



Framboesas de produção biológica têm mais compostos fenólicos que as framboesas de produção convencional?

MADALENA BETTENCOURT DA CÂMARA

CiiEM, Centro de investigação interdisciplinar Egas Moniz
Campus Universitário, Quinta da Granja, Monte de Caparica

INTRODUÇÃO

As framboesas são pequenos frutos considerados saudáveis e abundantes em antioxidantes. Estes frutos vermelhos são alimentos muito interessantes dada a sua composição nutricional e em outras substâncias não-nutrientes. Os frutos de *Rubus idaeus* L. têm baixo valor energético, resultado do seu baixo teor em açúcares, e são naturalmente ricos em nutrientes essenciais ao bom funcionamento do organismo humano, principalmente vitamina C, fibra, folatos e manganésio. As framboesas constituem igualmente uma ótima fonte de compostos fenólicos que apresentam potenciais efeitos benéficos para a saúde humana, nomeadamente atividade antioxidante. Estes não-nutrientes são metabolitos secundários da planta que intervêm no seu crescimento e desenvolvimento, nomeadamente na pigmentação das framboesas e nas suas características sensoriais, e na resistência da planta a doenças assumindo, entre outras, funções antimicrobianas e antifúngicas. Atualmente conhecem-se cerca de 6000 compostos fenólicos. Diversos estudos científicos sugerem que muitos destes compostos são biologicamente ativos e apresentam atividade anti-inflamatória potente, entre outros efeitos. Estes fitoquímicos incluem flavonoides como as antocianinas e a quercetina, taninos hidrolisáveis como elagitaninos ou ácidos fenólicos como o ácido elágico, todos eles presentes nas framboesas. Os flavonoides apresentam um esqueleto comum (C6-C3-C6) e encontram-se largamente distribuídos em alimentos de origem vegetal. Os não-flavonoides incluem taninos hidrolisáveis (elagitaninos), taninos condensados (proantocianidinas) e ácidos fenólicos nomeadamente ácidos hidroxibenzóicos (C6-C1) e hidroxicinâmicos (C6-C3).

Portugal tem boas condições edafoclimáticas para a cultura de framboesas, sendo possível produzir-se estes frutos durante todo o ano. Os sistemas de produção de framboesas podem ser classificados de convencionais, incluindo a proteção integrada, e de agricultura biológica. Nos modos de produção convencionais, recorre-se a insumos externos, nomeadamente a fertilizantes e a produtos fitossanitários de síntese. Nos sistemas de agricultura biológica, considerados mais próximos dos sistemas naturais e com menor impacte ambiental, o uso de fertilizantes minerais e de produtos fitossanitários de síntese são proibidos. Em vez destes utilizam-se fertilizantes orgânicos, tais como adubos, produtos de compostagem e "adubos verdes", ou fertilizantes minerais de baixa solubilidade e recorre-se, entre outras práticas culturais, a consociações entre plantas e à luta biológica na prevenção e na gestão de doenças e pragas.

A composição fenólica dos frutos de *Rubus idaeus* L., e o seu conteúdo em compostos fenólicos bioativos, varia com diversos fatores, principalmente com o cultivo e a época de colheita.



Os compostos fenólicos são, como acima referido, metabolitos secundários da planta que intervêm em situações de stress. Dado este facto, muitas pessoas assumem que os frutos provenientes de sistemas de agricultura biológica apresentam uma maior abundância relativa dessas substâncias, nomeadamente em compostos fenólicos bioativos. Clarificar, se possível, a validade desta preposição constitui o objetivo deste trabalho. Para tal, recorreremos ao levantamento e análise de estudos científicos recentes relativos à composição fenólica das framboesas, com particular foco em estudos que comparam os perfis fenólicos de frutos provenientes de sistemas de produção biológica e não biológica.

COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NAS FRAMBOESAS

A composição fenólica das framboesas tem sido muito investigada, sobretudo na

última década. Os estudos publicados referem-se na sua grande maioria a frutos de sistemas de produção não biológica. Os dados da bibliografia respeitantes aos teores totais em compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas destes frutos vermelhos estão reunidos na **Tabela 1**.

A **Tabela 2** apresenta os dados da composição fenólica de frutos maduros de *Rubus idaeus* L.

Os dados composicionais disponíveis em ambas as tabelas evidenciam variações consideráveis, quantitativas e qualitativas, nos constituintes fenólicos presentes nas framboesas. Tais variações podem ser atribuídas a diversos fatores: diferenças nas condições de extração, procedimentos analíticos e métodos de quantificação empregues; fatores genéticos, edafoclimáticos, agronómicos, culturais e tecnológicos. A composição fenólica ao longo do desenvolvimento

Tabela 1. Teores totais em fenóis, flavonoides e antocianinas de framboesas vermelhas de produção não biológica.

Parâmetro	Teor	Referências
Fenóis Totais (mg EAG/100g FF)	57,5 – 2062,3	3, 4, 5, 6-9, 10, 11, 12-19
Flavonoides Totais (mg EC/100g FF)	9,6 – 279,3	3, 13, 20-23
Antocianinas Totais (mg EC3G/100g FF)	2,1 – 325,5	3, 5, 7, 8, 10, 13, 20, 23

EAG – equivalentes de ácido gálico; EC – equivalentes de (+) - catequina; EC3G – equivalentes de cianidina-3-glucósido; EAT – equivalentes de ácido tânico; FF – fruto fresco.

Tabela 3. Aspectos dos estudos da composição fenólica de framboesas de produção não biológica e biológica.

