolvimento microbiano se não for conservada com métodos adequados. Atualmente, e para além da venda em fresco na altura da colheita, o método mais comum consiste no congelamento após descasque.

Em termos nutricionais, a castanha é um fruto seco com propriedades interessantes, principalmente devido ao seu baixo teor em gordura e quantidades significativas de fibras alimentares, para além de não conter glúten (Goulão et al., 2001). Ainda assim, o seu consumo na dieta português é reduzido, sendo de extrema importância criar novos produtos com base neste fruto seco, com base em métodos de conservação e transformação alternativos e inovadores, de forma a adicionar valor económico, aumentar o tempo de prateleira e valorizar os frutos rejeitados pela indústria, como é o caso dos frutos de pequena dimensão.

Neste contexto, pretendeu-se avaliar de forma comparativa a utilidade da secagem por convecção forçada com ar quente, desidratação osmótica e liofilização na produção de *snacks* de castanha, a partir de castanha fatiada. Do ponto de vista industrial, a secagem por convecção forçada com ar quente é o método de desidratação mais utilizado no processamento alimentar industrial. A desidratação osmótica, preparada com soluções salinas ou açucaradas, é uma técnica simples e de baixo custo já utilizada em diversos alimentos. Por outro lado, a liofilização, um método de “desidratação a frio”, apresenta elevados custos de produção, mas possibilita uma preservação mais eficiente dos constituintes naturais dos alimentos, com vantagens do ponto de vista de saúde.

Apesar de se encontrarem na literatura diversos estudos com castanha que abordam a secagem por convecção forçada com ar quente e a desidratação osmótica (Attanasio et al., 2004; Cletus & Carson, 2008; Chenlo et al., 2007; Guiné & Fernandes, 2006; Moreira et al., 2005,2007,2011), não foi ainda avaliada a sua utilidade como método de conservação de castanha fatiada, o que permitiria aproveitar frutos de



menor dimensão ao mesmo tempo que se cria mais diversidade de oferta deste produto. Deste modo, no presente trabalho pretendeu-se elaborar *snacks* alternativos de castanha, com um alargamento do tempo de prateleira, menor risco microbiológico e menores perdas económicas do ponto de vista de desidratação e de custos energéticos na sua preservação a longo prazo. Estudaram-se os efeitos da secagem por convecção forçada com ar quente, desidratação osmótica e liofilização nas propriedades nutricionais da castanha fatiada, tempo de prateleira dos produtos desenvolvidos e aceitabilidade pelo consumidor.

## Material e Métodos

### Amostragem

Utilizaram-se castanhas (*Castanea sativa* M.) da variedade Longal, descascadas e fatiadas (2-3 mm de espessura) (Figura 1). Foram aplicados quatro métodos de desidratação: secagem por convecção forçada com ar quente (50 °C, 3 horas); desidratação osmótica (83% de concentração de açúcar, 20 °C, 9.2 horas); desidratação osmótica seguida de secagem (combinação das anteriores); e liofilização (24 horas). Refira-se que as condições aplicadas na DO foram otimizadas num estudo prévio (Delgado, 2016). Após cada um dos tratamentos de desidratação, todas as amostras foram conservadas em sacos de poliéster e armazenadas durante 7, 15, 30, 45 e 60 dias, à temperatura ambiente e no escuro. Após cada um destes períodos, as amostras foram avaliadas do ponto de vista sensorial e químico pelos métodos abaixo descritos.



**Figura 1** - Aspeto das castanhas nas diferentes etapas de preparação

### Análises Químicas

A análise nutricional foi efetuada através dos métodos oficiais (AOAC, 1995). O amido e a amilose foram determinados através do kit enzimático (Megazyme). Para quantificação

dos ácidos gordos, açúcares livres, ácidos orgânicos e vitamina E recorreu-se a técnicas cromatográficas diversas (Delgado, 2016).

### Análise Sensorial

A qualidade sensorial das castanhas secas foi avaliada por um painel de onze provadores semi-treinados, ao longo do armazenamento, designadamente aos 0, 7, 15, 30, 45 e 60 dias. Os parâmetros avaliados foram a doçura, dureza, crocância, frescura e apreciação global, tendo os resultados sido expressos numa escala de 1-10, em que “1” indicava a ausência de uma dada característica ou um nível inaceitável, enquanto “10” indicava excelente qualidade.

## Resultados e Discussão

No presente estudo apresentam-se os resultados referentes ao efeito de diferentes métodos de desidratação nas propriedades químicas e sensoriais de castanhas fatiadas, bem como a conservação dos diferentes produtos desidratados elaborados ao longo do armazenamento.

A preparação pelo método de desidratação osmótica originou um produto final com elevada atividade da água ( $0,882 \pm 0,004$ ), favorecendo o desenvolvimento de fungos, escurecimento e fermentação das amostras ao longo do armazenamento, tendo sido por isso descartado. Apenas a conjugação da desidratação osmótica com uma etapa posterior de secagem permitiu uma eficiente preservação das amostras, tendo sido avaliada em paralelo com a secagem por ar quente e liofilização.

A Tabela 1 compila os dados mais importantes do ponto de vista nutricional e sensorial das amostras aquando da sua preparação e após 60 dias de conservação. Os dados dos tempos intermédios, nomeadamente, 7, 15, 30 e 45 dias serão apenas discutidos num contexto de tendências de comportamento, mas não se apresentam os seus valores individuais.

Do ponto de vista de eficiência na desidratação, os valores da atividade da água ( $A_w$ ), permitem verificar que a liofilização é o método que origina menor água livre, com um potencial de preservação a longo prazo superior. Ainda assim, os valores das amostras secas diretamente ou após desidratação osmótica encontram-se próximos de 0,6, sendo típicos de frutos secos e estando abaixo do limite para desenvolvi-

mento fúngico. Relativamente à humidade, esta apresenta-se bastante equivalente entre processos, com uma manutenção após 60 dias, exceto nas amostras desidratadas onde se verifica um ligeiro aumento da humidade com o armazenamento mas para valores ainda dentro dos apresentados pelas restantes amostras.

Relativamente aos teores de proteína e gordura verificaram-se diferenças significativas entre processos, com menores teores nas amostras obtidas por desidratação osmótica. Este facto pode estar relacionado com o aumento de matéria seca, pela incorporação de açúcares, ou mesmo de alguma solubilização para o meio osmótico devido às alterações nas paredes celulares, resultantes da elevada pressão osmótica (Sacchetti et al., 2001). Ao longo do armazenamento, as diferenças entre métodos mantiveram-se praticamente constantes. Em termos de ácidos gordos componentes da gordura, apesar das castanhas apresentarem um teor em gordura baixo, esta é essencialmente constituída por ácidos gordos insaturados, sendo os polinsaturados os maioritários, uma situação benéfica do ponto de vista de saúde. Em termos globais, a proporção de polinsaturados foi semelhante para os diversos métodos de preservação e ao longo do tempo de armazenamento. Contudo, a relação ómega 6/ómega 3 aumentou ligeiramente, em particular na liofilização, devido a uma ligeira perda de ácido linoléico em relação ao linoleico, mais sensível à oxidação. Neste contexto, a desidratação osmótica mostrou-se mais protetora à oxidação lipídica, provavelmente devido à menor porosidade da amostra, uma vez que os espaços livres criados pela desidratação a quente ou a frio (liofilização) aumentam a área de superfície de oxidação e no caso da amostra desidratada osmoticamente estes espaços serem preenchidos com solução açucarada. Do ponto de vista da proteção lipídica, a vitamina E também é um importante fator. Se comparada em termos de massa de gordura, o teor inicial é ligeiramente inferior nas amostras liofilizadas, logo no início quer e após 60 dias de conservação, indicativo dessa mesma oxidação.

A doçura é um parâmetro apreciado pelos consumidores deste fruto seco. Assim, foi estudado o efeito dos métodos de desidratação sobre o teor em amido, amilose e açúcares livres. Em relação ao amido, o método que melhor preservou a estrutura do amido e da amilose foi a liofilização, seguida das secas com ar quente e por fim das desidratadas osmoticamente e secas, com uma redução do teor em ami-

do. Em termos de amilose não foram observadas diferenças significativas entre métodos de desidratação no início nem ao longo do armazenamento. Relativamente aos açúcares livres verificou-se maiores diferenças, motivadas principalmente pela incorporação de sacarose no processo de desidratação osmótica, que duplica em relação às restantes amostras. Ainda assim é interessante verificar que este aumento não se traduz num aumento no valor calórico das amostras. Em termos de tempo de armazenamento, os teores de sacarose não variaram significativamente. Em relação à glucose e frutose (dados não apresentados) não foram observadas diferenças significativas entre métodos, com a exceção das amostras desidratadas por convecção forçada com ar quente, com maiores teores em glucose e frutose livre, quer no início quer ao longo do armazenamento, provavelmente relacionados com a ocorrência de alguma hidrólise, térmica ou enzimática.

Os ácidos orgânicos são outros constituintes de elevada importância presentes nos frutos, podendo afetar as características organolépticas (Vaughan & Geissler, 2009) e ter um efeito protetor na saúde devido às suas propriedades antioxidantes (Silva et al., 2004). Neste trabalho quantificaram-se quatro ácidos orgânicos: o ácido málico foi o ácido orgânico maioritário, seguido do cítrico e, em menores quantidades, o ascórbico (vitamina C) e fumárico. Foram verificadas diferenças significativas entre métodos de desidratação logo após aplicação destes (zero dias de armazenamento), tendo sido os maiores valores encontrados após secagem por convecção forçada com ar quente, significativamente superiores às amostras obtidas por desidratação osmótica. Em relação ao armazenamento, verificou-se um decréscimo em todos os métodos aplicados, indicando a sua possível degradação. De todos, o ácido cítrico foi o componente mais estável ao armazenamento. Foi dada particular relevância ao ácido ascórbico, pela sua função vitamínica, tendo-se verificado uma melhor conservação por liofilização, seguida da secagem por convecção forçada com ar quente, e com perdas superiores na desidratação osmótica, provavelmente por solubilização no meio aquoso externo. Contudo, verificou-se que todos os métodos aplicados promoveram uma forte oxidação deste composto com o armazenamento, sem diferenças entre métodos. O método de embalagem das amostras poderá aqui ser um fator importante, situação que carece de exploração, para poder preservar melhor este componente bioativo.

Em termos de análise sensorial, verificou-se uma boa aceitabilidade dos produtos desidratados elaborados no estudo por parte dos provadores, tendo sido o método da secagem por convecção forçada com ar quente aquele que originou o produto com menor aceitação, apresentando as amostras um aspeto “menos fresco” e um escurecimento com o armazenamento, provavelmente de origem enzimática. Quando se aplicaram em conjunto a desidratação osmótica seguida de secagem verificou-se uma boa aceitabilidade por parte dos provadores, tendo o produto obtido mantido um pouco mais a frescura ao longo do tempo de armazenamento. Contudo, a partir dos 45 dias observou-se um decréscimo mais acentuado na frescura, indicando que no futuro deverão ser realizados mais estudos para aumentar o tempo de prateleira deste produto. O método da liofilização foi aquele que melhor preservou as características originais da castanha, conseguindo manter a frescura até aos 60 dias de armazenamento.

### Conclusão

O presente trabalho demonstrou a viabilidade da preparação de castanha fatiada com um prazo de validade alargado por diferentes métodos. Demonstrou igualmente que cada método origina alterações do ponto de vista químico e sensorial distintas, visíveis logo após preparação e/ou após armazenamento. Em relação à aceitação dos consumidores a secagem tradicional por ar quente foi a menos valorizada. Em termos de conservação, as amostras preparadas por desidratação osmótica começam a perder a frescura original mais precocemente do que as amostras liofilizadas, carecendo em ambos os casos de estudos para encontrar alternativas de embalamento que permitam preservar as suas características de frescura por mais tempo. Assim, os métodos de liofilização e desidratação osmótica com secagem são os mais promissores, sendo o primeiro um produto “em natureza”, logo potencialmente mais procurado pelo consumidor que procura alimentos saudáveis. O segundo, apesar de mais doce, apresenta um valor calórico semelhante aos demais e constitui uma alternativa interessante aos *snacks* ricos em gordura e sal.

### Referências Bibliográficas

- AOAC, 1995. Official Methods of Analysis, 16th ed. Arlington, VA: Association of Official Analytical Chemists.
- Attanasio G, Cinquanta L, Albanese D, Di Matteo M, 2004. Effects of drying temperatures on physico-chemical properties of dried and rehydrated chestnuts (*Castanea sativa*). Food Chemistry, 88:583-90.
- Chenlo F, Moreira R, Fernández-Herrero C, Vázquez G, 2007. Osmotic dehydration of chestnut with sucrose: Mass transfer processes and global kinetics modelling. Journal of Food Engineering, 78:765-74.
- Cletus AB, Carson JK, 2008. Drying curves and apparent diffusivity of New Zealand chestnut variety “1015”. Journal of Food Engineering, 85:381-86.
- Delgado T, 2016. Chestnut-Drytech: Influence of drying technologies on physicochemical properties of chestnut fruits (*Castanea sativa* Mill.). Tese de Doutoramento em Ciências Farmacêuticas na Especialidade de Nutrição e Ciência Alimentar, apresentada à Universidade do Porto.
- Goulão L, Valdivieso T, Santana C, Oliveira CM, 2001. Comparison between phenetic characterisation using RAPD and ISSR markers and phenotypic data of cultivated chestnut (*Castanea sativa* Miller). Genetic Resources and Crop Evolution, 48:329-38.
- Guiné RPF, Fernandes RMC, 2006. Analysis of the drying kinetics of chestnuts. Journal of Food Engineering, 76:460-67.
- Moreira R, Chenlo F, Chaguri L, Vázquez G, 2005. Mathematical Modelling of the drying kinetics of Chestnut (*Castanea sativa* Mill.), Influence of the Natural shells. Food and Bioproducts Processing, 83:306-14.
- Moreira R, Chenlo F, Chaguri L, Oliveira H, 2007. Drying of chestnuts (*Castanea sativa* Mill.) after osmotic dehydration with sucrose and glucose solutions. Drying Technology, 25:1837-45.
- Moreira R, Chenlo F, Chaguri L, Mayor L, 2011. Analysis of chestnut cellular tissue during osmotic dehydration, air drying, and rehydration processes. Drying Technology, 29:10-8.
- Sacchetti G, Gianotti A, Dalla Rosa M, 2001. Sucrose-salt combined effects on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatments. Journal of Food Engineering, 49:163-73.
- Vaughan JG, Geissler CA, 2009. The new Oxford book of food plants. New York: Oxford University Press.
- Silva BM, Andrade PB, Valentão P, Ferreres F, Seabra RM, Ferreira MA, 2004. Quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit (pulp, peel, and seed) and jam: Antioxidant activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52:4705-12.

