

Polissacarídeos e propriedades organoléticas dos alimentos: modulação do sabor e cor induzidos pelos polifenóis

Susana Soares

REQUIMTE/LAQV, Departamento de Química e Bioquímica,
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007 Porto
susana.soares@fc.up.pt

Polysaccharides and food organoleptic properties: color and taste modulation of polyphenols

— Polysaccharides have important functions in food industry as sweeteners, thickeners, stabilizers, emulsifiers, and gelling agents. Besides these usual functions, polysaccharides have important interactions with other food nutrients raising the hypothesis of their use in new and advanced applications in food industry. One important interaction of some polysaccharides, e.g. pectins and xanthan, is with polyphenols.

Polyphenols have been widely known for their important health benefits. However, foodstuffs rich in polyphenols raise important challenges for food industry related to their sensory properties, namely color stability of beverages rich in anthocyanins (e.g. red fruit juices) and astringency and bitterness sensations for foods rich in tannins (e.g. red wine). This paper is focused on studies related with the interaction between polysaccharides and anthocyanins or tannins, highlighting the ability of polysaccharides to stabilize and enhance, at molecular level, anthocyanins' color and modulate the referred sensory properties of tannins. Future work should address if similar results occur in food industry and develop approaches to extract polysaccharides directly from raw-materials when necessary.

Na indústria alimentar os hidratos de carbono desempenham funções importantes, nomeadamente como adoçantes, espessantes, gelificantes, agentes de estabilização e de emulsificação. Para além destas funções, a interação que alguns polissacarídeos apresentam com outros compostos alimentares tem levantado a hipótese de eles poderem ter outras funções na indústria alimentar, como por exemplo na modulação de adstringência. Uma interação importante de alguns polissacarídeos, como as pectinas e a xantana, ocorre com os polifenóis.

Os polifenóis são conhecidos pelos seus benefícios importantes para a saúde. No entanto, os produtos alimentares ricos em alguns polifenóis, especialmente antocianinas e taninos, podem apresentar desafios para a indústria alimentar em relação às suas propriedades organoléticas, como a estabilidade da cor em bebidas ricas em antocianinas (de frutos vermelhos, por exemplo) ou sensações de adstringência e amargor em produtos ricos em taninos (vinho tinto, por exemplo). Este artigo resume alguns estudos sobre a interação de polissacarídeos com antocianinas e taninos de diferentes classes e estruturas, e que evidenciam a capacidade dos polissacarídeos para estabilizar, a nível molecular, a cor das antocianinas e modular as propriedades sensoriais dos taninos. No futuro é necessário confirmar se os resultados obtidos a nível da indústria alimentar são similares aos observados *in vitro* e desenvolver abordagens para, quando necessário, extrair polissacarídeos naturalmente presentes nas matérias-primas de forma mais eficiente por forma a usá-los para modularem as mesmas propriedades no produto alimentar final.

Introdução

Os polissacarídeos ocorrem como misturas complexas nos alimentos mas, em geral, as suas estruturas moleculares já se encontram bem definidas [1]. Diferentes tipos de unidades de monossacarídeo, com predomínio da D-glucose, compõe os polissacarídeos mas o tipo de ligações glicosídicas entre as unidades é relativamente conservado. A nível estrutural, alguns polissacarídeos são lineares enquanto outros são ramificados. Para além disso, ainda podem apresentar grupos substituintes. Os grupos hidroxilo que predominam nos polissacarídeos podem ser parcialmente derivatizados com grupos acetato, sulfato ou fosfato. À medida que o grau de ramificação dos polissacarídeos aumenta, bem como estas derivatizações, há alterações nas suas propriedades físico-químicas, nomeadamente na solubilidade em sistemas aquosos, viscosidade e propriedades gelificantes.

Os principais setores da área alimentar que utilizam polissacarídeos são a panificação e pastelaria, os laticínios, os doces e sobremesas, refeições “prontas-a-comer”

e molhos [2,3]. A nível tecnológico, os polissacarídeos desempenham funções importantes nomeadamente como adoçantes, espessantes, gelificantes, agentes de ligação, de estabilização e de emulsificação. Para além destas aplicações convencionais, o estudo e a compreensão científica das interações que alguns polissacarídeos apresentam com outros compostos alimentares, nomeadamente com os polifenóis, têm mostrado que eles podem ter aplicações inovadoras na indústria alimentar, nomeadamente como agentes estabilizadores da cor em produtos alimentares ricos em antocianinas (sumos de frutos vermelhos, por exemplo) e também como agentes moduladores da adstringência induzida por taninos (vinho tinto ou chá, por exemplo). Neste artigo, estas duas potenciais aplicações dos polissacarídeos serão abordadas na perspetiva da sua interação a nível molecular.