Estudo (nº) Autores Ano (referência) País	Características
1. Ponder & Hallmann (2019) ⁴⁷ , PL	Título: <i>The effects of organic and conventional farm management and harvest time on the polyphenol content in different raspberry cultivars</i> ; Duração: 2013 e 2014, 1 colheita/ano, no Verão ou no Outono, consoante as cultivares; Cultivares: 4) Laszka, Gen Ample, Glen Fine, Polka; Local da produção: 6 explorações; 3 em modo de produção biológico e 3 em modo de produção convencional situadas na proximidade umas das outras (são disponibilizadas: as coordenadas, tipo de solo e pH, tipo de fertilização e sistema de proteção das plantas; as temperaturas máximas e mínimas, as horas de sol diárias e dados da pluviosidade); Composição fenólica: ácidos fenólicos, flavonoides, flavonóis e antocianinas totais e individuais (HPLC);
2. Frias-Moreno et al. (2019) ⁴⁸ , MX	Título: <i>Yield, Quality and Phytochemicals of Organic and Conventional Raspberry Cultivated in Chihuahua, Mexico</i> ; Duração: 2015 – 2017, 1 colheita/ano, no Verão; Cultivares: 1) Heritage; Local da produção: exploração do Campus Universitário (são disponibilizadas: as coordenadas, tipo de solo e pH, tipo de fertilização e sistema de proteção das plantas; o protocolo da experimentação; as temperaturas máximas e mínimas, as horas de sol diárias e dados da pluviosidade dos 3 anos); Composição fenólica: fenóis totais, flavonoides totais e antocianinas totais (espectrometria);
3. Kazimierzczak et al. (2015) ⁵⁰ , PL	Título: <i>Biocompounds content in organic and conventional raspberry fruits</i> ; Duração: não explicitado; Cultivares: 2) Polka e Polana; Local da produção: 2 explorações; 1 em modo de produção biológico e 1 em modo de produção convencional situadas na proximidade uma da outra; Composição fenólica: ácidos fenólicos, flavonoides e antocianinas totais e individuais (HPLC);

PL – Polónia; MX - México.

e da maturação do fruto e entre colheitas de anos consecutivos exhibe igualmente variações importantes, quantitativas e qualitativas.

Os compostos fenólicos maioritários das framboesas são elagitaninos e antocianinas. A ocorrência de elagitaninos nos alimentos está limitada a frutos secos e alguns frutos de baga, nomeadamente framboesas. A hidrólise destes polifenóis origina ácido elágico, um composto bioativo que exhibe atividade antioxidante, antiproliferativa e anticancerígena. Pelo contrário, as antocianinas são polifenóis comuns em diversos alimentos. As antocianinas maioritárias dos frutos de

Rubus idaeus L. são geralmente cianidina-3-soforósido, cianidina-3-glucosilrutinosídeo e cianidina-3-glucosídO e as antocianinas minoritárias são frequentemente pelargonidina-3-soforósido, de cianidina-3-rutinosídeo e de pelargonidina-3-soforósido, pelargonina-3-glucósido e pelargonina-3-glucosilrutinosídeo. As framboesas contêm flavan-3-óis *cis* e *trans*, nas formas monomérica e oligomérica (Tabela 2). Estes frutos vermelhos apresentam teores reduzidos de procianidinas e propelargonidinas heterogéneas. Finalmente, flavonóis e ácidos fenólicos são considerados compostos fenólicos minoritários das

Tabela 2. Composição fenólica de framboesas vermelhas de produção não biológica.

Classe	Sub-classe	Composto (Referência)	Teor (mg/100g FF) (Referência)
Flavonoides	Flavonoides Antocianinas	Cianidina-3-soforósido ^{5, 18, 24-34}	22,4 ³⁴ ; 25,4 ³⁵ ; 49,9 ¹⁸
		Cianidina-3-glucosilrutinosídeo ^{5, 18, 24-33}	7,2 ³⁰ ; 10,6 ¹⁸
		Cianidina-3-glucósido ^{5, 18, 24-31}	5,7; 3,9; 12,5 ¹⁸
		Cianidina-3-rutinosídeo ^{2, 18, 25-34}	0,8; 2,3; 4,5 ¹⁸
		Cianidina-3-xilosilrutinosídeo ^{5, 27-29, 31, 32}	
		Cianidina-3,5-diglucoósido ^{5, 27, 32, 33}	
		Cianidina-3-sambubiosídeo ^{24, 31}	
		Pelargonidina-3-glucósido ^{5, 24, 27, 29, 31-33, 35}	0,12 ³⁰ ; 0,4 ¹⁸
		Pelargonidina-3-glucosilrutinosídeo ^{5, 24, 26, 27, 29-33}	0,10 ³⁰
		Pelargonidina-3-soforósido ^{24, 26, 27, 29-32}	0,06 ³⁰
	Pelargonidina-3-rutinosídeo ^{18, 29-31, 33}	0,005 ³⁰ ; 0,2 ¹⁸	
	Flavan-3-óis	(+) - Catequina ^{33, 36, 37}	
		(+) - Epicatequina ^{16, 33, 36, 37}	1,1 ¹⁸
	Flavonóis	Quercetina-3-glucósido ^{18, 24, 26, 38}	0,2 ¹⁸
		Quercetina-3-glucorónido ^{18, 31, 38}	0,5 ¹⁸
		Quercetina-3-rutinosídeo ^{18, 24, 31, 38}	
		Quercetina-3-galactósido ²⁴	
		Quercetina galactosilramnósido ^{24, 38}	
		Quercetina ³⁷	4,7 ⁴⁰
Canferol glucurónido ³¹			
Canferol glucoósido ³⁹		1,0 ³⁹	
Ácidos fenólicos	Ácidos hidroxicínâmicos	Ácido cafeico ^{37, 41, 42}	1,03 ⁴¹ ; 0,89 ⁴²
		Ácido p-cumárico ^{37, 41, 42}	3,50 ⁴¹ ; 1,39 ⁴²
		Ácido cinâmico ⁴²	0,27 ⁴²
		Ácido ferúlico ⁴¹	0,85 ⁴² ; 3,15 ⁴¹
		Ácido clorogénico ⁴²	0,85 ⁴²
		Ácido procatechuico ⁴¹	4,32 ⁴¹
		Ácido siringico ⁴¹	1,77 ⁴¹
		Ácido salicílico ⁴¹	0,51 ⁴¹
		Ácido sináptico ⁴¹	1,25 ⁴¹ ; 0,27 ⁴²
		Ácido vanílico ⁴¹	1,85 ⁴¹ ; 1,04 ⁴²
	Ácidos hidroxibenzóicos	Ácido gálico ^{38, 41, 42}	26,1 ⁴¹ ; 21,5 ⁴²
		Ácido elágico ^{18, 24, 29, 32, 43}	4,08 – 16,47 ⁴⁴
		Ácido p-hidroxibenzóico ^{37, 41, 42}	11,01 ⁴¹ ; 1,82 ⁴²
Taninos	Taninos hidrolisáveis Elagitaninos	Sanguina H-6 ^{5, 24-27, 29, 32, 33, 35, 43}	76; 14,4 – 16,3 ⁵ 36,8 – 74,7 ⁴⁴
		Lambertianina C ^{5, 24-27, 29, 32, 43}	31; 4,6 – 8,3 ⁵
	Taninos condensados Proantocianidinas	Procianidina, Propelargonidina	4,2 ⁴⁵ (*); 11,0 ⁴⁶ (*)