**Tabela 1** - Composição das amostras de castanha fatiada de acordo com o método de preservação e tempo de armazenamento (por 100g de peso fresco).

	Método de conservação					
	Secagem		Desidratação osmótica com secagem		Liofilização	
Tempo de armazenamento	0 dias	60 dias	0 dias	60 dias	0 dias	60 dias
Parâmetros analisados /						
Aw	0,681		0,656		0,295	
Humidade (g)	14,0	14,1	7,1	9,5	13,1	10,8
Proteína (g)	7,4	7,4	6,5	6,9	7,5	7,6
Hidratos de carbono (g)	59,1	52,0	64,8	64,9	64,3	66,6
dos quais sacarose (g)	13,8	13,1	30,2	29,8	16,0	14,2
Gordura (g)	2,7	2,7	2,0	2,2	2,7	3,0
da qual saturada (g)	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,6
monoinsaturada (g)	0,8	0,8	0,5	0,6	0,8	0,9
polinsaturada (g)	1,3	1,4	1,0	1,1	1,4	1,4
omega 6 / omega 3	7,7	8,1	7,5	7,5	7,8	8,3
Fibra (g)	15	22	18	15	11	10
Vitamina E (mg)	18	15	13	12	17	15
Ácidos orgânicos (mg)	1198	923	647	448	1199	817
dos quais vitamina C (mg)	69	8	33	9	86	9
kcal	321	306	339	336	333	344
Análise sensorial	5,6	4,3	7,4	5,6	7,2	5,8

## Utilização de subprodutos da castanha: um desafio para a indústria

**Francisca Rodrigues, M. Beatriz P.P. Oliveira**

LAQV@REQUIMTE – Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Rua Jorge Viterbo Ferreira, n.º 280, 4050-313 Porto, Portugal

franciscapintolisboa@gmail.com / [beatoliv@ff.up.pt](mailto:beatoliv@ff.up.pt)

### Abstract

*Castanea sativa* Mill. is a species of the Fagaceae family, abundant in south Europe and Asia. The fruits (chestnut) are an added value resource in producing countries. Chestnut economic value is increasing not only for nutritional qualities but also for the beneficial health effects related with its consumption. During chestnut processing, a large amount of waste material is generated namely shell (inner and outer), bur and leaves. Studies on chestnut by-products revealed a good profile of bioactive compounds with antioxidant, anticarcinogenic and cardioprotective properties. These agro-industrial wastes, after valorization, can be used by other industries, such as pharmaceutical, food or cosmetics, generating more profits, reducing pollution costs and improving social, economic and environmental sustainability.

The purpose of this review is to provide knowledge about the type of chestnut by-products produced, the studies concerning its chemical composition and biological activity, and also to discuss other possible applications of these materials.

**Keywords:** chestnut; *Castanea sativa*; by-products; sustainability; composition; review

### Introdução

*Castanea sativa* Mill. é uma espécie da família Fagaceae, maioritariamente presente em países do sul da Europa e da Ásia. Em Portugal a plantação de castanheiros ocupa uma área de cerca de 35 000 hectares, com uma produção anual de cerca 24,7 mil toneladas de castanha [1]. Trás-os-Montes é a principal região produtora, com mais de 75% de toda a quota nacional, sendo uma importante fonte de rendimento para toda a região [1]. A produção de castanha tem como principal destino a exportação, nomeadamente para Espanha, Itália e França, e para o mercado interno [1]. De modo a preservar o património genético e a qualidade da castanha foram criadas quatro regiões com denominação de origem protegida (Terra Fria, Padrela, Soutos da Lapa e Marvão) [1]. A nível internacional, a produção de castanha é significativa, estando distribuída por vários continentes. Na China abunda a *C. mollissima*, enquanto na República da Coreia predomina a *C. crenata*, sendo ambas árvores de porte mais pequeno que a *C. sativa*.

#### 1 - Composição da castanha

O fruto do castanheiro é composto pela semente, casca (interna e externa) e ouriço, (Figura 1).



Figura 1 - Constituição do fruto de *Castanea sativa*.

As sementes (castanha) são muito apreciadas nos países mediterrânicos, em particular no Outono, sendo consumidas ao natural ou assadas/cozidas [2]. Contudo, a preparação culinária altera muitas vezes as propriedades sensoriais e nutricionais das castanhas, melhorando as suas características organolépticas, os nutrientes disponíveis e o tempo de vida útil [2-3]. De acordo com Nazzaro *et al.* a assadura preserva de forma mais eficaz o conteúdo mineral e o teor de polifenóis da castanha [4]. Outros autores concluíram que as castanhas cozidas são uma boa fonte de ácidos orgânicos e compostos fenólicos, com uma quantidade significativa de polifenóis, ácidos gálico e elágico, bem como taninos hi-

drolisáveis e condensados [5-7]. De acordo com o seu perfil nutricional, a castanha é considerada uma importante fonte de energia [3, 8]. Além disso, é constituída por ácidos gordos insaturados, como o ácido oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e  $\alpha$ -linolénico (C18:3) associados à prevenção de doenças cardiovasculares. Apresenta ainda na sua constituição vitamina E, cuja principal forma é o  $\alpha$ -tocoferol, a qual atua como antioxidante, prevenindo a peroxidação lipídica pelas espécies reativas de oxigénio (ERO) e o desenvolvimento de doenças neurodegenerativas [8-9]. A vitamina E é um marcador de autenticidade, permitindo a identificação de diferentes variedades de castanha, de acordo com o seu perfil de tocoferóis e tocotrienóis [10].

## 2 - Sustentabilidade da indústria processadora de *Castanea sativa*

O processamento da castanha envolve várias fases e visa principalmente o fim alimentar, sendo os outros produtos vegetais (folhas, cascas e ouriços) considerados resíduos. O reaproveitamento destes subprodutos representa um novo desafio para a indústria, que deve procurar aplicações inovadoras, contribuindo para o desenvolvimento de produtos com valor acrescentado e respondendo, ao mesmo tempo, às preocupações de sustentabilidade ambiental. A Figura 2 representa os subprodutos em estudo que resultam do processamento da castanha.



**Figura 2** - Subprodutos da castanha resultantes do seu processamento.

Com efeito, o conceito de sustentabilidade na indústria produtora de castanha é um tópico de extrema importância. Na realidade, este conceito surgiu na década de 70, mas foi em 1987 que se definiram os seus pilares fundamentais: a economia, a sociedade e o ambiente. Através da reutilização dos subprodutos agroalimentares da indústria da castanha é possível gerar benefícios económicos para a indústria, permitindo a criação de novos postos de trabalho, ao mesmo tempo que se diminui o impacto destes resíduos no meio ambiente. Por norma, estes subprodutos são usados como combustível ou simplesmente considerados lixo, não lhes sendo atribuída qualquer outra aplicação. Os diferentes estudos que têm vindo a ser conduzidos nos subprodutos da castanha, nomeadamente ao nível da folha, casca e ouriço, têm revelado o seu elevado teor em compostos fenólicos, os quais conferem uma significativa atividade biológica, em particular atividade antioxidante [8]. Neste sentido, os extratos dos subprodutos da castanha podem contribuir para a sustentabilidade desta indústria, sendo necessário o desenvolvimento de métodos de baixo custo, capazes de extrair compostos com atividade biológica, passíveis de serem utilizados em diferentes indústrias, diminuindo assim o impacto negativo destes resíduos sobre o meio ambiente.

## 3- Subprodutos da *Castanea sativa* Mill

### 3.1 Folhas

A história comprova o longo uso de folhas de *C. sativa* em preparações medicinais. As infusões de folhas de castanheiro foram, durante muitos anos, utilizadas para tratar a tosse, a diarreia e a doença reumática, enquanto a casca da castanha tinha a sua principal aplicação como combustível [11]. As folhas têm assim a sua valorização reforçada devido à presença de compostos bioativos, em particular polifenóis. Estes compostos são os metabolitos secundários mais abundantes nas plantas, intervindo diretamente no stresse oxidativo. O stresse oxidativo ocorre quando o balanço entre a produção e a eliminação de ERO, espécies reativas de azoto (ERA) e espécies reativas de enxofre (ERE) está comprometido, levando ao seu excesso [12]. Os principais alvos de espécies pró-oxidantes são as proteínas, o ácido desoxirribonucleico (ADN) e o ácido ribonucleico (ARN), açúcares e lípidos

[12]. Os polifenóis estão associados a propriedades benéficas para a saúde, atuando como agentes antitumorais, anti-alérgicos, antiagregantes plaquetários, anti-iskémicos e anti-inflamatórios devido às suas capacidades antioxidantes [13-14]

#### - Efeito protetor na diabetes

A progressão da diabetes, pode estar relacionada com o excesso da produção de espécies reativas, relacionadas com uma diminuição das concentrações de glutathione na sua forma reduzida (GSH) [15]. Na realidade, o stresse oxidativo desempenha um papel ativo no desenvolvimento da resistência à insulina e tolerância à glucose, conduzindo a uma disfunção das células  $\beta$  do pâncreas e à disfunção mitocondrial [16]. Estas estão envolvidas no desenvolvimento da diabetes e a sua falha pode implicar o agravamento da doença. Lenzen *et al.* verificaram a atividade de agentes antioxidantes no controlo do desenvolvimento da diabetes [17]. O Streptozotocin (STZ) conduz, normalmente, à geração de ERO e de quantidades tóxicas de óxido nítrico, as quais causam danos no ADN e morte de células  $\beta$  do pâncreas [17]. Este fator pode ser o motivo para o aumento da peroxidação lipídica verificada na diabetes, após indução pelo STZ. Com efeito, as propriedades antioxidantes apresentadas pelo extrato de folhas de *C. sativa* tiveram bons resultados na prevenção do stresse oxidativo em células pancreáticas de ratos [18]. Os extratos foram capazes de aumentar a viabilidade celular após o tratamento com STZ, inibindo a peroxidação lipídica [18]. Em células tratadas com STZ, juntamente com os extratos de castanha, verificou-se um aumento nas concentrações de GSH, o que comprova o efeito positivo destes extratos na prevenção da diabetes [18].

#### - Atividade Antibacteriana e Alelopática

As plantas são produtoras de moléculas bioativas com capacidade de interagir com outros organismos no meio ambiente. Esta interação pode levar à inibição do crescimento de bactérias e fungos, característica da atividade antibacteriana, ou modular o desenvolvimento de outros vegetais, demonstrando uma atividade alelopática [19]. O desenvolvimento de resistência aos agentes antibacterianos existentes e a escassez de bons agentes antifúngicos motiva a pesquisa de novas moléculas com efeitos terapêuticos.

Os compostos fenólicos são sintetizados pelas plantas em resposta a infeções microbianas, podendo atuar como agentes antimicrobianos naturais. A sua forma de ação pode passar pela atuação direta sobre a membrana ou a parede celular dos microrganismos [20]. A eficácia da utilização de compostos fenólicos no crescimento de bactérias (gram positivas e gram negativas) e bolores foi testada em ensaios microbianos. As atividades antibacteriana e alelopática foram avaliadas numa fração solúvel de acetato de etilo do extrato aquoso de folhas de *C. sativa* [21]. Este extrato foi testado contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas demonstrando atividade antibacteriana contra sete estirpes bacterianas: *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter aerogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa* e *E. cloacae*. As bactérias *E. aerogenes* e *S. aureus* foram as mais sensíveis [21]. A concentração mais baixa capaz de inibir o crescimento bacteriano foi 62,5 $\mu$ g/ml. A quercetina e a rutina foram os flavonoides mais ativos nos ensaios antibacterianos. Deste modo, estes extratos podem vir a ter um enorme potencial para utilização na indústria farmacêutica ou alimentar.

#### - Aplicação Tópica

A pele é constantemente exposta a diferentes radiações. A radiação ultravioleta (UV) da luz solar pode causar danos a curto e longo prazo. O envelhecimento é um processo natural da pele que está estreitamente relacionado com o stresse oxidativo. Os efeitos a longo prazo passam, essencialmente, pelo fotoenvelhecimento, perda de elasticidade, aparecimento de manchas e, em situação extrema, cancro da pele [22]. As radiações UV provocam danos na pele devido à geração de ERO e ERA, as quais interagem com proteínas, lípidos e ADN, resultando em modificações estruturais e funcionais no tecido cutâneo. Por outro lado, as radiações UV e as ERO estão envolvidas em doenças de pele, como eritema, cancro, psoríase, acne, vasculite cutânea, dermatite de contacto alérgica e fotoenvelhecimento [23].

Um estudo recente avaliou a utilização de extratos etanólicos de *C. sativa* para futuras aplicações tópicas [24]. Foi verificada uma forte absorção a 280 nm, o que faz prever uma possível eficácia deste extrato na prevenção de danos induzidos por radiações UV. O extrato era essencialmente composto por compostos fenólicos (ácidos clorogénico e elágico,

rutina e quercetin). Um ensaio *in vivo* realizado através de um patch teste em 20 voluntários humanos revelou resultados muito promissores [24]. Um outro estudo caracterizou uma formulação tópica contendo um extrato etanólico de folhas de *C. sativa* [25]. A estabilidade física, microbiológica e funcional para 6 meses de armazenamento foi confirmada para valores de temperatura de 20°C e 40°C. O aumento da temperatura para 40°C causou algumas modificações nas propriedades reológicas da formulação e a diminuição da eficácia antioxidante do extrato. Este facto pode estar relacionado com as alterações do teor de rutina, a qual é instável a temperatura mais elevada. Além disso, sendo a rutina o principal composto fenólico do extrato, a diminuição da propriedade antioxidante está relacionada com este aumento de temperatura. A formulação tópica contendo o extrato de folha de *C. sativa* provou ser segura e estável, podendo vir a ser usada na indústria cosmética para a prevenção e tratamento de disfunções mediadas pelo stresse oxidativo e fotoenvelhecimento.

### 3.2 Cascas

As cascas da castanha, além de poderem ser utilizadas como biocombustível, podem ver o seu potencial de aplicação valorizado devido à presença de compostos fenólicos na sua composição, que conferem características antioxidantes, bem como a potencialidade de outro tipo de aplicações.