Polifenóis

Alguns polissacarídeos (pectinas, goma xantana, por exemplo) têm interações muito importantes com os polifenóis. Os polifenóis são metabolitos secundários das plantas e, tal como os polissacarídeos, estão presentes em alimen-

tos e bebidas de origem vegetal (chá, sumos de fruta, vinho tinto e cerveja, por exemplo). O interesse nos polifenóis existentes nos alimentos aumentou exponencialmente nas últimas décadas pelo facto destes compostos estarem associados a vários benefícios para a saúde humana sendo, de facto, os antioxidantes naturais mais abundantes na nossa dieta alimentar [4]. Na verdade, já foram atribuídas aos polifenóis as seguintes ações: anticancerígena, antimutagénica, proteção cardiovascular, entre outras [5–7].

Nos alimentos e bebidas de origem vegetal os polifenóis são, para além de benéficos para a saúde, responsáveis por características organolépticas importantes, sobretudo pelas propriedades da cor e do sabor (amargor e adstringência) [8]. As classes de polifenóis que mais contribuem para estas propriedades são os flavanóis e as antocianinas, respetivamente [8–10].

As antocianinas são pigmentos e a sua estrutura deriva de glicosídeos do catião flavílio poli-hidroxilados e/ou metoxilados. Nos frutos as antocianinas encontram-se na forma glicosilada, sendo o açúcar mais comum a glucose. Na maioria dos casos, os açúcares ligam-se na posição O-3, mas também pode ocorrer glicosilação nas posições O-5 e O-7. A sua diversidade estrutural depende do número e posição dos grupos hidroxilo e metoxilo ligados aos anéis aromáticos, no tipo, número e posição dos glicosídeos ligados à molécula e na presença e tipo de ácidos esterificados na molécula de açúcar. Esta diversidade estrutural reflete-se na cor de cada molécula que pode ir desde o vermelho ao azul. Dependendo do pH, estes compostos apresentam diferentes espécies em solução. A pH ácido é predominante o catião flavílio (cor vermelha) mas à medida que o pH sobe o catião flavílio pode formar espécies não-coradas por desprotonação (base quinoidal) ou por hidratação (forma acetal). As antocianidinas mais frequentemente encontradas em frutas são a pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina (Figura 1) [11,12].

A diversidade de cores apresentada pelas antocianinas e seus derivados permite uma vasta possibilidade de aplicações tecnológicas, sobretudo na indústria alimentar. Essa é a principal razão pela qual esses compostos têm sido tão estudados. No entanto, um dos maiores obstáculos no manuseamento de produtos alimentares ricos em antocianinas (sumos de morango e de outros frutos vermelhos) ou para a sua aplicação em matrizes alimentares (como corantes alimentares naturais, por exemplo) advém da sua instabili-

dade a variações de pH e de temperatura, muito frequentes na indústria alimentar.

Os flavanóis diferem entre si na estereoquímica do carbono 3 do anel C e no grau de hidroxilação do anel B (Figura 1). Têm uma unidade monomérica básica de (+)-catequina ou (-)-epicatequina, e podem encontrar-se sob a forma de monómeros ou polímeros (procianidinas). Ao contrário das antocianinas, normalmente os flavanóis não se encontram ligados a moléculas de açúcar nem esterificados com ácido gálico (ou gálico). A importância desta classe de compostos reside no facto de serem a unidade estrutural constituinte das procianidinas (*vulgo* taninos condensados) [13–15].

Uma outra designação vulgarmente utilizada para indicar alguns polifenóis é a de taninos. Apesar de não existir uma definição química rigorosa, em 1962 Bate-Smith e Swain [16] propuseram a seguinte definição geral de taninos: são “todos os compostos fenólicos solúveis em água, com um peso molecular situado entre 500 e 3000 Dalton, cuja principal propriedade (para além das reações características dos compostos fenólicos) é a de formarem complexos insolúveis com os alcaloides e com gelatina e outras proteínas”. Para além dos taninos condensados, os taninos hidrolisáveis (ésteres de monossacarídeos com ácido gálico ou oligómeros de ácido gálico/elágico) são também um grupo muito importante.