(*) Valores convertidos a mg/100g FF para um extrato seco de 14%; FF – fruto fresco.

framboesas. Os ácidos gálico e elágico são os ácidos fenólicos mais representados nestes pequenos frutos.

O IMPACTO DO MODO DE PRODUÇÃO BIOLÓGICO NO PERFIL FENÓLICO DAS FRAMBOESAS

A informação disponível sobre a avaliação comparada da composição fenólica de framboesas biológicas e não biológicas é escassa. Na pesquisa efetuada, apenas três artigos visaram uma avaliação da composição fenólica de framboesas produzidas,

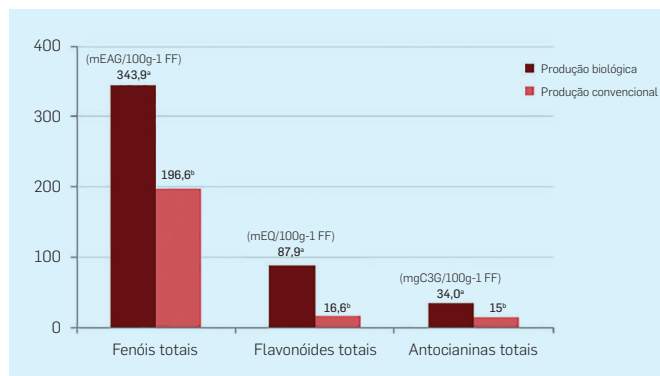
no mesmo período de tempo, em sistemas convencionais e biológicos. Os aspetos destas investigações que considerámos relevantes para este trabalho estão reunidos na **Tabela 3**.

Dois dos estudos selecionados foram desenvolvidos na Polónia, o maior país produtor destes pequenos frutos da UE. Nestas investigações, a produção de framboesas nos dois modos de produção foi realizada em explorações agrícolas próximas, 2 e 6, respetivamente. Estes estudos visaram igualmente a avaliação do impacto da cultivar na composição fenólica. No estudo de Ponder&Hallmann foram avaliados frutos produzidos em dois anos consecutivos. Nos restantes foi apenas considerada uma época de produção.

O trabalho experimental realizado por Frias-Moreno *et al.*, no México, foi desenvolvido no *Campus* de uma universidade. O protocolo experimental baseou-se na comparação de práticas de fertilização distintas para os dois tratamentos produção biológica e convencional, ao longo de 3 anos consecutivos (2015-2017). Os resultados obtidos com a fertilização química convencional possibilitaram a obtenção de maiores produções de framboesas para o tratamento convencional face ao biológico. Relativamente à composição fenólica, são disponibilizados apenas os dados obtidos para 2017 (**Figura 1**). Segundo os autores, os valores médios dos teores totais em fenóis, flavonóides e antocianinas entre os dois tratamentos são significativamente distintos. Estes resultados sugerem que as framboesas do tratamento biológico são mais abundantes nestes compostos fenólicos que as framboesas do sistema convencional.

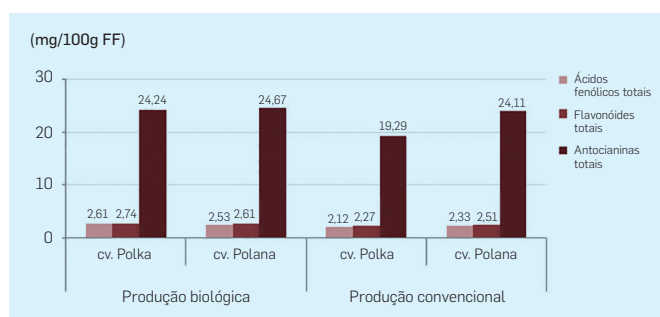
Kazimierzczak *et al.* (2015), investigadores do Departamento de Alimentos e Produtos Funcionais e Biológicos e da Faculdade de Nutrição Humana e das Ciências do Consumidor da Universidade de Ciências da Vida de Warsaw, Polónia, estudaram a influência dos modos de produção biológico e convencional na composição fenólica de framboesas das cultivares Polka e Polana, numa época de colheita (**Tabela 3**). Os frutos foram produzidos em 2 explorações agrícolas próximas. Os resultados publicados sugerem a existência diferenças significativas entre os valores médios de ácidos fenólicos totais, flavonóides totais e antocianinas totais das amostras dos dois sistemas de produção ($P=0,0026, 0,0011$ e $0,0034$, respetivamente) (**Figura 2**). No entanto, os valores reportados, expressos em mg/100g de fruto fresco, são em ambos os casos relativamente baixos. Os autores reportaram igualmente diferenças significativas entre cultivares: as framboesas da cv. Polana eram mais abundantes em antocianinas totais que as da cv. Polka. Estes investigadores relatam ainda a existência de diferenças significativas entre modos de produção e entre as cultivares para os teores de antocianinas, flavonóides e ácidos fenólicos individuais, embora não apresentem valores.