#### - Potencial uso como adsorvente de metais

O uso de subprodutos ou resíduos provenientes de operações industriais e da agricultura como bioadsorventes, para a remoção de metais pesados tóxicos de água, está em fase de estudo [26]. Cobre, chumbo, zinco e cádmio são frequentes em efluentes industriais [27], sendo a sua toxicidade, bioacumulação e persistência na natureza fatores de preocupação. A bioadsorção é vista como uma nova alternativa às tecnologias convencionais de remoção de contaminantes metálicos de efluentes aquosos [28]. Esta tecnologia mostrou grandes vantagens comparativamente com os tratamentos convencionais. A elevada eficiência, o baixo custo, a regeneração de bioadsorventes e a possibilidade de recuperação de metais foram algumas das vantagens demonstradas [28]. A casca da castanha demonstrou ter um elevado potencial para ser usada como adsorvente de metais pesados, sendo uma boa opção para a remoção de iões tóxicos de águas residuais com eficiência similar e menores custos,

comparativamente com outros adsorventes disponíveis no mercado [29]. Vázquez *et al.* utilizaram um pré-tratamento de cascas de castanha com formaldeído e verificaram o seu efeito na concentração inicial do catião, da temperatura e do pH, de modo a otimizar a remoção de iões chumbo, cobre e zinco, a partir de uma solução aquosa [30]. A casca da castanha foi tratada com formaldeído, em meio ácido, para polimerizar e imobilizar os compostos fenólicos solúveis em água [30]. A capacidade máxima da adsorção foi obtida com os iões de chumbo e a ordem de afinidade dos iões para a casca foi:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . Além disso, verificou-se um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura e do pH [30].

#### - Potencial uso como substituto do fenol na formulação de colas

A indústria madeireira utiliza colas constituídas por misturas de fenol com formaldeído (PF), ureia com formaldeído (UF) e melamina, ureia e formaldeído (MUF) [31]. O produto agredente PF é o mais utilizado devido à sua elevada resistência à água, tornando-o adequado para aplicações exteriores, proporcionando uma alta resistência à humidade e uma boa estabilidade à temperatura. Os principais problemas no uso deste tipo de produtos (PF) são a composição em materiais não renováveis (combustíveis fósseis) e os custos do fenol [32]. A utilização de produtos naturais, tais como taninos e lignina como substitutos de fenol em formulações, estão a ser estudados, com base na sua similaridade estrutural e elevada reatividade, apresentando benefícios económicos e ambientais [33]. Com efeito, os taninos da casca, sob diferentes condições, podem ser utilizados como potenciais substitutos do fenol.

#### - Potencial aplicação na indústria do curtimento de peles

O tratamento de águas residuais do curtimento das peles representa um dos maiores problemas na indústria do couro, devido ao difícil controlo da poluição e aos seus custos. Cerca de 90% deste processo recorre a sais de crómio (III), sendo este considerado um resíduo perigoso para o meio ambiente [34]. No processo de curtimento das peles pode evitar-se a sua degradação, estabilizando a estrutura do colagénio [34-35]. Esta estabilização, feita pelo crómio, tem tido alguns avanços na procura de alternativas. Os taninos vegetais são compostos naturais considerados como uma



opção mais vantajosa para o meio ambiente, adequada para substituir os sais de crómio, conferindo ainda diferentes propriedades organolépticas e químicas aos couros [36]. Vázquez *et al.* extraíram os taninos da casca da castanha, utilizando água e diferentes soluções aquosas alcalinas [37]. O rendimento da extração obtido para a casca da castanha atingiu os valores descritos para taninos já comercializados [37].

#### - Aplicação Tópica

Rodrigues *et al.* avaliaram o potencial antioxidante de extratos hidroalcoólicos de casca de castanha de três regiões distintas de Portugal (Trás-os-Montes, Minho e Beira-Alta) [38]. Os extratos demonstraram um elevado teor antioxidante, em particular os extratos da região de Trás-os-Montes, sugerindo ser um ingrediente ativo promissor com potencial aplicação ao nível da indústria cosmética e de suplementos alimentares. Acresce ainda o facto de estudos recentes efetuados em subprodutos da castanha concluírem que todas as amostras apresentam elevadas quantidades de compostos fenólicos, quando extraídos com água, com teores decrescentes da casca externa, casca interna, folhas e flores [5, 30]. A casca revela-se assim como um subproduto promissor. De entre os diversos compostos fenólicos encontrados na composição dos extratos destacam-se os ácidos fenólicos (elágico e gálico), os flavonoides (rutina, quercetina e apigenina) e os taninos, todos com elevado potencial antioxidante [11, 39].

#### 3.3 Ouriços

Mais recentemente, o foco científico voltou-se para os ouriços da castanha, um resíduo agroindustrial capaz de demonstrar valor comercial. Moure *et al.* analisaram ouriços e verificaram um elevado potencial antioxidante, semelhante ao de antioxidantes sintéticos do mercado. Apresentam-se ainda como uma fonte rica em fibra, com potenciais aplicações na indústria alimentar e no desenvolvimento de nutracêuticos [40].

#### Conclusão

O presente artigo resume o estado da arte e a perspectiva futura de aplicação dos diferentes subprodutos de *C. sativa*: folhas, cascas e ouriços. A castanha é consumida na Europa,

sendo geradas elevadas quantidades de subprodutos durante o seu processamento. Deste modo, a reutilização sustentável destes resíduos é um desafio para a indústria. A potencial utilização destes subprodutos como substâncias bioativas é provavelmente uma das opções, tendo em conta o seu potencial benéfico em doenças como diabetes, cancro, doenças cardiovasculares ou doenças neurodegenerativas. Outra opção é o uso na indústria de couro e de colas, bem como ao nível da indústria cosmética e de suplementos alimentares.

#### Agradecimentos

Este trabalho recebeu fundos da unidade LAQV (UID/QUI/50006/2013-POCI/01/0145/FERDER/007265) através de apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia /MEC cofinanciada pela FEDER, através do programa PT2020.

#### Referências

- [1] INE, Estatísticas Agrícolas 2012 (2013). I.P. Instituto Nacional de Estatística: Lisbon.
- [2] Cruz, B.R., Abraão, A.S., Lemos, A.M., & Nunes, F.M. (2013). Chemical composition and functional properties of native chestnut starch (*Castanea sativa* Mill). *Carbohydrate Polymers*. 94: 594-602.
- [3] de Vasconcelos, M.C.B.M., Bennett, R.N., Rosa, E.A.S., & Ferreira-Cardoso, J.V. (2010). Composition of European chestnut (*Castanea sativa* Mill.) and association with health effects: Fresh and processed products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 90: 1578-1589.
- [4] Nazzaro, F., Fratianni, F., Coppola, R., Sada, A., & Orlando, P. (2009). Fermentative ability of alginate-prebiotic encapsulated *Lactobacillus acidophilus* and survival under simulated gastrointestinal conditions. *Journal of Functional Foods*. 1: 319-323.
- [5] Barreira, J.C.M., Ferreira, I.C.F.R., Oliveira, M.B., & Pereira, J.A. (2008). Antioxidant activities of the extracts from chestnut flower, leaf, skins and fruit. *Food Chemistry*. 107: 1106-1113.
- [6] Gonçalves, B., Borges, O., Costa, H.S., Bennett, R., Santos, M., and Silva, A.P. (2010). Metabolite composition of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) upon cooking: Proximate analysis, fibre, organic acids and phenolics. *Food Chemistry*. 122: 154-160.
- [7] de Vasconcelos, M.C.B.M., Bennett, R.N., Rosa, E.A.S., & Cardoso, J.V.F. (2007). Primary and secondary metabolite composition of kernels from three cultivars of portuguese chestnut (*Castanea sativa* Mill.) at different stages of industrial transformation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55: 3508-3516.

- [8] Barreira, J.C.M., Casal, S., Ferreira, I.C.F.R., Peres, A.M., Pereira, J.A., & Oliveira, M.B. (2012). Chemical characterization of chestnut cultivars from three consecutive years: Chemometrics and contribution for authentication. *Food and Chemical Toxicology*. 50: 2311-2317.
- [9] Mocchegiani, E., Costarelli, L., Giacconi, R., Malavolta, M., Basso, A., Piacenza, F., Ostan, R., Cevenini, E., Gonos, E.S., Franceschi, C., & Monti, D. (2014). Vitamin E-gene interactions in aging and inflammatory age-related diseases: Implications for treatment. A systematic review. *Ageing Research Reviews*. 14: 81-101.
- [10] Barreira, J.C.M., Alves, R.C., Casal, S., Ferreira, I.C.F.R., Oliveira, M.B., & Pereira, J.A. (2009). Vitamin E profile as a reliable authenticity discrimination factor between chestnut (*Castanea sativa* Mill.) cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57: 5524-5528.
- [11] Díaz Reinoso, B., Couto, D., Moure, A., Fernandes, E., Domínguez, H., & Parajó, J.C. (2012). Optimization of antioxidants - Extraction from *Castanea sativa* leaves. *Chemical Engineering Journal*. 203: 101-109.
- [12] Craft, B.D., Kerrihard, A.L., Amarowicz, R., & Pegg, R.B. (2012). Phenol-based antioxidants and the *in vitro* methods used for their assessment. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 11: 148-173.
- [13] Dimitrios, B. (2006). Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science & Technology*. 17: 505-512.
- [14] Moure, A., Cruz, J., Franco, D., Domínguez, M., Sineiro, J., Domínguez, H., Núñez, M., & Parajó, C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*. 72: 145-171.
- [15] de Vasconcelos, M.C.B.M., Bennett, R.N., Quideau, S., Jacquet, R., Rosa, E.A.S., & Ferreira-Cardoso, J.V. (2010). Evaluating the potential of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) fruit pericarp and integument as a source of tocopherols, pigments and polyphenols. *Industrial Crops and Products*. 31: 301-311.
- [16] Rains, J.L. & Jain, S.K. (2011). Oxidative stress, insulin signaling, and diabetes. *Free Radical Biology and Medicine*. 50: 567-575.
- [17] Opara, E.C. (2004). Role of oxidative stress in the etiology of type 2 diabetes and the effect of antioxidant supplementation on glycemic control. *Journal of Investigative Medicine*. 52: 19-23.
- [18] Lenzen, S. (2008). The mechanisms of alloxan- and streptozotocin-induced diabetes. *Diabetologia*. 51: 216-226.
- [19] Mujić, A., Grdović, N., Mujić, I., Mihailović, M., Živković, J., Poznanović, G., & Vidaković, M. (2011). Antioxidative effects of phenolic extracts from chestnut leaves, catkins and spiny burs in streptozotocin-treated rat pancreatic  $\beta$ -cells. *Food Chemistry*. 125: 841-849.
- [20] Cowan, M.M. (1999). Plant products as antimicrobial agents. *Clinical Microbiology Reviews*. 12: 564-582.
- [21] Raccach, M. (1984). The antimicrobial activity of phenolic antioxidants in food: A review. *Journal of Food Safety*. 6: 141-170.
- [22] Choi, H.-k., Kim, D.-h., Kim, J.W., Ngadiran, S., Sarmidi, M.R., & Park, C.S. (2010). *Labisia pumila* extract protects skin cells from photoaging caused by UVB irradiation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 109: 291-296.
- [23] Okayama, Y. (2005) Oxidative stress in allergic and inflammatory skin diseases. *Current Drug Targets - Inflammation & Allergy*. 4: 517-9.
- [24] Almeida, I.F., Costa, P.C., & Bahia, M.F. (2010). Evaluation of functional stability and batch-to-batch reproducibility of a *Castanea sativa* leaf extract with antioxidant activity. *AAPS PharmSciTech*. 11: 120-125.
- [25] Almeida, I.F., Maleckova, J., Saffi, R., Monteiro, H., Góios, F., Amaral, M.H., Costa, P.C., Garrido, J., Silva, P., Pestana, N., & Bahia, M.F. (2015). Characterization of an antioxidant surfactant-free topical formulation containing *Castanea sativa* leaf extract. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 41: 148-155.
- [26] Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., & Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater - A review. *Journal of Hazardous Materials*. 263, Part 2: 322-333.
- [27] O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T.F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*. 99: 6709-6724.
- [28] Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., & Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 140: 60-68.
- [29] Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 4: 361-377.
- [30] Vázquez, G., Calvo, M., Sonia Freire, M., González-Alvarez, J., & Antorrena, G. (2009). Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal. *Journal of Hazardous Materials*. 172: 1402-1414.
- [31] Vázquez, G., Antorrena, G., González, J., & Doval, M.D. (1994). Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark. *Bioresource Technology*. 48: 251-255.
- [32] Çetin, N.S. & Özmen, N. (2002). Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 22: 477-480.

- [33] Zhang, W., Ma, Y., Xu, Y., Wang, C., & Chu, F. (2013). Lignocellulosic ethanol residue-based lignin–phenol–formaldehyde resin adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 40: 11-18.
- [34] Marsal, A., Maldonado, F., Cuadros, S., Elena Bautista, M., & Manich, A.M. (2012). Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings. *Chemical Engineering Journal*. 183: 21-29.
- [35] Sundar, V.J., Raghava Rao, J., & Muralidharan, C. (2002). Cleaner chrome tanning - emerging options. *Journal of Cleaner Production*. 10: 69-74.
- [36] Falcão, L. & Araújo, M.E.M. (2011). Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. *Journal of Cultural Heritage*. 12: 149-156.
- [37] Vázquez, G., González-Alvarez, J., Santos, J., Freire, M.S., & Antorrena, G. (2009). Evaluation of potential applications for chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts. *Industrial Crops and Products*. 29: 364-370.
- [38] Rodrigues, F., Santos, J., Pimentel, F.B., Braga, N., Palmeira-de-Oliveira, A., & Oliveira, M.B. (2015). Promising new applications of *Castanea sativa* shell: nutritional composition, antioxidant activity, amino acids and vitamin E profile. *Food & Function*. 6: 2854-2860.
- [39] Vázquez, G., Fernández-Agulló, A., Gómez-Castro, C., Freire, M.S., Antorrena, G., & González-Álvarez, J. (2012). Response surface optimization of antioxidants extraction from chestnut (*Castanea sativa*) bur. *Industrial Crops and Products*. 35: 126-134.
- [40] Moure, A., Conde, E., Falqué, E., Domínguez, H., & Parajó, J.C. (2014). Production of nutraceuticals from chestnut burs by hydrolytic treatment. *Food Research International*. 65: 359-366.