Uma das principais características dos taninos é a sua capacidade para complexar e precipitar proteínas. Esta propriedade é tanto a origem de atributos positivos como negativos. É aceite que a interação dos taninos com as proteínas salivares está na origem da sensação de adstringência [17], sensação de secura, constrição e aspereza percebida na cavidade oral aquando da ingestão de certos alimentos [8,18]. Por um lado, a adstringência é desejável, em níveis equilibrados, para a qualidade de certas bebidas (atributo positivo) como o vinho tinto, cerveja e chá. No entanto, não é desejável uma adstringência excessiva (atributo negativo) o que pode ocorrer quando a concentração de taninos é bastante elevada (ex.: vinho tinto rústico, na gíria enológica). Para além de adstringentes, alguns taninos já foram identificados como agonistas de recetores de sabor amargo (TAS2Rs) e, em função da sua concentração, também podem contribuir para um amargor excessivo de produtos alimentares [19]. Deste modo, é evidente que tanto a estabilização da cor das antocianinas como a modulação

R1	R2	Antocianina
OCH ₃	OCH ₃	Malvidina-3-glucósido
OCH ₃	OH	Petunidina-3-glucósido
OCH ₃	H	Peonidina-3-glucósido
OH	OH	Delphinidina-3-glucósido
OH	H	Cianidina-3-glucósido
H	H	Pelargonidina-3-glucósido

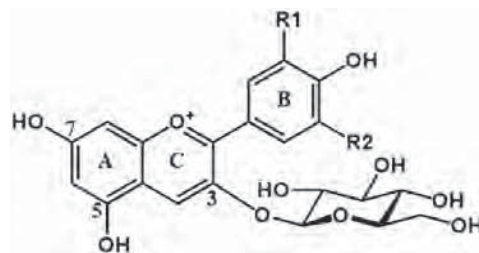


Figura 1 – Estrutura de antocianinas vulgarmente encontradas nos alimentos.

das propriedades de sabor associadas aos polifenóis são dois aspetos cruciais da indústria alimentar em produtos de base vegetal muito significativos no mercado português (ex.: vinho tinto, cerveja e sumos de fruta).

Interação dos polissacarídeos com antocianinas

A ideia de que os polissacarídeos interagem com alguns polifenóis surgiu de algumas evidências da natureza e do processamento tecnológico de alguns alimentos. Devido à grande influência das antocianinas na qualidade do vinho tinto, muita informação acerca desta interação surge de estudos relacionados com o processo de vinificação [9], sobretudo no que diz respeito à extração destes compostos. Nas uvas tintas, estes pigmentos encontram-se na película. Dentro das células, as antocianinas encontram-se em vacúolos nos tonoplastos, delimitados por uma membrana citoplasmática e pela parede celular das células da película (Figura 2) [20]. Durante a vinificação, a taxa e extensão da extração das antocianinas depende não só da sua concentração mas também da composição da parede celular em polissacarídeos [21]. De facto, durante a fase de maceração as antocianinas entram em contacto com fragmentos (in) solúveis de polissacarídeos, resultantes da ação enzimática pectolítica sobre os polissacarídeos da parede celular, e uma proporção significativa das antocianinas pode ser adsorvida por estes fragmentos em suspensão e no mosto. Estas interações afetam a extração das antocianinas durante a maceração fermentativa, a sua solubilização e, consequentemente, a cor final do vinho tinto [22,23]. De facto, o teor de antocianinas de uma dada casta de uvas não está sempre correlacionado com a concentração final de antocianinas no vinho tinto resultante [25], o que foi atribuído à retenção parcial destas antocianinas nas células da película devido ao efeito “de barreira” exercido pelos polissacarídeos [26,27].

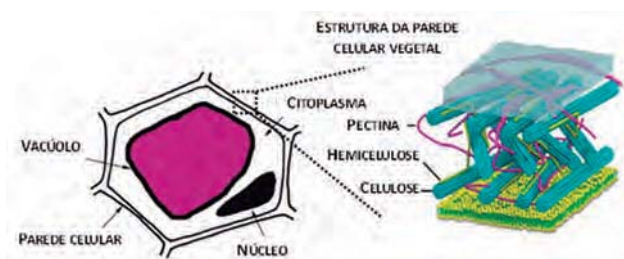


Figura 2 – Representação da estrutura de uma célula de uva, evidenciando a presença de antocianinas nos vacúolos e esquema da parede celular evidenciando os polissacarídeos mais importantes. Adaptada de [24].

Diversos estudos com polissacarídeos isolados da parede celular de uvas ou com polissacarídeos modelo (ex.: celulose pura e misturas de celulose e polissacarídeos pécticos) evidenciaram a elevada afinidade destas moléculas para as antocianinas e a influência dessas interações na extração das antocianinas [22,28]. Além disso, características físico-químicas dos polissacarídeos, nomeadamente a composição química, hidrofobicidade e capacidade de formar géis em solução, influenciam essa interação e consequentemente o grau de retenção e adsorção das antocianinas [29,30]. Os dois tipos de interação mais relevantes na formação dos complexos entre as antocianinas e os polissacarídeos da parede celular são as pontes de hidrogénio e as interações hidrofóbicas (Figura 3) [31].