A experimentação mais completa no respeitante à avaliação da composição fenólica foi igualmente conduzida na Polónia por Ponder & Hallmann (2019), investigadores do mesmo departamento da Universidade de Ciências da Vida de Warsaw. Este estudo teve por objetivos a análise e a comparação da concentração de compostos fenólicos bioativos de framboesas biológicas versus convencionais e a determinação dos efeitos da época de colheita (Verão de 2013 e de 2014) e da cultivar (**Tabela 3**). Framboesas das cv. Laszka, Gen Ample e Glen Fine foram colhidas no Verão e os frutos da cv. Polka foram colhidos no Outono. Os resultados publicados mostram que as framboesas



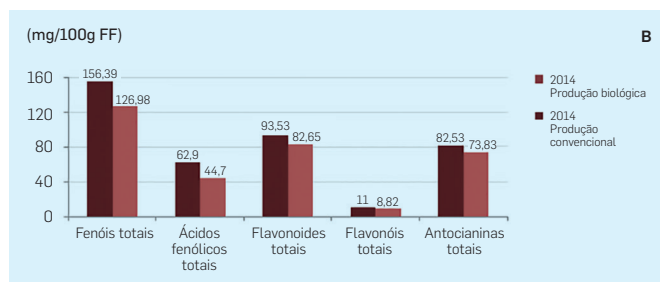
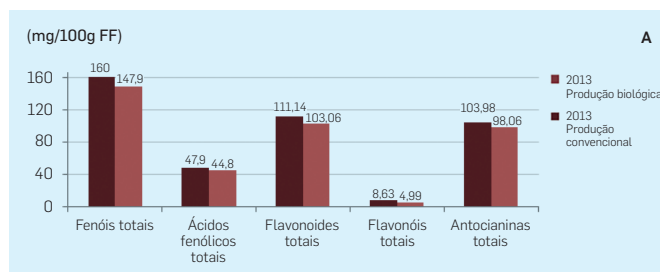
Valores com letras distintas são significativamente diferentes de acordo com o teste de Tukey, para $P < 0,05$ (FF – fruto fresco; mEAG – miliequivalentes de ácido gálico; mEQ – miliequivalentes de quercetina; C3G – cianidina-3-glucósido).

Figura 1. Composição fenólica global de framboesas de produção biológica e convencional do estudo 2, para 2017. Adaptado de Frias-Moreno *et al.* (2019).



FF – fruto fresco; os valores foram calculados dos dados publicados, considerando um teor em matéria seca de 14%.

Figura 2. Composição fenólica global de framboesas de produção biológica e convencional do estudo 2, para 2017. Adaptado de Frias-Moreno *et al.* (2019).



FF – fruto fresco;

Figura 3. Composição fenólica global de framboesas de produção biológica e convencional do estudo 1, para 2013 (A) e 2014 (B). Adaptado de Ponder & Hallmann (2019).

biológicas são mais abundantes em compostos fenólicos que as não biológicas, nos dois anos considerados (Figuras 3 e 4). As framboesas biológicas e convencionais exibiam teores em ácidos fenólicos (ácidos p-cumárico, ferúlico e elágico,

em 2013 e os dois últimos em 2014), flavonóis (quercetina-3-rutinósido, miricetina, luteolina e quercetina em 2013 e todos exceto a quercetina em 2014) e em antocianinas (cianidina-3,5-di-glucósido em 2013, e esta e

a delfinidina-3,5-diglucósido em 2014), significativamente distintos (ANOVA, $p=0,05$) (Figura 3). Os dados mostraram igualmente que a época da colheita teve um impacto significativo na composição fenólica global e individual das framboesas analisadas.

Ponder & Hallmann concluíram que o sistema de produção, biológico ou convencional, pode ter um impacto significativo na composição qualitativa e quantitativa das framboesas. Segundo estes autores, para além da possível influência dos fatores de produção próprios de cada sistema, a cultivar parece ter, claramente, um papel importante nos teores e nos tipos de compostos fenólicos presentes nos frutos.

DISCUSSÃO

A produção biológica é um sistema global de gestão das explorações agrícolas e de produção de alimentos que combina as melhores práticas em matéria ambiental e climática, a preservação dos recursos naturais, um elevado nível de biodiversidade, a aplicação de normas exigentes em matéria de bem-estar dos animais e adoção de métodos de produção usando substâncias e métodos naturais. O modo de produção biológica contribui igualmente para o desenvolvimento rural e abastece um mercado específico, em crescimento, que dá resposta à procura de produtos biológicos por parte dos consumidores.