## A pera passa de Viseu: nutrição, saúde e segurança alimentar

**Dulcineia, Ferreira Wessel<sup>1</sup>; Elisabete, Coelho<sup>2</sup>; Manuel A., Coimbra<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Viseu, Estrada de Nelas, Ranhados, 3500-606 Viseu, Portugal

<sup>2</sup>QOPNA, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Resumo

A pera passa de Viseu é um produto agroalimentar tradicional da região da Beira Alta com características organolépticas únicas de sabor, cor e textura. É produzida a partir da pera (*Pyrus communis* L.) da variedade S. Bartolomeu que, devido à sua adstringência, apenas tem valor comercial após secagem. A secagem é realizada tradicionalmente por exposição ao sol. Este processo não envolve a adição de qualquer tipo de conservantes ou antioxidantes, o que se reflete na cor acastanhada da pera após secagem. Os valores de carga microbiana da pera passa de Viseu indicam que é um produto alimentar potencialmente seguro do ponto de vista microbiológico. A pera secada tem um teor de humidade de cerca de 20% e uma atividade de água de 0,51. Os açúcares representam 21,7% da massa seca, a fibra bruta é 7,5%, a proteína 1,9% e gordura 0,7%. A presença de aminoácidos essenciais torna a pera passa de Viseu uma fonte de aminoácidos com valor nutricional. A fibra alimentar solúvel é composta por polissacarídeos pécticos e a insolúvel por glucuronoxilanas e celulose. Estes dois tipos de fibra estão envolvidos em diversos processos fisiológicos que promovem a saúde. As procianidinas, também designadas por taninos condensados, são os compostos fenólicos mais abundantes na pera de S. Bartolomeu, que também é rica em ácidos fenólicos e arbutina, e que conferem atividade antioxidante. A riqueza da pera passa de Viseu em compostos fenólicos com comportamento antimicrobiano pode explicar a sua resistência à atividade microbiana. O decréscimo em procianidinas poliméricas e a sua insolubilidade após secagem pode ser responsável pela perda de adstringência que possibilita a sua edibilidade.

### Abstract

The sun-dried pear of Viseu - in Portuguese “pera passa de Viseu” - is a traditional agri-food product of Beira Alta Region, with unique organoleptic characteristics of flavour, colour and texture. It is produced from a pear (*Pyrus communis* L.) of the variety “S. Bartolomeu” which, due to its astringency, only has commercial value after drying. The drying process is traditionally carried out with exposure to direct sun light. It does not involve the addition of any preservative or antioxidant, which explains the brownish colour of the pear after drying. The microbial load of sun-dried pear shows that it is a potentially safe food product from the microbiological point of view. The sun-dried pear has a moisture content of 20% and the water activity of 0.51. The sugars content is 21.7% on a dry weight basis, 7.5% of crude fibre, 1.9% protein and 0.7% fat. Furthermore, the presence of essential amino acids makes this pear a source of amino acids with nutritional value. The soluble dietary fibre is composed of pectic polysaccharides and the insoluble is composed by glucuronoxylans and cellulose. These two types of fibre are involved in a number of physiological processes that promote health. Procyanidins, also known as condensed tannins, are the most abundant phenolic compounds in the pear, followed by phenolic acids and arbutin, conferring antioxidant capacity. The richness in phenolic compounds with antimicrobial behaviour may explain the pears’ resistance to develop microbial activity. The decrease in polymeric procyanidins and their insolubility upon drying may be responsible for the loss of astringency that makes possible its edibility.

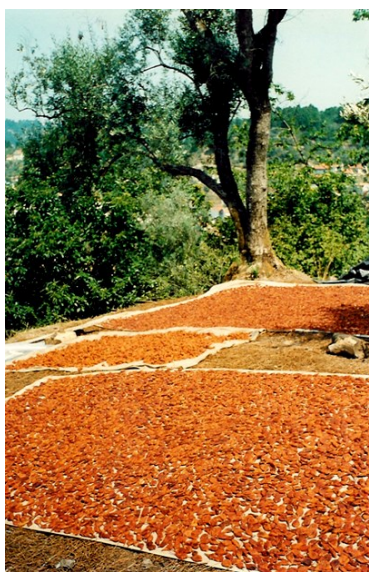
### Introdução

A pera passa de Viseu é um produto tradicional da Região da Beira Alta. A pera (*Pyrus communis* L.) que lhe dá origem é proveniente de uma fruteira de variedade regional designada por pereira de S. Bartolomeu. A denominação de S. Bar

tolomeu deve-se ao facto da maturação da pera se dar próximo do dia de S. Bartolomeu, a 24 de Agosto [1]. A pera de S. Bartolomeu é pequena (30 a 60 g) e a polpa revela-se adstringente, doce e de textura firme mesmo quando num esta-

do maduro [2]. Dadas as características de adstringência e de textura “arenosa”, a pera de S. Bartolomeu tem valor comercial apenas na forma secada. Após secagem, a adstringência é perdida e o fruto adquire um sabor doce e a mastigação causa uma sensação borrachosa caracterizada pelo aumento de elasticidade da polpa [2, 3].

A secagem é, tradicionalmente, efetuada ao sol por um processo que envolve as seguintes operações: colheita, transporte do fruto para casa do produtor da pera passa, descasque, primeira secagem na passeira, embarrelamento em cabazes, espalma e segunda secagem na passeira [4]. Após a colheita, a pera é descascada à mão e colocada em passeiras (constituídas por uma cama de caruma de pinheiro) onde ficam cerca de 4 a 6 dias ao sol. Depois da primeira secagem, as peras são retiradas das passeiras à hora de maior calor, a fim de serem calcadas e abafadas, operação essa que se realiza em cestos, e a que se dá o nome de embarrelamento. Os cestos são cobertos com mantas e guardados à sombra cerca de dois dias. De acordo com os produtores, esta etapa conduz ao amolecimento da polpa, permitindo a espalmagem da pera sem que esta estale. Após o embarrelamento, procede-se ao achatamento do fruto feito com um instrumento artesanal, a espalmadeira, formada por duas peças de madeira articuladas por um pedaço de couro. Os frutos, depois de espalmados, são colocados novamente nas passeiras, onde permanecem ao sol por mais 2 a 4 dias (Figura 1).



**Figura 1.** Pera passa de Viseu no final do processo de secagem ao sol [2].

Têm sido efetuadas várias tentativas de secagem da pera passa de Viseu utilizando novas tecnologias de secagem, como a secagem em estufa solar ou a secagem em túnel de ar quente, mas nenhuma destas alternativas se encontra implementada a nível comercial [5,7]. A pera secada é comercializada com o nome de pera passa de Viseu, ou ainda presuntinhos de Viseu devido à sua forma e cor de tijolo ou colorau, fazendo também lembrar a cor do presunto. É bastante apreciada pelo consumidor devido aos seus atributos de cor, sabor e textura, que lhe conferem características organolépticas únicas. A zona de produção abrange quase toda a área dos concelhos de Oliveira do Hospital e Seia e algumas freguesias dos concelhos de Viseu, Mangualde, Nelas, Gouveia, S. Comba Dão e Tábua [4].

A pera passa de Viseu, devendo a sua qualidade e características a fatores naturais e humanos peculiares do meio geográfico onde é produzida e transformada, é considerada um produto agroalimentar tradicional. Porém, ainda não foi objeto de nenhum sistema de proteção enquanto produto regional. Os produtos alimentares tradicionais são uma forma de promover a diversificação da produção agrícola, incentivando os produtores a comercializar produtos que lhes proporcionem uma mais-valia se às características culturais forem adicionadas e asseguradas as qualidades organolépticas, nutricionais, e de benefício para a saúde, num quadro que garanta a segurança alimentar do consumidor.

O presente trabalho aborda as características fitoquímicas e nutricionais da pera passa de Viseu e aspetos associados com a segurança alimentar do fruto secado. São também referidos os fatores que poderão valorizar este produto, como o potencial efeito benéfico para a saúde.

#### **Composição química e nutricional**

Após secagem direta ao sol, a pera passa de Viseu tem um teor de humidade de cerca de 20%, o que representa uma redução de 75% em comparação com a pera não processada [2]. A pera secada é maioritariamente constituída, em base seca, por 21,7% de açúcares, 7,5% de fibra bruta, 3,4% de acidez, 1,9% de proteína, 1,9% de cinzas e 0,7% de gordura [5]. A fibra dietética presente na pera é maioritariamente insolúvel, sendo composta por polissacarídeos como a celulose (33%), glucuronoxilanas (30%) e xiloglucanas (3%), havendo também fibra solúvel, constituída predominantemente por polissacarídeos pécticos (32%) [2, 6].

A pera secada, quando comparada com o fruto não processado, sofre uma ligeira diminuição de polissacarídeos pectícos e xiloglucanas, que são metabolizados durante a secagem.

No que diz respeito à proteína, o seu teor é baixo, no entanto a secagem não afeta significativamente o perfil em aminoácidos constituintes das proteínas. A presença dos aminoácidos essenciais isoleucina (10%), valina (7%), lisina (6%), treonina (4%) e fenilalanina (3%) mostra que a pera passa de Viseu é uma fonte de alguns aminoácidos com valor nutricional. No que diz respeito aos aminoácidos livres, a pera secada apresenta um teor mais elevado em prolina, que representa até 48% dos aminoácidos livres. O processo de secagem promove provavelmente a síntese de prolina como resposta do fruto às condições de stresse. De uma forma geral, os restantes aminoácidos livres diminuem com a secagem, estando esta diminuição relacionada com a baixa atividade de água do fruto secado, promovendo reações de Maillard à temperatura ambiente [7]. Durante as reações de Maillard, numa fase inicial, são produzidos compostos de Amadori, que são um bom indicador de tratamentos térmicos em produtos processados, nomeadamente furosina e 2-furoil-metil-lisina. Nas peras secadas diretamente ao sol, o teor em furosina é superior ao de peras secadas em túnel de ar quente (247 mg e 80 mg/100 g proteína, respetivamente). Esta quantidade de furosina é semelhante à de produtos submetidos a tratamento térmico moderado, como por exemplo o leite UHT, doces e papas de fruta para criança [6, 7]. Numa fase posterior das reações de Maillard ocorrem reações de acastanhamento ou de glicação entre açúcares redutores e o grupo amina de aminoácidos livres, péptidos ou proteínas. Estas reações induzem a perda do valor nutricional das proteínas durante a secagem, muito devido à perda de lisina disponível, formando-se compostos como a carboxi-metil-lisina (CML) e a carboxi-etil-lisina (CEL). As peras secadas diretamente ao sol apresentam um total de CML e CEL de 96 mg/g proteína enquanto nas secadas em túnel de ar quente o valor é de 37 mg/g proteína. Estes valores são muito elevados tendo em conta que alimentos submetidos a tratamento térmico severo, como o leite evaporado e esterilizado, apresenta 43-52 mg CML/g de proteína e o leite em pó para criança apresenta 13-32 mg CML/g de proteína. O teor deste tipo de compostos presentes nas peras secadas influencia a sua cor, uma vez que as peras secadas tradicio-

nalmente apresentam uma cor castanho-avermelhada e as secadas em túnel de ar quente apresentam uma cor pouco intensa amarelo-alaranjado. O teor de lisina é pouco afetado na secagem por túnel de ar quente, pelo que é pouco afetado o valor nutricional em aminoácidos das peras submetidas a este tipo de secagem [6, 7].

A par com as modificações observadas no teor em aminoácidos livres, os compostos fenólicos também são alterados durante a secagem. As procianidinas poliméricas, também designadas como taninos condensados, são os compostos fenólicos mais abundantes nas peras secadas. Estes compostos apresentam uma diminuição de 68% com a secagem [2]. Os ácidos hidroxicínamicos, nomeadamente o ácido 5-cafeoilquínico, um ácido clorogénico, bem como as catequinas, que são procianidinas monoméricas, são os compostos mais afetados pela secagem, ocorrendo uma diminuição de 96% e 91% em base seca, respetivamente [3]. No entanto, a arbutina (4-hidroxifenil- $\beta$ -D-glucopiranosídeo) não é afetada pelo processo de secagem direta ao sol. Este composto é utilizado no diagnóstico da ocorrência de polpa de pera em purés de frutos, o que permite a sua diferenciação de outras pomóideas, tais como maçãs [8, 9]. É assim considerado marcador molecular na deteção de adulterações em produtos alimentares onde a mistura de preparados à base de pera não esteja prevista.

A pera de S. Bartolomeu, antes da secagem, tem propriedades adstringentes relacionadas com a presença de procianidinas poliméricas [3, 10]. O decréscimo em procianidinas poliméricas e a sua insolubilização após o processo de secagem podem ser responsáveis pela perda de adstringência necessária à sua edibilidade. As procianidinas podem sofrer reações de oxidação por acoplamento fenólico formando intermediários oxidados muito reativos, que reagem irreversivelmente entre si e/ou com proteínas, formando complexos insolúveis [11]. Além disso, a reação destes compostos com outros componentes presentes na parede celular, tais como os polissacarídeos, podem explicar as características mecânicas de textura da pera secada ao sol, uma vez que os compostos fenólicos formam uma rede menos hidrofílica no fruto [3].

A mudança de cor da pera para um vermelho acastanhado após secagem [2] pode também estar em parte relacionada com a oxidação do ácido clorogénico e das catequinas atra-

vés de reações catalisadas pela polifenoloxidase (PPO) [12, 13]. A oxidação destes fenóis conduz à formação de o-quinonas, que são rapidamente polimerizadas, obtendo-se pigmentos castanhos [8, 14]. A PPO evidencia maior afinidade para o ácido clorogénico do que pelas catequinas [15], o que pode explicar a maior redução em ácido cafeoilquinico na pera secada. Contudo, são as reações de Maillard que parecem justificar a cor castanha desta pera [7].

### Compostos bioativos e potencial efeito benéfico na saúde

Os compostos fenólicos e os polissacarídeos da pera passa de Viseu, pelas suas propriedades antioxidantes e de fibra dietética, podem contribuir com efeitos benéficos para a saúde.

Embora existam alguns trabalhos que tentam compreender a influência do processo de secagem nas propriedades químicas e sensoriais de peras [7, 16], não há dados disponíveis sobre estudos *in vitro* e/ou *in vivo* de compostos fitoquímicos da pera secada e sua biodisponibilidade, a fim de se avaliar o seu impacto na saúde humana.