De facto, é altamente provável que a adsorção das antocianinas ocorra pelo estabelecimento de um número significativo de interações não-covalentes de baixa energia (pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo dos polifenóis e os oxigénios das ligações éster dos polissacarídeos; interações hidrofóbicas entre os anéis dos açúcares e os anéis benzénicos dos polifenóis) (Figura 3). Na verdade, a maior retenção das antocianinas aciladas pelo material polimérico da parede celular, em comparação com as antocianinas não-aciladas, pode ser justificada pelo facto da acilação do resíduo de glucose aumentar a hidrofobicidade da antocianina. Para além disso, a agregação de antocianinas a polissacarídeos da parede celular de leveduras durante a fermentação também tem sido explicada como ocorrendo por interações hidrofóbicas entre as manoproteínas e os fenóis.



Figura 3 – Representação das principais interações entre as antocianinas (moléculas coloridas) e um modelo de pectina (molécula cinza escuro) com baixo grau de metoxilação. Adaptada de [32].

Diferenças na composição dos polissacarídeos em lactose e arabinose, em simultâneo com variações no conteúdo em celulose e grau de metilação das pectinas (Figura 4), também podem afetar a taxa de extração de antocianinas do mosto. Além disso, o grau de amadurecimento também influencia a quantidade de antocianinas libertadas [33]. Já foi demonstrado que a maior oposição à extração de antocianinas ocorre pelo material glicosídico insolúvel da parede celular; por outro lado, quantidades maiores de celulose, ramnogalacturonanas do tipo II e polifenóis, estão diretamente relacionados com a extração de antocianinas. Para os xiloglucanos, homogalacturonanos e ramnogalacturonanas do tipo I foi observado um comportamento oposto.

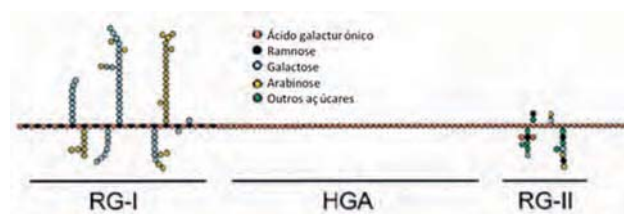


Figura 4 – Esquema simplificado dos principais polissacarídeos pécticos. Adaptada de [34].

Apesar de no geral estas interações poderem comprometer a extração das antocianinas, outros estudos têm tentado perceber se as mesmas interações podem, por outro lado, ser uma mais-valia para a indústria alimentar contribuindo para a estabilização da cor das antocianinas. Esta estabilização, designada por copigmentação, refere-se às interações não-covalentes entre as formas coradas das antocianinas (o catião flavílio e as bases quinoidais) e

moléculas orgânicas não coradas (copigmentos) formando complexos moleculares. O tipo de ligações responsáveis por estas interações são os apresentados na Figura 3. A copigmentação limita a ocorrência da reação de hidratação das antocianinas, reduzindo a formação das espécies não coradas. Normalmente, a copigmentação resulta num aumento da absorção e pode resultar num desvio hipsocrômico ou batocrômico.

Os polissacarídeos têm sido estudados como copigmentos de antocianinas e vários estudos, quer com diversas matrizes alimentares quer com diferentes polissacarídeos, têm confirmado um aumento da intensidade e da estabilização da cor.

Interação dos polissacarídeos com taninos

Para além da interação com as antocianinas, os polissacarídeos também interagem com flavanóis (unidade estrutural dos taninos condensados) e taninos. As primeiras conceções de que os polissacarídeos poderiam interagir com os taninos surgiram no âmbito da compreensão do amadurecimento dos frutos, e da diminuição da sensação de adstringência associada a esse processo. Durante o amadurecimento dos frutos surgem várias alterações de natureza físico-química e sensoriais, nomeadamente a alteração da textura, com os frutos a tornarem-se mais moles e macios e, como já referido, a diminuição da adstringência. Um exemplo característico destas alterações, sobretudo da diminuição de adstringência, ocorre durante o amadurecimento dos dióspiros. A primeira hipótese para explicar isto remonta há 100 anos, em que Lloyd [35] sugeriu que a diminuição da adstringência dos dióspiros resultava da diminuição da solubilidade dos taninos por interação com polissacarídeos presentes nas células ricas em taninos.