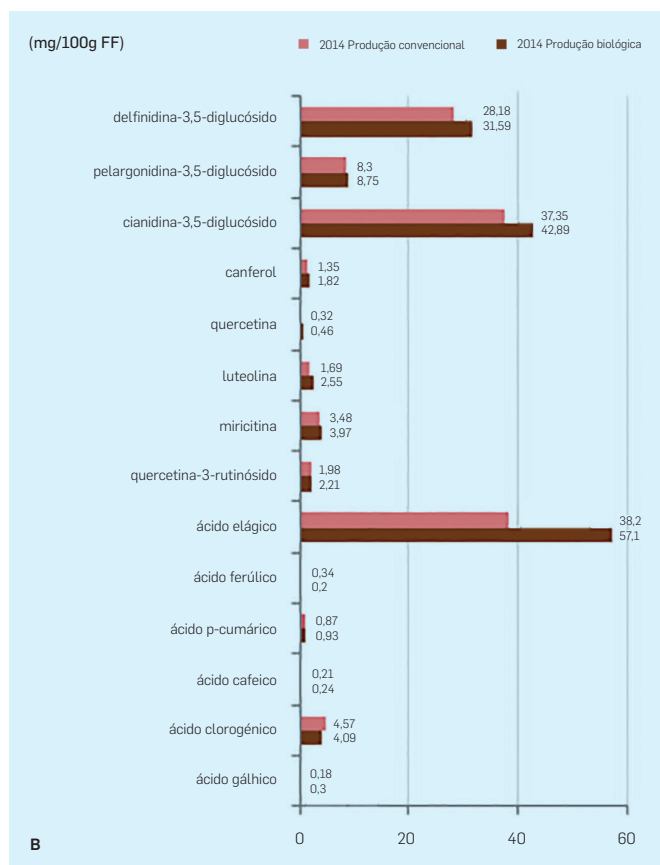
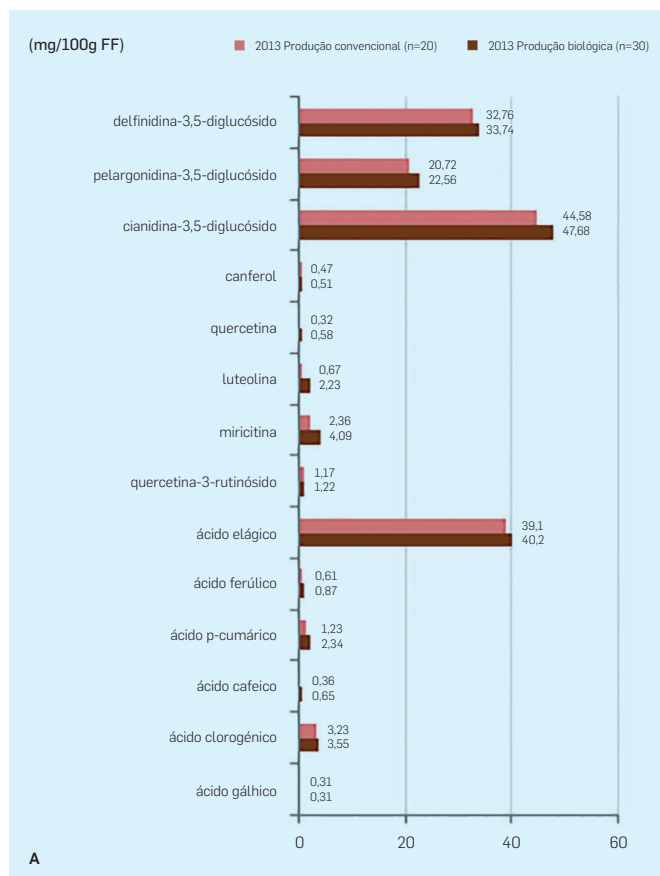
Os elementos dos sistemas de gestão da produção vegetal biológica são sobretudo a gestão da fertilidade dos solos, a escolha das espécies e variedades, a rotação plurianual das culturas, a reciclagem das matérias orgânicas e as técnicas de cultivo². Fertilizantes, corretivos do solo e

produtos fitofarmacêuticos só deverão ser utilizados se forem compatíveis com os objetivos e princípios da produção biológica.

O modo de produção biológico de vegetais tem evoluído ao longo do tempo. Atualmente coexistem sistemas que, à semelhança da produção convencional, são mais intensivos, recorrem mais a fatores de produção (compatíveis com a legislação vigente) e menos à luta biológica e a consociações e outros, mais ecológicos, que privilegiam a biodiversidade e a luta biológica. O aspeto geral da maioria dos produtos biológicos hoje comercializados pode facilmente confundir-se com a aparência dos produtos provenientes de sistemas convencionais.

Por outro lado, alguns dos sistemas ditos convencionais são sistemas agrícolas mais sustentáveis de proteção e de produção integrada. Não sendo biológicos, estes modos de produção são formas de agricultura mais holística. Na proteção integrada das culturas recorre-se a uma análise do risco e, quando é necessário intervir, privilegia-se, o uso de produtos de baixa toxicidade. Isto exige um conhecimento alargado da cultura, dos organismos auxiliares e das pragas e ponderação de fatores abióticos, bióticos, económicos e culturais.

Para além das preocupações ecológicas, a procura de alimentos biológicos por parte dos consumidores baseia-se igualmente na convicção de que estes produtos apresentam mais benefícios para a saúde. Brandt & Mølgaard analisaram, em 2001, num estudo de revisão bibliográfica, a fundamentação científica da possibilidade da agricultura biológica alterar (aumentar



FF – fruto fresco;

Figura 4. Teores em compostos fenólicos de framboesas de produção biológica e convencional do estudo 1, de frutos colhidos no Verão, para 2013 (A) e 2014 (B). Adaptado de Ponder & Hallmann (2019).

ou reduzir) o valor nutricional das plantas. Estes investigadores consideraram como improvável a existência de diferenças nutricionais importantes em macro e micronutrientes entre alimentos vegetais biológicos e não biológicos. Segundo estes autores, tal não era constatado em dietas anteriores à introdução de produtos fitossanitários de síntese.