Estima-se que a ingestão total de compostos fenólicos provenientes de frutos e bebidas (sumos de frutos, vinho, chá, café, chocolate e cerveja) é de cerca de 1 g/dia [18]. Desta quantidade, apenas 5 a 10% são absorvidos ao nível do intestino delgado [18, 19]. Os compostos fenólicos não absorvidos chegam ao intestino grosso, onde se tornam substratos fermentáveis pelas bactérias intestinais. Aqueles que não são fermentados permanecem na microflora do cólon, onde podem contribuir para um ambiente antioxidante saudável por eliminação de radicais livres, contrariando os efeitos de eventuais pró-oxidantes [20]. As procianidinas podem ser absorvidas pelas células epiteliais do intestino delgado, embora em concentrações limitadas [21, 22].

A capacidade antioxidante da pera parece estar positivamente correlacionada com o seu conteúdo em ácidos fenólicos e flavonóides [23], havendo também uma correlação positiva entre a atividade sequestradora de radicais livres de compostos fenólicos provenientes de frutos e a sua atividade anti-inflamatória [24, 25].

As doenças cardiovasculares (CVD, do inglês *Cardiovascular*

*Disease*) são a principal causa de morte e invalidez no mundo [26] e os compostos fenólicos presentes nos frutos parecem contribuir para a prevenção destas doenças. As procianidinas e a quercetina, também presentes na pera, em testes *in vitro* [27, 28] e *in vivo* [29], mostraram ser inibidores da agregação de plaquetas, sugerindo uma diminuição do risco de trombose. Também os flavonóides inibem a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDL, do inglês *Low-Density Lipoproteins*), que está associada ao envelhecimento celular e a doenças crónicas, tais como a aterosclerose [30].

Extratos de procianidinas, obtidos da pera, parecem ter uma ação anti-ulcerosa, provavelmente devido à sua forte atividade antioxidante. Muitos estudos têm ainda apontado para a inibição, pela arbutina, da tirosinase, uma enzima chave para a biossíntese de melanina em melanócitos [31, 32]. A melanina é o pigmento mais importante responsável pela cor da pele. Desta forma, a arbutina tem sido utilizada como agente de branqueamento em cosméticos. A arbutina pode ainda ser um potencial fármaco para o tratamento de distúrbios de hiperpigmentação associados com a presença de melanina [33].

No que diz respeito à fibra dietética, a ingestão recomendada para adultos é de 25 g/dia para mulheres e 38 g/dia para homens para garantir uma proteção cardiovascular ideal [34]. A fibra dietética da pera (1 pera = 4 g de fibra dietética total) inclui polissacarídeos pécticos (pectinas) como fibra solúvel e celulose, glucuronoxilanas e xiloglucanas como fibra insolúvel [2, 34, 35, 36]. Devido à natureza das suas ligações glicosídicas, estes compostos não são hidrolisados pelas enzimas endógenas do intestino delgado, passando diretamente para o intestino grosso. No cólon, a fibra dietética solúvel é um bom substrato de fermentação pela microflora intestinal, dando origem a ácidos gordos de cadeia curta (SCFA, do inglês *Short-Chain Fatty Acids*), que podem ser absorvidos e utilizados pelo hospedeiro como uma fonte de energia [37], principalmente pelos enterócitos. Os SCFA estão envolvidos em numerosos processos fisiológicos que promovem a saúde [38]. As fibras insolúveis têm uma ação de volume por absorção de água e de estimulação dos movimentos peristálticos à medida que se movem ao longo do sistema digestivo, conduzindo a uma evacuação mais fácil.

As fibras viscosas, particularmente aquelas que são solúveis, como as pectinas, parecem melhorar o perfil lipídico no sangue [40, 41, 42, 43], evitando assim outras patologias inflamatórias, tais como a aterosclerose [41]. A ingestão de fibra alimentar tem sido ainda associada com a diminuição dos níveis de colesterol-LDL sérico, que é o principal fator de risco para as CVD [44].

A fibra dietética tem também a capacidade de regular a ingestão de energia [50], promovendo a perda de peso [52] ou a manutenção de um peso corporal saudável. O péptido tipo glucagon, produzido nas células espalhadas pelo trato gastrointestinal como resultado da fermentação da fibra solúvel no intestino grosso, tem um efeito hormonal que parece ser responsável pelo controlo da saciedade [34].

#### Segurança alimentar de frutos secados

A secagem dos frutos permite a sua preservação por redução da atividade da água ( $a_w$ ), inibindo assim o crescimento microbiano e as modificações enzimáticas. As peras secadas tradicionalmente apresentam uma  $a_w$  de 0,51, sendo a contagem de leveduras e fungos de 10 CFU/g [5]. Os valores baixos de microrganismos estão de acordo com o baixo valor de atividade de água visto que o crescimento de leveduras e bolores é inibido para valores de atividade da água inferiores a 0,7 e 0,8, respetivamente [53]. Resultados da análise microbiológica a leveduras e fungos à pera passa de Viseu ao fim de um ano de armazenamento demonstraram ainda resultados satisfatórios, evidenciando resistência à atividade microbiana. Assim, o intervalo de valores encontrado para a atividade de água e carga microbiana da pera passa de Viseu permite inferir que este alimento é potencialmente seguro do ponto de vista microbiológico [5].

Os frutos com elevado teor em açúcares e ácidos são apropriados para a secagem solar. A secagem ao sol fica desta forma limitada a frutos como uvas, ameixas, figos, alperces, peras e pêsegos. A secagem é o melhor método para preservar os frutos. Contudo, se não for realizada nas melhores condições de temperatura e humidade, pode dar origem ao crescimento de bolores, levando à contaminação dos frutos. No que diz respeito à contaminação dos frutos, a formação de micotoxinas é o maior problema relacionado com os fru-

tos secados [54]. *Aspergillus*, *Penicillium* e *Alternaria* são alguns dos géneros de fungos, cujas espécies produzem micotoxinas [54]. No entanto, não existem dados disponíveis para a presença de micotoxinas na pera secada. As micotoxinas mais comuns são as do tipo *Alternaria*, a ocratoxina A e a patulina, sendo esta última a única encontrada em produtos de pera. A patulina é principalmente encontrada em maçãs e ocasionalmente em peras. No entanto, para a ocorrência de patulina é necessário que a atividade de água seja de 0,99 e o alimento esteja numa gama de temperatura de 0 -24 °C [55]. Para a pera existem apenas dados de patulina em doces, sendo de 4,8 µg/kg [56]. O limite máximo definido na regulamentação europeia para algumas micotoxinas em frutos secados é, para a patulina, de 25 µg/kg em produtos sólidos de maçã e de 10 µg/kg em produtos para crianças. A dose diária máxima admissível de patulina é de 0,4 µg por kg de massa corporal [57].

Para eliminar a microflora presente antes da secagem dos frutos, e assim prevenir a formação de micotoxinas, é usado dióxido de enxofre ou metabissulfito de sódio ou de potássio [58]. Este não é, no entanto, um processo utilizado na produção da pera passa de Viseu. Por este motivo, os frutos secados são uma das maiores fontes de dióxido de enxofre por porção ingerida Comparando um alperce secado (16 mg SO<sub>2</sub>), meia salsicha (8 mg SO<sub>2</sub>) e meia dose (75g) de batatas fritas (1 mg SO<sub>2</sub>), e atendendo a que para uma criança de 10 anos que pese 21 kg a ingestão diária aceitável é de apenas de 15 mg de sulfitos por dia, infere-se que o consumo aceitável será de somente um alperce secado por dia.

Geralmente, a pera secada de cor mais clara, próxima da cor natural do fruto, e que se encontra disponível nos circuitos comerciais, deve a sua cor aos compostos de enxofre que são adicionados. Estes valores podem atingir 600-2000 ppm de SO<sub>2</sub>, sendo deste modo evitado o acastanhamento e a atividade microbiana. Atualmente, o produtor de frutos secados começa a ter preocupações com a adição de compostos de enxofre como conservante dado os problemas que podem causar para o consumidor portador de alergias, intolerância alimentar ou outras patologias, como por exemplo a asma [59]. O uso de SO<sub>2</sub> no tratamento de alimentos acarreta também problemas ambientais, sendo o SO<sub>2</sub> um dos seis maiores poluentes atmosféricos [60].



## Considerações finais

A pera de S. Bartolomeu é um fruto que apenas tem valor comercial após secagem e dessa forma é vulgarmente conhecida por pera passa de Viseu. Trata-se de um produto agroalimentar tradicional com características organolépticas únicas que o habilitam a uma possível proteção como Denominação de Origem Protegida ou Indicação Geográfica Protegida. Do ponto de vista nutricional é constituída maioritariamente por açúcares livres e fibra, menor quantidade de proteína e baixo teor de gordura.

Dos escassos estudos científicos já realizados sobre a pera passa de Viseu é possível identificar como principais compostos bioativos, os compostos fenólicos e as fibras dietéticas. As procianidinas poliméricas são os compostos fenólicos mais abundantes e os polissacarídeos pécticos (pectinas), glucuroxilanas e celulose, são as fibras dietéticas predominantes, sendo as primeiras consideradas fibras solúveis e as restantes fibras insolúveis, o que lhes confere propriedades bioativas distintas. Atendendo à dose diária recomendada de fibra dietética para adultos 25 g/dia para mulheres e 38 g/dia para homens, a pera passa de Viseu contribui com 4 g por fruto secado, ou seja 16% e 10%, respetivamente.

Ainda não existem estudos sobre o impacto na saúde da pera passa de Viseu ou de outro tipo de pera secada. No entanto, alguns resultados apresentados na literatura científica relacionam os compostos bioativos da pera com a sua atividade biológica e potencial efeito benéfico na saúde. Os compostos fenólicos da pera, tais como as procianidinas, possuem atividade antioxidante, sendo ainda de considerar o seu potencial anti-inflamatório. A fibra solúvel pode ter efeito na diminuição dos níveis de colesterol-LDL sérico, um dos principais fatores de risco para as doenças cardiovasculares.

A pera passa de Viseu secada tradicionalmente não contempla o uso de metabissulfito, como agente antimicrobiano. O não ser usado metabissulfito é uma consequência do facto dos produtores terem observado não haver crescimento microbiano, confirmado pelos resultados das análises microbiológicas efetuadas. A pera passa de Viseu é um produto seguro do ponto de vista microbiológico dada a sua resistência ao crescimento microbiano. Tal deve-se à baixa atividade

de água e parece estar relacionado também com o teor em compostos bioativos, nomeadamente compostos fenólicos, nos quais a pera é rica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao FEDER, COMPETE, PT2020 e à FCT/MEC o financiamento da Unidade de Investigação QOP-NA (PEst-C/QUI/UI0062/2013), ao CI&DETS do Instituto Politécnico de Viseu e a bolsa de pós-doc SFRH/BPD/70589/2010 da Elisabete Coelho.

## Referências

- [1] Castilho, A. (1932). A pera passa de Viseu. Direção Geral dos Serviços Agrícolas, *Boletim da Estação Agrária Central*, 7: 7-18.
- [2] Ferreira, D.S.M. (2003). Estudo das Transformações Bioquímicas e Químicas da Pera de S. Bartolomeu Durante o Processo de Secagem - Recurso Endógeno da Região de Viseu, PhD Thesis, University of Aveiro, Aveiro, Portugal (in Portuguese).
- [3] Ferreira, D., Silva, J., Pinto, G., Santos, C., Delgadillo, I. & Coimbra, M.A. (2008). Effect of sun-drying on microstructure and texture of S. Bartolomeu pears (*Pyrus communis* L.). *European Food Research and Technology A*, 226: 1545-1552.
- [4] Fragata, A. (1992). Pera passa de Viseu: um fruto a renascer? *Semente*, 23-27.
- [5] Barroca, M.J., Guiné, R.P.F., Pinto, A., Gonçalves, F.M. & Ferreira, D.M.S. (2006). Chemical and microbiological characterization of Portuguese varieties of pears. *Food and Bioproducts Processing*, 84: 109-113.
- [6] Silva, L., Shahidi, F. & Coimbra, M. A. (2013). Dried pears: Phytochemicals and potential health effects. In C. Alasalvar & F. Shahidi (Eds.), *Dried fruits: Phytochemicals and health effects* (pp. 325–356). Oxford: Wiley-Blackwell.
- [7] Coimbra, M.A., Nunes, C., Cunha, P. & Guiné, R. (2011). Amino acid profile and Maillard compounds of sun-dried pears. Relation with the reddish brown colour of the dried fruits. *European Food Research and Technology*, 233: 637-646.
- [8] Spanos, G.A. & Wrolstad, R.E. (1992). Phenolics of apple, pear and white grape juices and their changes with processing and storage - a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40: 1478-1487.
- [9] Williams, A.H. (1957). The simpler phenolic substances of plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 8: 385-389.
- [10] Lea, A.G. (1978). The phenolics of ciders: oligomeric and polymeric procyanidins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 29: 471-477.
- [11] Lea, A.G.H. (1984). Tannin and colour in English apple cider. *Flüssiges Obst*, 8: 356-361.