A alteração da textura tem sido explicada com base na degradação enzimática de polissacarídeos estruturais da parede celular (pectina, hemicelulose e celulose) e de polissacarídeos de armazenamento [36]. Neste processo têm particular importância as pectinas, os principais constituintes da parede celular. Durante a despolimerização enzimática dos polissacarídeos há libertação de pequenos fragmentos solúveis desses polímeros [37]. Uma das hipóteses é que estes polissacarídeos têm presumivelmente a estrutura apropriada para competir com as proteínas da mucosa da boca na complexação com os taninos, inibindo a sua interação com as proteínas salivares e, consequentemente, diminuindo a resposta adstringente [38,39]. Também já foi demonstrado que durante o amadurecimento das uvas os taninos ligam-se à face interna dos tonoplastos e também aos polissacarídeos da parede celular [40].

Do conhecimento de que os polissacarídeos interagem com os taninos surgiu a hipótese de que os polissacarídeos também podiam inibir a interação dos taninos com proteínas. De facto, vários estudos têm reunido evidências desta ação dos polissacarídeos. Vários polissacarídeos tiveram a capacidade de diminuir a interação entre a gelatina e um tanino hidrolisável, a PGG [38]. A percentagem de inibição da precipitação de PGG–gelatina varia com as características dos polissacarídeos. A pectina, a goma-arábica, a xantana e a gelana também foram eficazes a prevenir a precipitação. As galactomananas goma de alfarroba, goma de guar e goma de tara não foram capazes de inibir a precipi-

tação. No entanto, a alfarroba e a goma de tara apresentam um efeito sinérgico na inibição exercida pela xantana na precipitação PGG–gelatina. A explicação avançada pelos autores desse estudo para estas observações refere o facto de as galactomananas formarem complexos com xantana produzindo estruturas semelhantes a gel para valores de concentração muito mais baixos do que aqueles que seriam necessários com o polissacarídeo sozinho (Figura 5).

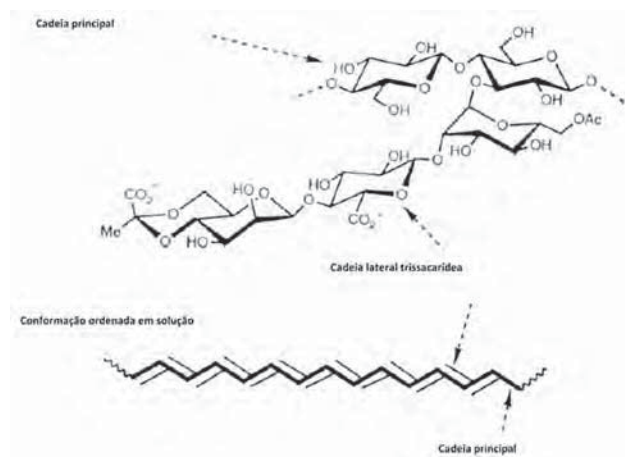


Figura 5 – Estrutura do xantano e visualização da conformação ordenada em solução. Adaptada de [41].

Diversos polissacarídeos comerciais também foram eficientes em inibir a interação da albumina sérica bovina com procianidinas, tendo-se verificado que a eficiência dos polissacarídeos dependia da estrutura das procianidinas [42]. Observou-se uma correlação negativa entre o efeito dos polissacarídeos e o grau de polimerização das procianidinas. Neste caso, a xantana foi o polissacarídeo mais eficiente e a goma-arábica o menos eficiente.

A maior parte dos estudos neste campo têm sido efetuados com proteínas modelo, nomeadamente gelatina e albumina sérica bovina. No entanto, nos últimos anos surgiram alguns estudos que se focaram nas proteínas salivares, as proteínas diretamente envolvidas na adstringência. Um desses primeiros estudos, efetuado com uma proteína salivar rica em prolina, a IB-8c, e polissacarídeos isolados do vinho (arabinogalactanos e RG II), permitiu observar a inibição da interação proteína–tanino para alguns polissacarídeos [43]. Desde então outros estudos têm demonstrado que vários polissacarídeos vulgarmente usados como aditivos na indústria alimentar (goma-arábica, β -ciclodextrina, pectinas e ácido poligalacturónico) são capazes de inibir a interação de taninos com diferentes famílias de proteínas salivares. As pectinas foram para quase todos os casos o polissacarídeo mais eficiente, quase independentemente do tanino e da proteína em questão. Além disso, também nestes casos as interações por pontes de hidrogénio e as hidrofóbicas pareceram ser as responsáveis pela interação.

Há dois mecanismos para explicar a inibição da formação de agregados insolúveis proteína–tanino pelos polissacarídeos em sistemas aquosos (Figura 6) [38,41]:

- i) Os polissacarídeos são, no geral, polieletrólitos, isto é, contêm grupos carregados na sua constituição. A presença destas cargas torna estes compostos altamente solúveis em água. O polissacarídeo pode formar um complexo ternário com a proteína e o tanino [proteína–

tanino–polissacarídeo], que pode ser facilmente solvatado devido ao caráter iônico do polissacarídeo, e por isso mais solúvel.