No respeitante à composição fitoquímica a dúvida persiste. Os dados publicados para a framboesa e para outros frutos são pouco convincentes. Os valores obtidos nos diferentes estudos para a composição fenólica global estão dentro da gama de valores reportados para framboesas de sistemas convencionais (129,98 - 343,9 mg de fenóis totais/100⁻¹ FF; 16,6 - 87,9 mg de flavonoides totais /100⁻¹ FF e 19,29 - 103,98 mg de antocianinas totais /100⁻¹ FF, *versus* dados da **Tabela 1**), à exceção dos relativos a flavonoides reportados por Kazimierzczak *et al.* Os valores apresentados por estes autores são anormalmente baixos, incluído os respeitantes às framboesas da exploração convencional. Os teores dos constituintes fenólicos individuais também assumem valores similares aos referidos para framboesas de agricultura convencional (**Tabela 2**), à exceção dos valores do ácido elágico que incluem os produtos da hidrólise dos elagitaninos. Globalmente, o perfil qualitativo das framboesas provenientes de sistemas biológicos e convencionais reportado pelos estudos realizados na Polónia^{47,50} incluem, na sua maioria, os compostos fenólicos listados na **Tabela 2**. As exceções são os flavonóis luteolina e miricetina e a antocianina delphinidina-3,5-diglucósido⁴⁷. Kazimierzczak *et al.* relatam ter encontrado que as framboesas biológicas continham teores significativamente mais elevados em todo grupo das antocianinas (cianidina, pelargonidina, delphinina, malvidina, peonidina e petunina), não apresentando quaisquer dados. Este facto, aliado aos teores anormais da composição fenólica para framboesas de ambos os sistemas de produção conferem pouca confiança aos dados deste estudo. Ponder & Hallmann constataram que as amostras das framboesas biológicas continham teores significativamente mais elevados em matéria seca, e em ácidos fenólicos e flavonoides. No entanto, algumas destas diferenças variaram com a época de colheita. Os dados da composição fenólica do estudo conduzido por Frias-Moreno *et al.* referem-se apenas a um dos 3 anos da experimentação. Tal não era esperado quando lemos o título e o *abstract* do artigo.

Finalmente, importa salientar a importância da influência do genótipo e da época de colheita na composição fenólica dos frutos de *Rubus idaeus* L.. Assim, ainda que dados sugiram claramente que as framboesas biológicas estudadas contêm, em termos relativos, mais compostos fenólicos que as amostras não biológicas analisadas, é sempre possível encontrar framboesas de agricultura convencional com valores superiores aos reportados nesses estudos.

NOTA FINAL

O perfil fenólico de framboesas produzidas nos modos biológico e convencional é distinto?

As framboesas biológicas são mais ricas em compostos fenólicos bioativos que as produzidas por sistemas convencionais?

As evidências dos escassos estudos publicados sobre esta temática são claramente insuficientes. No entanto, se tivesse que responder a estas questões hoje, diria que é expectável que framboesas de agricultura biológica estejam isentas de resíduos de pesticidas e de outros produtos fitossanitários não autorizados, não sendo possível generalizar que estes frutos são mais abundantes em compostos fenólicos bioativos que os provenientes de sistemas convencionais. ♀

BIBLIOGRAFIA

- Correia, MMMBC (2016) Caracterização química e avaliação da atividade biológica da framboesa (*Rubus idaeus* L.) Contribuição para o desenvolvimento de uma alegação de saúde. Tese de doutoramento em Farmácia, especialidade de Bromatologia. Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa. <https://repositorio.ul.pt/handle/10451/23033>.
- Regulamento (CE) n.º 834/2007 do Conselho, de 28 de Junho de 2007, relativo à produção biológica e à rotulagem dos produtos biológicos e que revoga o Regulamento (CEE) n.º 2092/91 *JO L 189 de 20.7.2007*, p. 1–23. Disponível em <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32007R0834&qid=1573498029071&from=PT>.
- Figueira ME, Câmara MB, Direito R, Rocha J, Serra AT, Duarte CM, Fernandes A, Freitas M, Fernandes E, Marques MC, Bronze MR, Sepodes B. Chemical characterization of a red raspberry fruit extract and evaluation of its pharmacological effects in experimental models of acute inflammation and collagen-induced arthritis. *Food Funct.* Dec 2014;5(12):3241-3251. doi: 10.1039/c4fo00376d.
- Tosun M, Ercisli S, Karlidag H, Sengul M. Characterization of red raspberry (*Rubus idaeus* L.) genotypes for their physicochemical properties. *J Food Sci c: Food Chem.* 2009;74(7):C575 - C579. doi: 10.1111/j.1750-3841.2009.01297.x.
- Remberg SF, Sonstebly A, Aaby K, Heide OM. Influence of postflowering temperature on fruit size and chemical composition of Glen Ample raspberry (*Rubus idaeus* L.). *J. Agric. Food Chem.* 2010;58:9120-9128. doi: 10.1021/jf101736q.
- De Ancos B, González EM, Cano MP. Ellagic acid, vitamin C, and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen storage in raspberry fruit. *J. Agric. Food Chem.* 2000; 48:4565-4570. doi: 10.1021/jf0001684.
- Khanizadeh S, Rejika D, Ehsani-Moghaddam B, et al. Horticultural characteristics and chemical composition of advanced raspberry lines from Quebec and Ontario. *Food Sci. Technol.* 2009;42:893-898. doi: 10.1016/j.lwt.2008.08.016.
- Bobinaité R, Viškelis P, Venskutonis PR. Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid and radical scavenging capacity in various raspberry (*Rubus spp.*) cultivars *Food Chemistry.* 2012;132:1495-1501. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.11.137.
- Bradish CM, Perkins-Veazie P, Fernandez GE, Xie G, Jia W. Comparison of Flavonoid Composition of Red Raspberries (*Rubus idaeus* L.) Grown in the Southern United States. *J Agric Food Chem.* Dec 2011. doi: 10.1021/jf203474e.
- Pantelidis GE, Vasilakakis GA, Duamantidis G. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *Food Chem.* 2007;102:777-783. doi: 10.1016/j.foodchem.2006.06.021.