- [12] Amiot, M. J., Aubert, S., Nicolas, J., Goupy, P. & Aparicio, P. (1992). Phenolic composition and browning susceptibility of various apple and pear cultivars at maturity. *Bulletin Liaison–Groupe Polyphenols*, 16 : 48-51.
- [13] Vámos-Vigyázó, L. & Nádudvari-Márkus, V. (1982). Enzymatic browning, polyphenol content, polyphenol oxidase and peroxidase activities in pear cultivars. *Acta Alimentaria*, 11: 157-168.
- [14] Nicolas, J. J., Richard-Forget, F. C., Goupy, P. M., Amiot, M.-J. & Aubert, S. Y. (1994). Enzymatic browning reactions in apple and products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 34: 109-157.
- [15] Richard-Forget, F. C. & Gaillard, F. A. (1997). Oxidation of chlorogenic acid, catechins, and 4-methylcatechol in model solutions by combinations of pear (*Pyrus communis* cv. Williams) polyphenol oxidase and peroxidase: a possible involvement of peroxidase in enzymatic browning. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45: 2472-2476.
- [16] Ferreira, D., Guyot, S., Marnet, N., Delgado, I., Renard, C.M. & Coimbra, M.A. (2002). Composition of phenolic compounds in a Portuguese pear (*Pyrus communis* L. var. S. Bartolomeu) and changes after sun-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 4537-4544.
- [17] Rice-Evans, C., Miller, N. & Paganga, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2: 152-159.
- [18] Scalbert, A. & Williamson, G. (2000). Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *Journal of Nutrition*, 130: 2073S-2085S.
- [19] Palafox-Carlos, H., Ayala-Zavala, J.F. & Gonzalez-Aguilar, G.A. (2011). The role of dietary fiber in the bioaccessibility and bioavailability of fruit and vegetable antioxidants. *Journal of Food Science*, 76: R6-R15.
- [20] Goni, I. & Serrano, J. (2005). The intake of dietary fiber from grape seeds modifies the antioxidant status in rat cecum. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85: 1877-1881.
- [21] Spencer, J.P. (2003). Metabolism of tea flavonoids in the gastrointestinal tract. *Journal of Nutrition*, 133, 3255S-3261S.
- [22] Tsang, C., Auger, C., Mullen, W., Bornet, A., Rouanet, J.M., Crozier, A. & Teissedre, P.L. (2005). The absorption, metabolism and excretion of flavan-3-ols and procyanidins following the ingestion of a grape seed extract by rats. *British Journal of Nutrition*, 94: 170-181.
- [23] Li, X., Gao, W.Y., Huang, L.J., Zhang, J.Y. & Guo, X.H. (2011). Antioxidant and anti-inflammation capacities of some pear cultivars. *Journal of Food Science*, 76: C985-C990.
- [24] Conforti, F., Sosa, S., Marrelli, M., Menichini, F., Statti, G.A., Uzunov, D., Tubaro, A. & Loggia, R.D. (2008). In vivo anti-inflammatory and in vitro antioxidant activities of Mediterranean dietary plants. *Journal of Ethnopharmacology*, 116: 144-151.
- [25] Rahman, I., Biswas, S.K. & Kirkham, P.A. (2006). Regulation of inflammation and redox signaling by dietary polyphenols. *Biochemical Pharmacology*, 72: 1439-1452.
- [26] WHO (2016). Cardiovascular Disease. Publicado on-line em: [http://www.who.int/cardiovascular\\_diseases/en/](http://www.who.int/cardiovascular_diseases/en/), último acesso a 17 de junho de 2016.
- [27] Chang, W.-C. & Hsu, F.-L. (1989). Inhibition of platelet aggregation and arachidonate metabolism in platelets by procyanidins. *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 38: 181-188.
- [28] Hubbard, G.P., Wolfram, S., Lovegrove, J.A. & Gibbins, J.M. (2003). The role of polyphenolic compounds in the diet as inhibitors of platelet function. *Proceedings of The Nutrition Society*, 62: 469-478.
- [29] Heiss, C., Jahn, S., Taylor, M., Real, W.M., Angeli, F.S., Wong, M.L., Amabile, N., Prasad, M., Rassaf, T., Ottaviani, J.I., Mihardja, S., Keen, C.L., Springer, M.L., Boyle, A., Grossman, W., Glantz, S.A., Schroeter, H. & Yeghiazarians, Y. (2010). Improvement of endothelial function with dietary flavanols is associated with mobilization of circulating angiogenic cells in patients with coronary artery disease. *Journal of the American College of Cardiology*, 56: 218-224.
- [30] Cook, N.C. & Samman, S. (1996). Flavonoids - chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 7: 66-76.
- [31] Lim, Y.J., Lee, E.H., Kang, T.H., Ha, S.K., Oh, M.S., Kim, S.M., Yoon, T.J., Kang, C., Park, J.H. & Kim, S.Y. (2009). Inhibitory effects of arbutin on melanin biosynthesis of alpha-melanocyte stimulating hormone-induced hyperpigmentation in cultured brownish guinea pig skin tissues. *Archives of Pharmacal Research*, 32: 367-373.
- [32] Chakraborty, A.K., Funasaka, Y., Komoto, M. & Ichihashi, M. (1998). Effect of arbutin on melanogenic proteins in human melanocytes. *Pigment Cell Research*, 11: 206-212.
- [33] Lukas, B., Schmiderer, C., Mitteregger, U. & Novak, J. (2010). Arbutin in marjoram and oregano. *Food Chemistry*, 121: 185-190.
- [34] Slavin, J.L. (2008). Position of the American Dietetic Association: health implications of dietary fiber. *Journal of the American Dietetic Association*, 108: 1716-1731.
- [35] Ferreira, D., Barros, A., Coimbra, M.A. & Delgado, I. (2001). Use of FT-IR spectroscopy to follow the effect of processing in cell wall polysaccharide extracts of a sun-dried pear. *Carbohydrate Polymers*, 45: 175-182.
- [36] Tunland, B.C. & Meyer, D. (2002). Nondigestible oligo- and polysaccharides (dietary fiber): Their physiology and role in human health and food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1: 90-109.

- [37] Atia, A., Girard-Pipau, F., Hebuterne, X., Spies, W.G., Guardiola, A., Ahn, C.W., Fryer, J., Xue, F., Rammohan, M., Sumague, M., Englyst, K. & Buchman, A.L. (2011). Macronutrient absorption characteristics in humans with short bowel syndrome and jejunocolonic anastomosis: starch is the most important carbohydrate substrate, although pectin supplementation may modestly enhance short chain fatty acid production and fluid absorption. *Journal of Parenteral and Enteral Nutrition*, 35: 229-240.
- [38] Wong, J.M., de Souza, R., Kendall, C.W., Emam, A. & Jenkins, D.J. (2006). Colonic health: fermentation and short chain fatty acids. *Journal of Clinical Gastroenterology*, 40: 235-243.
- [39] Bazzano, L.A., He, J., Ogden, L.G., Loria, C.M. & Whelton, P.K. (2003). Dietary fiber intake and reduced risk of coronary heart disease in US men and women - The National Health and Nutrition Examination Survey I Epidemiologic Follow-up Study. *Archives of Internal Medicine*, 163: 1897-1904.
- [40] Babio, N., Balanza, R., Basulto, J., Bullo, M. & Salas-Salvado, J. (2010). Dietary fibre: influence on body weight, glycemic control and plasma cholesterol profile. *Nutrición Hospitalaria*, 25: 327-340.
- [41] Fisher, H., Griminger, P. & Siller, W.G. (1967). Effect of pectin on atherosclerosis in the cholesterol-fed rabbit. *Journal of Atherosclerosis Research*, 7: 381-386.
- [42] Jenkins, D.J.A., Newton, C., Leeds, A.R. & Cummings, J.H. (1975). Effect of pectin, guar gum, and wheat fiber on serum-cholesterol. *Lancet*, 1: 1116-1117.
- [43] Jenkins, D.J.A., Kendall, C.W.C., Vuksan, V., Vidgen, E., Parker, T., Faulkner, D., Mehling, C.C., Garsetti, M., Testolin, G., Cunnane, S.C., Ryan, M.A. & Corey, P.N. (2002). Soluble fiber intake at a dose approved by the US Food and Drug Administration for a claim of health benefits: serum lipid risk factors for cardiovascular disease assessed in a randomized controlled crossover trial. *American Journal of Clinical Nutrition*, 75: 834-839.
- [44] Pearson, T.A., Blair, S.N., Daniels, S.R., Eckel, R.H., Fair, J.M., Fortmann, S.P., Franklin, B.A., Goldstein, L.B., Greenland, P., Grundy, S.M., Hong, Y.L., Miller, N.H., Lauer, R.M., Ockene, I.S., Sacco, R.L., Sallis, J.F., Smith, S.C., Stone, N.J. & Taubert, K.A. (2002). AHA guidelines for primary prevention of cardiovascular disease and stroke: 2002 update - Consensus panel guide to comprehensive risk reduction for adult patients without coronary or other atherosclerotic vascular diseases. *Circulation*, 106: 388-391.
- [45] Anderson, J.W., Baird, P., Davis, Jr.R., Ferreri, S., Knudtson, M., Koraym, A., Waters, V. & Williams, C. (2009). Health benefits of dietary fiber. *Nutrition Reviews*, 67: 188-205.
- [46] Brown, L., Rosner, B., Willett, W.W. & Sacks, F.M. (1999). Cholesterol-lowering effects of dietary fiber: a meta-analysis. *American Journal of Clinical Nutrition*, 69: 30-42.
- [47] Anderson, J.W., Randles, K.M., Kendall, C.W. & Jenkins, D.J. (2004). Carbohydrate and fiber recommendations for individuals with diabetes: a quantitative assessment and metaanalysis of the evidence. *Journal of the American College of Nutrition*, 23: 5-17.
- [48] Giacco, R., Parillo, M., Rivellesse, A.A., Lasorella, G., Giacco, A., D'Episcopo, L. & Riccardi, G. (2000). Long-term dietary treatment with increased amounts of fiber-rich low-glycemic index natural foods improves blood glucose control and reduces the number of hypoglycemic events in type 1 diabetic patients. *Diabetes Care*, 23: 1461-1466.
- [49] Weickert, M.O. & Pfeiffer, A.F.H. (2008). Metabolic effects of dietary fiber consumption and prevention of diabetes. *Journal of Nutrition*, 138: 439-442.
- [50] Tucker, L.A. & Thomas, K.S. (2009). Increasing total fiber intake reduces risk of weight and fat gains in women. *Journal of Nutrition*, 139: 576-581.
- [51] Lattimer, J.M. & Haub, M.D. (2010). Effects of dietary fiber and its components on metabolic health. *Nutrients*, 2: 1266-1289.
- [52] Conceição de Oliveira, M., Sichieri, R. & Sanchez Moura, A. (2003). Weight loss associated with a daily intake of three apples or three pears among overweight women. *Nutrition*, 19: 253-256.
- [53] Rao, M.A. & Rizvi, S.S.H. (1986). Engineering Properties of Foods, 2nd edition (Marcel Dekker, New York, USA).
- [54] Ozer H., Oktay Basegmez H.I. & Ozay G. (2012). Mycotoxin risks and toxigenic fungi in date, prune and dried apricot among Mediterranean crops, *Phytopathologia Mediterranea*, 51: 148-157.
- [55] Fernández-Cruz, M.L., Mansilla, M.L. & Tadeo, J.L. (2010). Mycotoxins in fruits and their processed products: Analysis, occurrence and health implications. *Journal of Advanced Research*, 1: 113-122.
- [56] Funes, G.J. & Resnik, S.L. (2009). Determination of patulin in solid and semisolid apple and pear products marketed in Argentina. *Food Control*, 20: 277-80.
- [57] European Commission (EC). (2006). Commission Regulation EC No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L364: 5-24.
- [58] Ozay, G., Aran, N. & Pala, M. (1995). Influence of harvesting and drying technique on mycoflora and mycotoxins of figs. *Nahrung*, 39: 156-165.
- [59] Vally, H. & Misso, N.L.A. (2012). Adverse reactions to the sulphite additives. *Gastroenterology and Hepatology from Bed to Bench*, 5: 16-23.
- [60] EPA - US Environmental Protection Agency (2016). Sulfur Dioxide. Publicado on-line em: <https://www3.epa.gov/airquality/sulfurdioxide/basic.html>, último acesso a 30 de maio de 2016.

## Vale a Pena falar de: Glifosato

**Lubélia Maria Silva<sup>1</sup>, Catarina Sofia Marto Freire<sup>2</sup>, Inês Margarida Andrade Lourenço<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Autoridade de Segurança Alimentar e Económica, Divisão de Riscos Alimentares

<sup>2</sup> Escola Superior Agrária de Coimbra

<sup>3</sup>Escola Superior Agrária de Santarém

No decorrer do 1º trimestre de 2016 o mundo foi alertado, através dos meios de comunicação social - “os media” – para as possíveis implicações que alguns herbicidas que contêm “**Glifosato**” causam ao nível da saúde humana, ao ser apresentado como um potencial agente na génese do aumento da incidência do cancro, segundo estudos apresentados em 2015 pela **Organização Mundial de Saúde (OMS)** e também em outras patologias.

Diante de tais notícias, desencadeou-se uma sucessão de relatos e informações relacionadas com o tema, sendo umas mais relevantes que outras, nomeadamente as abaixo descritas e que se encontram disponibilizados nos sites da **European Food Safety Authority “EFSA”**- Agencia Europeia, com sede em Itália e da “**Ordem dos Médicos (OM)**”, em Portugal, na **Revista de julho/agosto (nº 161)**.

### EFSA

- *14 Cientistas assinaram um consenso que foi publicado pelo jornal Environmental Health, onde afirmam que os níveis toleráveis de exposição ao glifosato, determinados pela EU, são baseados em informação científica desatualizada.*
- *Pela primeira vez, a FDA (Food and Drug Administration) iria começar a analisar alimentos vendidos nos EUA para a deteção de resíduos de glifosato, este ano iria começar por testar géneros alimentícios como soja, leite, ovos e milho.*
- *O glifosato iria continuar a ser autorizado na União Europeia e que a Comissão Europeia teria proposto uma renovação de mais 15 anos.*
- *Muitas plantas culturais geneticamente modificadas são simplesmente modificações genéticas para resistir ao glifosato.*

### Ordem dos Médicos

- *...Artigos recentes demonstram a associação epidemiológica e a plausibilidade biológica do glifosato como factor potencialmente na génese do aumento da incidência de doença celíaca, infertilidade, malformações congénitas, doença renal, autismo e outras patologias (Interdiscip Toxicol, 2013; 6 (4): 159-84 // Int J Environ Res Public Health, 2014; 11: 2125- 147 // Surg Neurol Int, 2015; 6: 45)....*

Neste âmbito e antes de passarmos propriamente para o tema “**GLIFOSATO**” e o seu relacionamento com as questões mediáticas versus posições/resoluções tomadas pelos Organismos intervenientes neste assunto, iremos fazer, um pequeno enquadramento para melhor se entender a importância e o impacto que a substância “Glifosato” tem ao nível das culturas e dos géneros agrícolas, apresentando algumas definições e esclarecimentos relacionadas com este tema e que se encontram descritos no “Manual de Utilização de produtos Fitofarmacêuticos na Agricultura” [1] e no “Guia dos produtos fitofarmacêuticos/Lista dos produtos com venda autorizada” [2] e do qual se passa citar:

*“A grande razão para o desenvolvimento e uso dos Produtos fitofarmacêuticos, foi a necessidade de existir níveis de produção capazes de satisfazer as necessidades globais da população em produtos agrícolas e derivados. Sabendo-se que as culturas e os géneros agrícolas se encontram permanentemente ameaçados por múltiplos inimigos – ervas infestantes, pragas e doenças – que, ao desenvolverem-se, influenciam negativamente as colheitas, quer diretamente em termos de quantidade e qualidade, quer indiretamente tornando mais difíceis e onerosas diversas operações culturais. Perante tais factos os “Expert” recorreram a estudos com base na Luta Química, de modo a conseguirem colmatar os deficits existentes e contribuindo deste modo para que o agricultor ao nível da colheita obtivesse um aumento significativo na quantidade e na qualidade do produto final.”*

*“De facto, estes produtos, enquanto fatores de produção, apresentam, claramente, o grande benefício de contribuírem para o aumento das colheitas através da redução de perdas, da melhoria de qualidade dos produtos agrícolas e da eficiência em várias tarefas, mas como produtos químicos que na sua grande maioria também são, têm inerente a si próprios uma certa carga negativa, consequência da maior ou menor toxicidade, associado á estimativa de risco, dependendo das características de cada um.”*

**“Produto fitofarmacêutico:** são produtos destinados à defesa das plantas e da produção agrícola, com exceção de adubos e corretivos; na sua composição entra uma ou mais substâncias ativas responsáveis pela prevenção ou controlo dos inimigos ou organismos nocivos; podem ter várias designações, consoante os inimigos que combatem.