- ii) A capacidade de formar estruturas do tipo gel em solução pode levar a situações em que os taninos sejam encapsulados e impedidos fisicamente de interagir com as proteínas. Assim, o polissacarídeo, se tiver uma estrutura terciária adequada em solução, pode encapsular os taninos, total ou parcialmente, e impedir a interação com a proteína.

Em consonância com o primeiro mecanismo, verificou-se que alguns dos polissacarídeos mais eficientes na inibição das interações proteína–tanino são polieletrólitos (ex.: goma-arábica, ácido poligalacturônico). Em defesa do segundo mecanismo, é interessante salientar o efeito do xantano. O xantano é uma heteroglicana constituída por glucose, manose e ácido glucurônico. A sua estrutura consiste numa cadeia principal de glucose ligada por ligações (1 → 4), mas em que cada resíduo alternado contém uma cadeia lateral trissacarídea ligada na posição 3. Em solução, o xantano adota uma estrutura ordenada, com características semelhantes a um gel, na qual a cadeia principal adota uma estrutura helicoidal em que as cadeias laterais trissacarídeas se alinham ao longo da cadeia principal (Figura 6). Os taninos podem ser então encapsulados pelos poros desta estrutura ordenada do xantano em solução, ficando impossibilitados de complexar com proteínas.

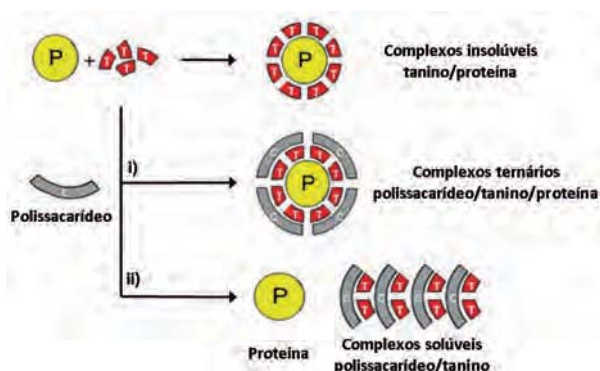


Figura 6 – Esquema que ilustra os mecanismos possivelmente envolvidos na inibição da agregação entre proteínas e taninos pelos polissacarídeos. Adaptada de [42].

Em estudos usando diversos polifenóis [(–)-epicatequina, dímero B3, tri-, tetra- e pentagalactoglucose e vescalagina] e géis cromatográficos baseados em dextrana (Sephadex), verificou-se que a afinidade destes polifenóis para com os géis é fortemente influenciada pela estrutura do polifenol, tal como observado para as antocianinas [44]. De facto, verificou-se que a força de ligação é afetada fortemente pelo peso molecular e pela flexibilidade conformacional dos polifenóis, em que os polifenóis maiores e os mais flexíveis são os que têm uma maior afinidade para com o gel de Sephadex e ficam retidos mais facilmente. Estas interações podem envolver ligações hidrogénio ou o sequestro de anéis benzénicos ou moléculas inteiras em cavidades ou poros do gel [41,44]. Por outro lado, polissacarídeos lineares como a dextrana ligam-se fracamente aos polifenóis enquanto a amilose, que consegue formar estruturas secundárias com cavidades hidrofóbicas, tem maior afinidade. Outro estudo onde se analisaram as in-

terações de procianidinas com diversos polissacarídeos, verificou-se uma afinidade superior para os polissacarídeos com “bolsos hidrofóbicos” (obtidos por modificação química da pectina) do que para polissacarídeos globulares ou filamentosos (como a celulose e o xiloglucano) [30]. De facto, os efeitos da pectina solúvel na adstringência do dióspiro foram comprovados pela diminuição significativa da adstringência do sumo deste fruto e de uma solução de taninos purificados de dióspiro pela adição da pectina, tendo-se concluído que este fenómeno se deveu ao facto da pectina se complexar com os taninos [45]. Por outro lado, foram provadas amostras de dióspiro em diversos estados de maturação e verificou-se que a adstringência diminuía com o amolecimento apesar da concentração de taninos se manter praticamente constante entre as fases de maturação estudadas.