11. Serrano J, Puupponen-Pimiä R, Dauer A, Aura AM, Saura-Calixto F. Tannins: current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects. *Mol Nutr Food Res*. Sep 2009;53 Suppl 2:S310-329. doi: 10.1002/mnfr.200900039.
12. Bakkalbasi E, Mentos O, Artik N. Food Ellagitannins . Occurrence, Effects of Processing and Storage. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2009;49(3):283-298 doi: 10.1080/10408390802064404.
13. Ordidge M, García-Macías P, Battley NH, et al. Phenolic contents of lettuce, strawberry, raspberry and blueberry crops cultivated under plastic films varying in ultraviolet transparency. *Food Chem*. 2010;119:1224-1227 doi: 10.1016/j.foodchem.2009.08.039.
14. Anttonen MJ, Karjalainen RO. Environmental and genetic variation of phenolic compounds in red raspberry. *J. Food Compos. Anal.* 2005;18:759-769 doi: 10.1016/j.jfca.2004.11.003.
15. Plessi M, Bertelli D, Albasini A. Distribution of metals and phenolic compounds as a criterion to evaluate variety of berries and related jams. *Food Chem*. 2007;100:419-427 doi: 10.1016/j.foodchem.2005.09.018.
16. Khanbababee K, van Ree T. Tannins: classification and definition. *Nat. Prod. Rep.* 2001;18:641 – 649 doi: 10.1039/b101061l.
17. Mullen W, Stewart A, Lean M, Gardner P, Duthie G, Crozier A. Effect of freezing and storage on the phenolics, ellagitannins, flavonoids, and antioxidant capacity of red raspberries. *J Agric Food Chem*. Aug 2002;50(18):5197-5201 doi: 10.1021/jf020141f.
18. Maatta-Riihinen KR, Kamal-Eldin A, Torronen AR. Identification and quantification of phenolic compounds in berries of *Fragaria* and *Rubus* species (Family rosaceae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004;52(20):6178-6187 doi: 10.1021/jf049450r.
19. Nohynek LJ, Alakomi HL, Kähkönen MP, et al. Berry phenolics: antimicrobial properties and mechanisms of action against severe human pathogens. *Nutr Cancer*. 2006;54(1):18-32. doi: 10.1207/s15327914nc5401_4.
20. Liu M, Li X, Weber C, Lee C, Brown J, Liu R. Antioxidant and antiproliferative activities of raspberries. *J Agric Food Chem*. May 2002;50(10):2926-2930. doi: 10.1021/jf0111209.
21. Chen L, Xin X, Yuan Q, Su D, Liu W. Phytochemical properties and antioxidant capacities of various colored berries. *J Sci Food Agric*. Jan 2014;94(2):180-188 doi: 10.1002/jsfa.6216.
22. de Souza VR, Pereira PA, da Silva TL, de Oliveira Lima LC, Pio R, Queiroz F. Determination of the bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Brazilian blackberry, red raspberry, strawberry, blueberry and sweet cherry fruits. *Food Chem*. Aug 2014;156:362-368 doi: 10.1016/j.foodchem.2014.01.125.
23. Wada L, Ou B. Antioxidant activity and phenolic content of Oregon canberries. *J Agric Food Chem*. Jun 2002;50(12):3495-3500 doi: 10.1021/jf011405l.
24. Borges G, Degeneve A, Mullen W, Crozier A. Identification of Flavonoid and Phenolic Antioxidants in Black Currants, Blueberries, Raspberries, Red Currants, and Cranberries. *J Agric Food Chem*. Dec 2010;58:3905-3909. doi: 10.1021/jf902263n.
25. Mazur S, Nes A, Wold A, Remberg S, Aaby K. Quality and chemical composition of ten red raspberry (*Rubus idaeus* L.) genotypes during three harvest seasons. *Food Chem*. 2014;160:233-240. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.02.174.
26. Ross H, McDougall G, Stewart D. Antiproliferative activity is predominantly associated with ellagitannins in raspberry extracts. *Phytochemistry*. Jan 2007;68(2):218-228. doi: 10.1016/j.phytochem.2006.10.014.
27. Beekwilder J, Jonker H, Meesters P, Hall R, van der Meer I, Ric de Vos C. Antioxidants in raspberry: on-line analysis links antioxidant activity to a diversity of individual metabolites. *J Agric Food Chem*. May 2005;53(9):3313-3320 doi: 10.1021/jf047880b.
28. Sariburun E, Sahin S, Demir C, Turkben C, Uylaser V. Phenolic content and antioxidant activity of raspberry and blackberry cultivars. *J. Food Sci.:Food Chemistry*. 2010;75(4):C328 - C335. doi: 10.1111/j.1750-3841.2010.01571.x.
29. González-Barrio R, Borges G, Mullen W, Crozier A. Bioavailability of Anthocyanins and Ellagitannins Following Consumption of Raspberries by Healthy Humans and Subjects with an Ileostomy. *J. Agric. Food Chem*. 2010;58:3933-3939. doi: 10.1021/jf100315d.
30. Kassim A, Poette J, Paterson A, et al. Environmental and seasonal influences on red raspberry anthocyanin antioxidant contents and identification of quantitative traits loci (QTL). *Mol. Nutr. Food Res*. 2009;53:625-634. doi: 10.1002/mnfr.200800174.
31. Mullen W, McGinn J, Lean M, et al. Ellagitannins, flavonoids, and other phenolics in red raspberries and their contribution to antioxidant capacity and vasorelaxation properties. *J Agric Food Chem*. Aug 2002;50(18):5191-5196. doi: 10.1021/jf020140n.