Além da(s) substância(s) ativa(s) o Produto fitofarmacêutico tem ainda na sua composição um conjunto variável de outras substâncias denominadas “**formulantes**”, as quais não interferem com a substância ativa, nem química nem biologicamente, mas imprimem determinadas características e propriedades que são fundamentais ao conjunto, ou seja, ao **produto formulado (pf)**, tais como estabilidade e efeito aplicabilidade (solubilidade, capacidade de suspensão, molhabilidade, poder absorvente, viscosidade, etc.).”

#### Os diferentes produtos fitofarmacêuticos distribuem-se pelos seguintes grupos:

Inseticidas e Acaricidas; Fungicidas ; Herbicidas; Moluscicidas; Nematodocidas ; Rodenticidas ; Reguladores de crescimento; Bioestimulantes ; Outros Produtos de Condicionamento Fisiológico das Culturas ; Adjuvantes ; Algicidas ; Atrativos ; Bactericidas ; Repulsivos e Feromonas.

**“ O GLIFOSATO:** é um produto químico que é amplamente utilizado em herbicidas sistémicos não seletivos (mata qualquer tipo de planta) e que é utilizado há mais de 2 décadas pelos agricultores para combaterem as plantas infestantes/daninhas (em pré-plantio e Plantio Direto). “

**“ HERBICIDA:** É um produto químico utilizado para destruir ou controlar o crescimento de plantas daninhas, arbustos ou qualquer tipo de vegetação indesejável.

Para além desta denominação (**Herbicida**) existem outras formas que vulgarmente **se usa com o mesmo significado e que são: os pesticidas ou agro-químicos, fitofármacos e nos últimos anos como Produtos fitofarmacêuticos.**”

“Termos incorretos, imprecisos e pouco rigorosos que por vezes também o nomeiam como Herbicidas: “**Agroquímicos**”, termo indefinido uma vez que abrange outros fatores de produção como os adubos, os corretivos

*agrícolas e as rações, e por último ainda, a designação por **Biocidas**, terminologia manifestamente desajustada, uma vez que por exemplo, as líxivias usadas pela dona de casa e múltiplos desinfetantes de uso veterinários ou caseiro, são biocidas.”*

Em Portugal, a colocação de produtos fitofarmacêuticos no mercado, tal como acontece nos restantes Estados membros da União Europeia (UE) e em outros países desenvolvidos, é precedida, de uma avaliação técnico-científica que inclui a avaliação de risco para o homem, na qualidade de aplicador e consumidor de produtos agrícolas tratados, para os animais, para o ambiente e espécies não visadas, sendo, apenas, concedida autorização de colocação no mercado aos produtos que, em resultado da referida avaliação, e quando utilizados de acordo com as orientações dos rótulos, não tenham efeitos prejudiciais na saúde humana e animal e não exerçam qualquer influência inaceitável no ambiente, e desde que naturalmente, tenham demonstrado eficácia satisfatória para as utilizações propostas.

Deste modo, existe no SITE oficial da Direção Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV) para além de uma “Lista dos Produtos com Venda Autorizada” que permite a consulta expedita pelos técnicos, agricultores, outras entidades e pelo público em geral interessado nesta matéria e que é fundamentalmente, um instrumento de informação e consulta sobre o mercado, não tendo como objetivo incluir informação técnica exaustiva sobre as características ou condições de uso dos produtos, outras informações importantes, que completam o objetivo anterior, incluindo os Limites Máximos de Resíduos, os rótulos aprovados para os produtos fitofarmacêuticos autorizados e outros “Guias dos Produtos Fitofarmacêuticos – Condições de Utilização de Inseticidas e Fungicidas; Herbicidas e Reguladores de Crescimento.”

Por fim e após efetuarmos a exposição acima mencionada iremos terminar o tema “**GLIFOSATO**”, transmitindo algumas das menções que consideramos mais importantes e que foram citadas, por algumas das Instituições atrás descritas e referenciadas, durante a controvérsia ocorrida, de modo a melhor se conseguir entender a/as posição/ões tomada/s e perceber a tomada de orientação para a conclusão final a dar à questão em debate. Assim:

Em virtude da **DGAV** ser a autoridade competente responsável a nível nacional pela avaliação de risco da presença de resíduos de pesticidas em géneros alimentícios tem a missão de fazer o controlo no uso dos fitofármacos em diversos produtos alimentares. Os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos em géneros alimentícios, encontram-se fixados no Regulamento 396/2005 [3] e para melhor se entender os pontos de maior relevância relacionados com este assunto, passamos a citar:

*«...a utilização de produtos fitofarmacêuticos na proteção das culturas pode conduzir à presença de resíduos nos produtos agrícolas no momento da colheita, ou após o tratamento em armazém, bem como nos produtos transformados, devendo a sua concentração, quando existente, ser aceitável para a saúde dos consumidores. A avaliação do risco para os consumidores é realizada pela EFSA (European Food Safety Authority), antecedendo o estabelecimento comunitário dos limites máximos de resíduos (LMR).*

*O cumprimento das condições de aplicação inscritas no rótulo, é determinante para a concentração dos resíduos no produto final, salientando-se as seguintes: doses de utilização, intervalo de segurança (IS) e o n.º e o intervalo entre aplicações...»*

*«AVALIAÇÃO COMUNITÁRIA: Esta avaliação é efetuada pela Comissão Europeia (DG SANCO) e diz respeito a substâncias ativas e não aos produtos fitofarmacêuticos. Com efeito enquanto a avaliação das substâncias ativas é efetuada ao nível central, numa única instância, embora com a colaboração da EFSA (European Food and Safety Authority) e dos Estados Membros (EM), a avaliação de produtos fitofarmacêuticos é feita por cada um dos EM, seguindo-se a autorização para a colocação do produto fitofarmacêutico no mercado, no seu território, vulgarmente conhecida pelo nome de autorização de venda. Para mais informações consultar: [http://ec.europa.eu/comm/food/plant/protection/evaluation/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/comm/food/plant/protection/evaluation/index_en.htm)*

#### ENQUADRAMENTO LEGAL

*A avaliação comunitária rege-se pela Diretiva n.º 91/414/CEE de 15 de julho, publicada no JOCE de 19 de agosto, transporta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei*

106/2010. Para mais informações consultar : <http://eur-lex.europa.eu/pt/index.htm>»

Deste modo esclarece-se que o controlo de resíduos de “glifosato” em Portugal, assim como de outras substâncias, tem sido realizado conforme previsto no Regulamento 396/2005, que estabelece os planos de monitorização de resíduos de pesticidas nos géneros alimentícios e que desde a sua edição já sofreu 82 alterações, entre as quais alteração ao LMR do glifosato nos diferentes géneros alimentícios.

Relacionado também com este tema e de modo a manter a mesma óptica de esclarecimento e transparência, perante o público, a Comissão Europeia, no seu site, possui uma base de dados, “*EU Pesticides database*” onde é possível verificar de forma mais simples os Limites Máximos de Resíduos (LMR) estabelecidos para este pesticida nos diferentes géneros alimentícios.

<http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=PT>.

Nesta base de dados encontram-se estabelecidos os LMR estabelecidos nos diferentes grupos de géneros alimentícios, sendo expectável aparecer resíduos de Glifosato nomeadamente:

1. FRUTOS FRESCOS OU CONGELADOS (Ex: Laranjas, uvas de mesa e uvas para vinho, azeitonas) FRUTOS DE CASCA RIJA (Ex: nozes, amêndoas, avelãs, castanhas)
2. PRODUTOS HORTÍCOLAS FRESCOS ou CONGELADOS  
Ex: batatas, milho doce, cogumelos silvestres
3. LEGUMINOSAS SECAS  
Ex: feijões, lentilhas, ervilhas, tremoço
4. SEMENTES E FRUTOS DE OLEAGINOSAS  
Ex: sementes de linho, sementes de sésamo, de girassol, colza, soja, mostarda, algodão
5. CEREAIS  
Ex: cevada, aveia, arroz, sorgo, trigo
6. CHÁS, CAFÉ, INFUSÕES DE PLANTAS, CACAU E ALFARROBAS

7. LUPULOS
8. ESPECIARIAS
9. PLANTAS AÇUCAREIRAS
10. PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL

Na mesma ótica, posteriormente, a EFSA publicou, no seu site em Novembro de 2015, um parecer científico relativo à atualização do perfil toxicológico do Glifosato.

Nesse relatório elaborado por um grupo de cientistas da EFSA e peritos dos Estados-Membros, conclui **que é improvável\* que o Glifosato represente um perigo cancerígeno para os seres humanos** e propõe uma nova medida de segurança, que vai apertar o controlo de resíduos de glifosato na alimentação.

José Tarazona, chefe da Unidade Pesticidas da EFSA, disse: “*Este foi um processo exaustivo - uma avaliação completa que teve em conta uma riqueza de novos estudos e dados.*”

*Com a introdução da Dose Aguda de Referência será mais exigente a forma como os potenciais riscos do glifosato serão avaliados no futuro. Em relação à carcinogenicidade, é pouco provável que esta substância seja cancerígena.”*

Esta conclusão será utilizada pela Comissão Europeia para decidir se deve ou não manter o glifosato na lista da UE de substâncias ativas aprovadas, e pelos Estados-Membros da UE para reavaliar a segurança dos produtos pesticidas que contêm glifosato, e que são usados na UE.

#### **\*Improvável agente cancerígeno**

O grupo de cientistas concluiu ser improvável **que** o glifosato **seja genotóxico** (isto é prejudicial para o ADN) ou possa representar uma ameaça como substância cancerígena para os seres humanos.

**Por agora, o Glifosato não se encontra classificado como substância cancerígena nos termos do regulamento CRE-Classificação, rotulagem e embalagem de substâncias químicas.**

A opinião generalizada dos peritos dos Estados-Membros, com exceção de um, é de que, nem os dados epidemiológicos existentes (isto é, sobre os seres humanos) nem a evidência de estudos em animais demonstraram a causalidade entre a exposição ao glifosato e o desenvolvimento de cancro em humanos.

Nesta atualização, do perfil toxicológico, a EFSA considerou também, a pedido da Comissão Europeia, o relatório publicado pela Agência Internacional para a Pesquisa sobre o Cancro (IARC), que classificou o glifosato como provavelmente agente cancerígeno para os seres humanos.

**A diferença de conclusões deve-se ao facto, da EFSA ter avaliado vários estudos que a Agência Internacional para a Investigação do Cancro (IARC) não considerou ou não avaliou.**

Este estudo (revisão), propõe ainda limites de segurança toxicológica importantíssimos para futuros estudos de avaliação à exposição ao glifosato na cadeia alimentar.

**NAEO – 0.1 mg/kg peso corporal/dia.  
ADI – 0.5 mg/kg peso corporal/dia.**

*ADI – Dose diária Aceitável (para o consumidor).*

*NAEO - Dose de Exposição Diária do operador (que manipula o pesticida).*

Estes valores toxicológicos serão tidos em consideração na revisão dos LMR, do glifosato em alimentos, a realizar em 2016 pelos estados membros.

**Ao longo deste processo sobre o herbicida que contem Glifosato, a ASAE** acompanhou sempre os procedimentos ocorridos e continua a fazê-lo, tendo em conta os novos desenvolvimentos, acompanhando um grupo pluridisciplinar na Comissão Europeia que está a avaliar a situação, com a seguinte denominação “*Glyphosate Task Force*”, sendo um dos representantes de Portugal a convite do Ministério da Agricultura.

Por outro lado o Conselho Científico da ASAE que é o órgão de consulta especializada de caráter consultivo, que apoia o posicionamento institucional da ASAE, acompanhando a área dos riscos da cadeia alimentar, em matérias científicas,

de desenvolvimento tecnológico e de projetos de investigação, e que goza de plena autonomia técnico-científica. Diante das questões levantadas relacionadas com a saúde pública *versus* Glifosato, o Conselho Científico da ASAE guia-se pela evidência compilada nos estudos de revisão realizados recentemente pelos especialistas, que não apontam o Glifosato como um produto cancerígeno mas sim os compostos existentes na formulação dos herbicidas à base de Glifosato, pelo que, face à falta de dados mais concretos em Portugal sobre a exposição a este agente, importa à luz do princípio da precaução a manutenção de medidas restritivas do seu uso e à realização de estudos de exposição e efeitos a nível de saúde pública e ambiente no nosso país.

## EM CONCLUSÃO

As entidades nacionais que são responsáveis pela segurança alimentar e que realizam estes planos de monitorização, acompanham permanentemente o trabalho que é desenvolvido pela EFSA no âmbito da avaliação de risco.

Relativamente ao Glifosato e segundo a EFSA, conforme apresentado anteriormente, os fundamentos científicos revelam que não há razões para tomada de medidas alternativas às existentes, por agora.

Quanto às medidas já existentes, é importante relembrar que a adequada aplicação dos Pesticidas em campo é fundamental.

As orientações que constam nas fichas técnicas ao nível da segurança, manipulação e dosagem devem ser sempre realizadas.

O Cumprimento das regras de aplicação dos pesticidas é uma medida de primeira ordem para garantir o cumprimento dos requisitos legais e minimizar a presença de resíduos de pesticidas nos Géneros Alimentícios.

No Site da DGAV consta a lista dos produtos fitofarmacêuticos com venda autorizada. Nesta lista constam todos os produtos autorizados cuja substância activa é o glifosato. A forma de aplicação deste herbicida cujo objetivo é o de controlar as infestantes, bem como os produtos aos quais deve ser aplicado, constam da rotulagem dos mesmos.



O intervalo de segurança consta também da informação aposta a estes herbicidas.

[http://www.dgav.pt/fitofarmaceuticos/lista/Introd\\_lista/herbicidas\\_lista.htm](http://www.dgav.pt/fitofarmaceuticos/lista/Introd_lista/herbicidas_lista.htm)

Em Portugal a Direção Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV) é a Autoridade Competente responsável pela monitorização da presença de resíduos pesticidas em géneros alimentícios.