Outro estudo sobre o efeito da pectina na adstringência de catequinas presentes no chá, efetuado por espectroscopia de RMN e utilizando um sensor de adstringência, revelou que a adstringência de catequinas galhato foi reduzida pela adição de pectinas, enquanto que a adstringência de catequinas do tipo “não-galhato” [(–)-epigallocatequina e (–)-epicatequina] se manteve praticamente inalterada [46]. Simultaneamente, e com base nas alterações dos deslocamentos químicos observados nos espetros de RMN das catequinas e pectina em soluções de misturas, o mesmo estudo permitiu concluir que as catequinas galhoiladas têm uma maior afinidade para formarem complexos com pectina do que as não galhoiladas. Estes resultados de RMN demonstram que a formação de complexos catequina–pectina pode ser um fator na redução da adstringência.

Conclusão

Em resumo, os estudos apresentados demonstram que os polissacarídeos alimentares têm um elevado potencial para interagir com os polifenóis, fitonutrientes importantes e promotores de saúde amplamente presentes na dieta alimentar. Estas interações dependem tanto da estrutura molecular do polifenol como da do hidrato de carbono. A nível molecular, estas interações já mostraram evidências quer na modulação das propriedades do sabor (adstringência e sabor amargo) quer na estabilização da cor associadas aos polifenóis. O trabalho futuro consiste em aprofundar se a nível da indústria alimentar se obtêm resultados similares aos *in vitro* e, de seguida, desenvolver abordagens eficientes para modular as referidas propriedades organoléticas dos polifenóis recorrendo aos polissacarídeos naturalmente presentes nas matérias-primas de origem vegetal.

Referências

- [1] A.M. Stephen, S.C. Churms, *Introduction*, in *Food polysaccharides and Their Applications*, A.M. Stephen, G.O. Phillips, P.A. Williams, Editores. Taylor and Francis: New York. 2006.
- [2] I.R. Gordon, *Food Applications of hydrocolloids in Western Europe in the 90's*, in *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, G.O. Phillips, P.A. Williams, D.J. Wedlock, Editores. IRL Oxford: U. K. 1992, p. 29.
- [3] A.M. Stephen, E.H. Merrifield, *Carbohydrates — overview*, in *The Encyclopedia of Analytical Science*, P.J. Worsfold, A. Townsend, C.F. Poole, Editores. Academic Press: London. 2004, pp. 392–408.