32. Borges G, Roowi S, Rouanet J, Duthie G, Lean M, Crozier A. The bioavailability of raspberry anthocyanins and ellagitannins in rats. *Mol Nutr Food Res*. Jun 2007;51(6):714-725. doi: 10.1002/mnfr.200700024.
33. Puupponen-Pimiä R, Nohynek L, Alakomi HL, Oksman-Caldentey KM. The action of berry phenolics against human intestinal pathogens. *Biofactors*. 2005;23(4):243-251. doi: 10.1002/biof.5520230410.
34. Proteggente AR, Pannala AS, Paganga G, et al. The antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. *Free Radical Res*. 2002;36:217-233. doi: 10.1080/10715760290006484.
35. Seeram NP, Adams LS, Y. Z, et al. Blackberry, Black Raspberry, Blueberry, Cranberry, Red Raspberry, and Strawberry extracts inhibit growth and stimulate apoptosis of human cancer cells in vitro. *J. Agric. Food Chem*. 2006;54:9329 - 9339. doi: 10.1021/jf061750g.
36. Roy S, Khanna S, Alessio HM, et al. Anti-angiogenic property of edible berries. *Free Radical Research*. 2002;36(9):1023-1031. doi: 10.1080/107157602100006662.
37. Turkden C, Sariburun E, Demir C, Uylaser V. Effect of freezing and frozen storage on phenolic compounds of raspberry and blackberry cultivars. *Food Anal Methods*. September 2010, Volume 3, Issue 3, pp 144–153. doi: 10.1007/s12161-009-9102-3.
38. Mullen W, Yokota T, Lean M, Crozier A. Analysis of ellagitannins and conjugates of ellagic acid and quercetin in raspberry fruits by LC-MSn. *Phytochemistry*. Sep 2003;64(2):617-624. doi: 10.1016/S0031-9422(03)00281-4.
39. Zafrilla P, Ferreres F, Tomás-Barberán F. Effect of Processing and Storage on the Antioxidant Ellagic Acid Derivates and Flavonoids in Red Raspberry (*Rubus idaeus*) Jams. *J. Agric. Food Chem*. 2001;49:3651-3655. doi: 10.1021/jf010192x.
40. Stewart D, McDougall G, Sungurtas J, Verrall S, Graham J, Martinussen I. Metabolomic approach to identifying bioactive compounds in berries: advances toward fruit nutritional enhancement. *Mol Nutr Food Res*. Jun 2007;51(6):645-651. doi: 10.1002/mnfr.200700056.
41. Russell WR, Labat A, Scobbie L, Duncan GJ, Duthie GG. Phenolic acid content of fruits commonly consumed and locally produced in Scotland. *Food Chem*. 2009;115:100-104. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.11.086.
42. Mattila P, Hellström J, Törrönen R. Phenolic acids in berries, fruits, and beverages. *J Agric Food Chem*. Sep 2006;54(19):7193-7199. doi: 10.1021/jf0615247.
43. McDougall G, Martinussen I, Stewart D. Towards fruitful metabolomics: high throughput analyses of polyphenol composition in berries using direct infusion mass spectrometry. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*. Aug 2008;871(2):362-369. doi: 10.1016/j.jchromb.2008.06.032.
44. Gasperotti M, Masuero D, Vrhovsek U, G. G. Mattivi F. Profiling and Accurate quantification of Rubus Ellagitannins and Ellagic acid Conjugates Using Direct UPLC-Q-TOF HDMS and HPLC-DAD Analysis. *J. Agric. Food Chem*. 2010;58:4602-4616. doi: 10.1021/jf904543w.
45. Gu L, Kelm M, Hammerstone J, et al. Concentrations of proanthocyanidins in common foods and estimations of normal consumption. *J Nutr*. Mar 2004;134(3):613-617. doi: 10.1093/jn/134.3.613.
46. Hellstrom JK, Torronen AR, Mattila PH. Proanthocyanidins in common food products of plant origin. *J. Agric. Food Chem*. 2009;57:7899 - 7906. doi: 10.1021/jf901434d.
47. Ponder A, Hallmann E (2019) The effects of organic and conventional farm management and harvest time on the polyphenol content in different raspberry cultivars. *Food Chemistry* 301 (2019) 125295. doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125295.
48. Brandt, K., Mølgaard, J.P. (2001) Organic agriculture: does it enhance or reduce the nutritional value of plant foods? *J. Sci Food Agric* 85:924-931. doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125295.
49. Frias-Moreno, M.N., Olivas-Orozco, G.I., Gonzalez-Aguilar, G.A., Benitez-Enriquez, Y.E., Paredes-Alonson, A., Jacobo-Cuellar, J.L., Salas-Salazar, N.A., Ojeda-Barrios, D.L., Parra-Quezada, R.A. (2019) Yield, Quality and Phytochemicals of Organic and Conventional Raspberry Cultivated in Chihuahua, Mexico. *Not Bot Horti Agraba*. 2019. 47(2):522-530. doi: 10.15835/nbha47211385.
50. Kazimierczak, R., Hallmann, E., Kowalska, K., Rembiakowska, E. (2015) Biocompounds content in organic and conventional raspberry fruits. *Acta fytotechn. zootechn.*, 18, 2015 (Special Issue): 40-42. doi: 10.15414/afz.2015.18.si.40-42.
51. European Commission (2019) *Eurostat Database* <https://ec.europa.eu/eurostat/web/agriculture>.
52. Pinto T, Vilela A, Pinto A, Nunes FM, Cosme F, Anjos R (2019). Influence of cultivar and of conventional and organic agricultural practices on phenolic and sensory profile of blackberries (*Rubus fruticosus*). *J Sci Food Agric*. 2018 Sep;98(12):4616-4624. doi: 10.1002/jsfa.8990.