O Regulamento de Execução (UE) 2015/595 da comissão, de 15 de abril de 2015, relativo a um programa de controlo coordenado plurianual da União para 2016, 2017 e 2018, destinado a garantir o respeito dos LMR's de pesticidas no interior e à superfície dos alimentos de origem vegetal e animal e a avaliar a exposição dos consumidores a estes resíduos, estipula, relativamente ao controlo do *glifosato* neste triénio, a pesquisa deste pesticida em:

- Relativamente ao Glifosato *“deve ser analisado em grãos de centeio em 2016; em grãos de arroz em 2017; em grãos de trigo em 2018*

O Plano Nacional de Controlo de Resíduos de Pesticidas, da competência do Ministério da Agricultura dá cumprimento do estipulado neste Regulamento de execução, prevendo a colheita de amostras de grãos de centeio para pesquisa deste herbicida durante o ano de 2016.

Após o estudo de revisão toxicológica realizada pela EFSA, cabe à Comissão Europeia a decisão de manter ou não o glifosato na lista da UE de substâncias ativas aprovadas.

À EFSA e aos Organismos oficiais de cada Estado-Membro responsáveis pela segurança alimentar, cabe a responsabilidade de desenvolver estudos de avaliação de risco, tendo com base os novos limites toxicológicos identificados.

**Fonte :** <https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/151112>

A EFSA explica de forma muito assertiva a responsabilidade de todos os intervenientes na autorização, avaliação e monitorização dos pesticidas, em:

[http://www.efsa.europa.eu/interactive\\_pages/pesticides\\_authorisation/PesticidesAuthorisation](http://www.efsa.europa.eu/interactive_pages/pesticides_authorisation/PesticidesAuthorisation)

Por fim, fica um pequeno resumo das diversas competências que estão atribuídas as diferentes Entidades (Internacionais e Nacionais), que intervêm e interferiram neste assunto de modo a melhor se entender não só o seu enquadramento nos assuntos acima referenciados, mas também o possível arbítrio que possam ter no delineamento de novas estratégias. Assim:

#### AO NIVEL INTERNACIONAL

- **União Europeia - “European Union” (EU)** - A União Europeia foi criada logo após a Segunda Guerra Mundial em **1945** – (A intenção inicial era incentivar a cooperação económica. Dessa cooperação económica resultou a criação da Comunidade Económica Europeia (CEE) em 1958, então constituída por seis países: Alemanha, Bélgica, França, Itália, Luxemburgo e Países Baixos. Em 1993 e em virtude da organização (CEE) já abranger uma vasta gama de domínios de intervenção (desde os Direitos do Homem aos Transportes e ao Comércio), motivou a mudança da designação de Comunidade Económica Europeia (CEE) para União Europeia (UE)).

Atualmente a UE é uma união económica e política de características únicas, constituída por 28 países europeus que, em conjunto, abarcam grande parte do continente europeu. Assenta nos princípios do Estado de Direito e a sua ação tem por base tratados aprovados de forma voluntária e democrática pelos países que a constituem. A UE intervém em vários domínios, salientando-se entre outros: a Agricultura, Ambiente, Comércio, Consumidores, Investigação e Inovação, Saúde e Segurança dos Alimentos.

Por toda a EU existem as agências descentralizadas que contribuem e apoiam a cooperação entre a UE e as *autoridades nacionais* mediante a partilha de competências técnicas e especializadas/científicas, tendo em vista ajudar as instituições europeias a executar políticas e tomar decisões.

- **A Comissão Europeia - “European Commission”** - é o órgão executivo da UE, sendo politicamente independente, tendo sido criada em **1958**.

É responsável pela elaboração de propostas de novos atos legislativos europeus e pela execução das decisões do

Parlamento Europeu (é o órgão legislativo da EU) e do Conselho da UE (O Conselho da UE é, juntamente com o Parlamento Europeu, o principal órgão de decisão da EU).

O que faz a Comissão: 1) Propõe novas leis (*é a única instituição da UE que apresenta legislação para adoção pelo Parlamento e pelo Conselho com o objetivo de: proteger os interesses da UE e dos seus cidadãos em questões que podem ser tratadas com maior eficácia ao nível europeu do que ao nível nacional e resolver questões técnicas específicas mediante consulta de peritos e do público em geral*); 2) Gere as políticas europeias e distribui os fundos da EU; 3) Zela pelo cumprimento do direito europeu e 4) Representa a UE a nível internacional.

- **Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar – “European Food Safety Authority (EFSA)”** –Após ter ocorrido uma série de crises alimentares na década de 1990, o PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO, publicou o **Regulamento 178/2002, de 28 de Janeiro**, «*que determina os princípios e normas gerais da legislação alimentar, cria a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos e estabelece procedimentos em matéria de segurança dos géneros alimentícios*», criando um sistema de segurança alimentar europeia na qual, a responsabilidade pela avaliação de riscos pertenceria á ciência e a gestão risco ao sector político.

Assim, foi criada a EFSA, com sede em Parma - Itália, aquando da publicação do **Regulamento 178/2002**, (com todos os procedimentos estabelecidos no Capítulo III, começando no Artigo 22º e terminando no Artigo 65º), no qual vem expresso que a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos, passará a ser responsável por fornecer: «*pareceres científicos e apoio técnico e científico à legislação e políticas comunitárias em todos os domínios que tenham impacto direto ou indireto na segurança dos géneros alimentícios ou dos alimentos para animais. Deverá fornecer informações independentes sobre todas as questões desses domínios e proceder à comunicação desses riscos e deverá também recolher e analisar dados que permitam a caracterização e o controlo dos riscos que tenham impacto direto ou indireto na segurança dos géneros alimentícios ou dos alimentos para animais*».

Face ao exposto a **EFSA** é financiada pela União Europeia, com atuação **independentemente** das Instituições Legislativas e Executivas europeias (**Comissão, Conselho e Parlamento**) e também dos Estados-Membros da UE.

No seu **“SITE”** a EFSA, mostra um conjunto de valores que orientam todas as suas atividades, relacionadas com o seu trabalho e que passam por:

Excelência científica (emissão de pareceres científicos de qualidade, tendo como suporte a experiência/competência da sua rede de cientistas, usando metodologias e informações em normas com base científica internacionalmente reconhecidas.);

Independência (salvaguardam a influência externa indevida, garantindo a independência dos seus peritos, dos métodos usados e dados obtidos, de modo a alcançarem o objetivo a que se propõem.)

Abertura (Em virtude do grupo científico, transmitirem abertamente e prontamente o seu trabalho científico, solicitam o envolvimento da sociedade civil no trabalho de avaliação de risco, ao aceitarem a sua participação.)

Inovação (Ao serem pró-activo permitem antecipar novos desafios. Visto acreditarem que se deve manter o ritmo de segurança alimentar da EU.)

Cooperação (Ao trabalharem em conjunto com especialistas em segurança alimentar na UE e no mundo, garantem a excelência e a eficiência de trabalhos ao maximizarem a capacidade de avaliação de risco disponíveis e o potencial)

- **Organização Mundial de Saúde (OMS) - “World Health Organization – WHO”** - é uma das Instituições especializadas da Organização das Nações Unidas, com sede em Genebra, na Suíça, com autoridade de coordenação na área da saúde internacional. A Criação da OMS entrou em vigor em 07 de abril de **1948** - uma data que hoje em dia se celebra todos os anos como o Dia Mundial da Saúde.

Na agenda da “OMS/WHO” estão questões como a promoção do desenvolvimento, o fortalecimento dos sistemas de saúde, desenvolvimento de parcerias entre os países e a própria organização\*, tradução e divulgação de conhecimentos valiosos, articular opções de políticas

éticas e baseadas em evidências; fornecer apoio técnico, catalisar a mudança e construir capacidade institucional sustentável e por último, monitorizar a situação da saúde e avaliar as suas tendências.

- **A Agência Internacional para a Investigação do Cancro (IARC) - *The International Agency for Research on Cancer (IARC)*** - é uma agência intergovernamental que faz parte da Organização Mundial de Saúde (OMS) da Organização das Nações Unidas. Tendo sido criada em **maio de 1965**, com sede em Lyon, França (***Centro internacional de Recherche sur le Câncer - CIRC***)

O objetivo do **IARC** é promover a colaboração internacional na pesquisa do cancro, conduzindo e coordenando a investigação sobre a obtenção de dados relacionados com as suas causas e ocorrência em todo o mundo, publicando-os posteriormente “**GLOBOCAN**”.

- **Food and Drug Administration/U.S. Food and Drug Administration (FDA ou U.S.FDA)** - é um órgão governamental dos Estados Unidos da América, que foi criado em 1862, como uma Divisão de Química do Departamento da Agricultura, ficando somente em **1930** com a atual designação (**FDA**).

A **FDA** é responsável por proteger e promover a saúde pública através da regulação e supervisão da segurança alimentar, controlando os alimentos (tanto humano como animal), suplementos alimentares, medicamentos (humano e animal), cosméticos, equipamentos médicos, materiais biológicos e produtos derivados do sangue humano. Para tal, efetua uma supervisão, bastante minuciosa, testando e estudando antes de aprovarem a sua comercialização.

#### **A NIVEL NACIONAL**

- **A Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE)** é a autoridade administrativa nacional especializada no âmbito da segurança alimentar e da fiscalização económica, que tem por missão a fiscalização e prevenção do cumprimento da legislação reguladora do exercício das atividades económicas, nos setores alimentar e não alimentar, bem como a avaliação e comunicação dos riscos na cadeia alimentar, sendo o organismo nacional de ligação com as suas entidades congéneres, a nível europeu e internacional.

A ASAE foi criada através do **Decreto-Lei nº 237/2005 de 30 de dezembro, emitido pelo Ministério da Economia e da Inovação (ao extinguir e unificar 3 Organismos: a Inspeção-Geral das Atividades Económicas, a Agência Portuguesa de Segurança Alimentar, I. P., e a Direção-Geral de Fiscalização e Controlo da Qualidade Alimentar, num único com o nome ASAE)**. Ao longo dos anos a Lei Orgânica sofreu algumas alterações legislativas, estando atualmente em vigor o **Decreto-Lei n.º 194/2012 de 23 de agosto** e onde se encontram descritas as atribuições/competências atribuídas ao **Conselho Científico (CC)** (*órgão de consulta especializada e de acompanhamento da área dos riscos da cadeia alimentar, na dependência do dirigente superior responsável por esta área, em matérias científicas, de desenvolvimento tecnológico e de projetos de investigação, gozando de plena autonomia técnico-científica para o efeito*) e aos **6 Painéis Temáticos (PT)** (*prestam apoio especializado ao CC na elaboração de pareceres científicos e avaliação de riscos na cadeia alimentar*).

- **A Direção Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV)** é a Autoridade Competente responsável pela monitorização da presença de resíduos pesticidas em géneros alimentícios. A DGAV tem por missão a definição, execução e avaliação das políticas de segurança alimentar, de proteção animal e de sanidade animal, de proteção vegetal e fitossanidade, sendo investida nas funções de Autoridade Sanitária Veterinária e Fitossanitária Nacional e de Autoridade responsável pela gestão do Sistema de Segurança Alimentar.
- **Através do Decreto-Lei n.º 7/2012, em 17 de janeiro, na altura, o Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território (MAMAOT), criou a DGAV, definindo a missão, as atribuições e o tipo de organização interna.** A sua estrutura orgânica foi regularizada através do Decreto Regulamentar n.º 31/2012 de 13 de março. Na sua **Estrutura orgânica (Despacho n.º 15262/2012, 28 nov.)**, existem várias Direções de Serviço, salientando-se **a Direção de Serviços de Segurança Alimentar (DSSA)** com as seguintes unidades orgânicas (Divisão de Controlo da Cadeia Alimentar [DCCA] e Divisão de Saúde Pública [DSP]) e **a Direção de Serviços de Meios de Defesa Sanitária (DSMDS)**, com a (Divisão de Gestão e Autorização de Produtos Fitofarmacêuticos [DGAPF]).

- **Ordem dos Médicos (OM),**

*(Excertos tirados do Site da Ordem dos Médicos (OM))*

**A ordem dos Médicos (OM)** *exerce a sua atividade com total independência em relação ao Estado, formações políticas ou outras organizações.*

Foi **criado 1898**, por um pequeno grupo de médicos de Lisboa, que julgou útil fundar uma associação de classe dos médicos de Portugal, com o fim de defender os associados "da província e da capital", passando-se a designar-se "**Associação dos Médicos Portugueses**", e somente em **Novembro de 1938 é que se formalizou a Ordem dos Médicos** através do Decreto-Lei n.º 29 171 de 24 de novembro.

Com o **novo Estatuto aprovado em 1977** (Decreto-Lei nº 282/77 de 5 de julho), o *Governo reconhece à OM a competência para atuar como entidade disciplinadora do exercício da profissão médica, devendo cumprir com a defesa da Medicina em Portugal. Os objetivos dos médicos são, por essência, coincidentes com os interesses dos doentes.*

Existe, também neste novo estatuto, aprovado em 1977, uma novidade (que vem expresso no Editorial da Revista da Ordem dos Médicos nº 161 julho/agosto - 2015), e que é criação do "**Conselho Consultivo Nacional de Ecologia e Promoção da Saúde**" e que versa **as questões do meio ambiente e as suas implicações na saúde e na vida.**

**Bibliografia:**

- [1] João Santos Simões, *Produção apoiada pelo Programa Operacional Agricultura e Desenvolvimento Rural, co-financiado pelo Estado Português (Ministério da Agricultura e Desenvolvimento Rural e das Pescas) e pela União Europeia através do Fundo Social Europeu – 2005.*
- [2] *Direção-Geral de Alimentação e Veterinária "Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território" - coordenação: Miriam Cavaco; compilado por: Magda Henriques em 2013/01/01".*
- [3] Regulamento 396/2005 de 23 de fevereiro *(relativo aos limites máximos de resíduos de pesticidas no interior e à superfície dos géneros alimentícios e dos alimentos para animais, de origem vegetal ou animal, e que altera a Diretiva 91/414/CEE do Conselho)*

**Ficha Técnica:**

**Riscos e Alimentos, nº 11  
Junho 2016**

**Propriedade:  
Autoridade de Segurança  
Alimentar e Económica  
(ASAE)**

**Coordenação Editorial, Edição e Revisão:  
Departamento de Riscos  
Alimentares e Laboratórios  
(DRAL) /UNO**

**Distribuição:  
DRAL/UNO**

**Periodicidade:  
Semestral**