- [4] D. Vauzour, A. Rodriguez-Mateos, G. Corona, M.J. Oruna-Concha, J.P.E. Spencer, *Nutrients* **2** (2010) 1106–1131.
- [5] J.S. Shim, M.H. Kang, Y.H. Kim, J.K. Roh, C. Roberts, I.P. Lee, *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* **4** (1995) 387–391.
- [6] A. Faria, C. Calhau, V. De Freitas, N. Mateus, *J. Agric. Food Chem.* **54** (2006) 2392–2397.
- [7] Y. Shirataki, M. Kawase, S. Saito, T. Hurihara, W. Tanaka, K. Satoh, H. Sakagami, N. Motohashi, *Anticancer Res.* **20** (2000) 423–426.
- [8] S. Soares, E. Brandão, N. Mateus, V. De Freitas, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **57** (2017) 937–948.
- [9] V. De Freitas, A. Fernandes, J. Oliveira, N. Teixeira, N. Mateus, *OENO One* **51** (2017), DOI: 10.20870/oenone.2017.51.1.1604
- [10] V. De Freitas, N. Mateus, *Environ. Chem. Lett.* **4** (2006) 175–183.
- [11] E. Haslam, *Polyphenols: phytochemical chameleons*. In *Phytochemistry and Agriculture*, T.A. van Beek, H. Breteler, Editores. Oxford: Clarendon Press. 1993, pp. 215–252.
- [12] G. Corona, *J. Berry Res.* **1** (2011) 209–216.
- [13] V. Cheynier, *Am. J. Clin. Nutr.* **81** (2005) 223S–229.
- [14] J.A. Ross, C.M. Kasum, *Annu. Rev. Nutr.* **22** (2002) 19–34.
- [15] P. Schofield, D.M. Mbugua, A.N. Pell, *Anim. Feed Sci. Technol.* **91** (2001) 21–40.
- [16] E.C. Bate-Smith, T. Swain, *Flavonoid compounds*. H.S. Mason & A.M. Florkin ed. In *Comparative Biochemistry*. Vol. 3A. Academic Press, New York. 1962.
- [17] A.J. Charlton, N.J. Baxter, M.L. Khan, A.J.G. Moir, E. Haslam, A.P. Davies, M.P. Williamson, *J. Agric. Food Chem.* **50** (2002) 1593–1601.
- [18] Astm, *Standard Terminology to Sensory Evaluation of Materials and Products*. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 15.07. Philadelphia, PA: American Society of Testing and Materials. 1989.
- [19] S. Soares, S. Kohl, S. Thalmann, N. Mateus, W. Meyerhof, V. De Freitas, *J. Agric. Food Chem.* **61** (2013) 1525–1533.
- [20] R. Rodríguez, S. Jaramillo, A. Heredia, R. Guillén, A. Jiménez, J. Fernández-Bolaños, *J. Sci. Food Agric.* **84** (2004) 1478–1486.
- [21] N. Busse-Valverde, E. Gómez-Plaza, J.M. López-Roca, R. Gil-Muñoz, A.B. Bautista-Ortín, *J. Agric. Food Chem.* **59** (2011) 5450–5455.
- [22] A. Padayachee, G. Netzel, M. Netzel, L. Day, D. Zabarar, D. Mikkelsen, M.J. Gidley, *Food Chem.* **134** (2012) 155–161.
- [23] A.B. Bautista-Ortín, A. Martínez-Hernández, Y. Ruiz-García, R. Gil-Muñoz, E. Gómez-Plaza, *Food Chem.* **206** (2016) 239–248.
- [24] F.M. Clydesdale, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **33** (1993) 83–101.
- [25] I. Romero-Cascales, A. Ortega-Regules, J.M. López-Roca, J.I. Fernández-Fernández, E. Gómez-Plaza, *Am. J. Enol. Vitic.* **56** (2005) 212–219.
- [26] A. Ortega-Regules, I. Romero-Cascales, J.M. Ros-García, J.M. López-Roca, E. Gómez-Plaza, *Anal. Chim. Acta.* **563** (2006) 26–32.
- [27] L. Rolle, F. Torchio, G. Zeppa, V. Gerbi, *Am. J. Enol. Vitic.* **60** (2009) 93–97.
- [28] K.A. Bindon, S.H. Madani, P. Pendleton, P.A. Smith, J.A. Kennedy, *J. Agric. Food Chem.* **62** (2014) 1130–1141.
- [29] C.M.G.C. Renard, A. Baron, S. Guyot, J.F. Drilleau, *Int. J. Biol. Macromol.* **29** (2001) 115–125.
- [30] C. Le Bourvellec, B. Bouchet, C.M.G.C. Renard, *Biochim. Biophys. Acta - General Subjects* **1725** (2005) 10–18.
- [31] M. Pinelo, A. Arnous, A.S. Meyer, *Trends Food Sci. Technol.* **17** (2006) 579–590.
- [32] A. Fernandes, N.F. Brás, N. Mateus, V. De Freitas, *Langmuir* **30** (2014) 8516–8527.
- [33] J.M. Hernández-Hierro, N. Quijada-Morín, L. Martínez-Lapuente, Z. Guadalupe, B. Ayestarán, J.C. Rivas-Gonzalo, M.T. Escribano-Bailón, *Food Chem.* **146** (2014) 41–47.
- [34] W.G.T. Willats, L. McCartney, W. Mackie, J.P. Knox, *Plant Mol. Biol.* **47** (2001) 9–27.
- [35] F.E. Lloyd, *The Plant World* **14** (1911) 1–14.
- [36] V. Prasanna, T.N. Prabha, R.N. Tharanathan, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **47** (2007) 1–19.
- [37] K. Wakabayashi, *J. Plant Res.* **113** (2000) 231–237.
- [38] G. Luck, H. Liao, N.J. Murray, H.R. Grimmer, E.E. Warminski, M.P. Williamson, T.H. Lilley, E. Haslam, *Phytochemistry* **37** (1994) 357–371.
- [39] T. Ozawa, T.H. Lilley, E. Haslam, *Phytochemistry* **26** (1987) 2937–2942.
- [40] E. Braidot, M. Zancani, E. Petrusa, C. Peresson, A. Bertolini, S. Patui, F. Macri, A. Vianello, *Plant. Signal. Behav.* **3** (2008) 626–632.
- [41] E.C. Haslam, *Maturation - changes in astringency*, in *Practical polyphenolics: from structure to molecular recognition and physiological action*. Cambridge University Press. 1998.
- [42] N. Mateus, E. Carvalho, C. Luís, V. De Freitas, *Anal. Chim. Acta* **513** (2004) 135–140.
- [43] E. Carvalho, N. Mateus, B. Plet, I. Pianet, E. Dufourc, V. De Freitas, *J. Agric. Food Chem.* **54** (2006) 8936–8944.
- [44] E. Haslam, T.H. Lilley, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **27** (1988) 1–40.
- [45] S. Taira, M. Ono, N. Matsumoto, *Postharvest Biol. Technol.* **12** (1997) 265–271.
- [46] N. Hayashi, T. Ujihara, K. Kohata, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **69** (2005) 1306–1310.

