

FLAVONÓIS E FLAVONAS: FONTES BRASILEIRAS E FATORES QUE INFLUENCIAM A COMPOSIÇÃO EM ALIMENTOS*

Lísia Senger HUBER**
Delia B. RODRIGUEZ-AMAYA***

■ **RESUMO:** O interesse em pesquisar os flavonóides se deve a estudos que indicam efeitos benéficos à saúde, principalmente na prevenção de doenças degenerativas, como câncer e doenças cardiovasculares. A determinação dos flavonóides em alimentos, bem como a investigação dos fatores que influenciam a composição, são necessários para apontar as fontes e otimizar as condições de produção, processamento e estocagem, a fim de manter ou incrementar seus teores na dieta da população, para promoção da saúde. Os chás preto e verde e a erva mate são muito ricos em quercetina, sendo os dois primeiros fontes também de miricetina e kaempferol e o último de kaempferol. As melhores fontes entre as frutas são pitanga e caju, que contém quercetina, kaempferol e miricetina; acerola, tendo quercetina e kaempferol, e taperebá e maçã com altos conteúdos de quercetina. Entre as hortaliças consumidas no Brasil, as principais fontes são cebola, couve e rúcula, com altos teores de quercetina, rúcula e couve com altos níveis de kaempferol, e salsa com grande quantidade de apigenina. Os teores de flavonóides nos alimentos são determinados geneticamente, porém, são influenciados também por fatores como estação do ano, clima, composição do solo, estágio de maturação, preparo, processamento e estocagem dos alimentos.

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Flavonóides; análise; composição; efeitos na saúde; processamento.

INTRODUÇÃO

Flavonóides são metabólitos secundários sintetizados pelas plantas e pertencem ao grupo dos compostos fenólicos.

Os flavonóides, principalmente antocianinas e flavonóis, atuam nas plantas atraindo polinizadores e disseminadores de sementes. Além da pigmentação em frutas, flores, sementes e folhas, os flavonóides também têm importantes funções na sinalização entre plantas e micróbios,

na fertilidade de algumas espécies, na defesa como agentes antimicrobianos e na proteção à radiação ultravioleta.⁸²

Os flavonóides são formados pela combinação de derivados sintetizados a partir da fenilalanina (via metabólica do ácido shiquímico) e ácido acético. Primeiramente, a fenilalanina é transformada em ácido cinâmico pela ação da fenilalanina amônio liase, enzima que liga os metabolismos primário (via do ácido shiquímico) e secundário (fenilpropanóides). O ácido cinâmico é hidrolisado a ácido cumárico (C9) que é transformado em 4-cumaroil-CoA e este é condensado a 3 unidades de malonil-CoA (C2) formando uma chalcona (C15), a partir da qual todos os flavonóides são formados.⁸²

A estrutura dos flavonóides é baseada no núcleo que consiste de dois anéis fenólicos A e B e um anel C (Figura 1), que pode ser um pirano heterocíclico, como no caso de flavanóis (catequinas) e antocianidinas, ou pirona, como nos flavonóis, flavonas, isoflavonas e flavanonas, que possuem um grupo carbonila na posição C-4 do anel C, compreendendo as principais classes dos flavonóides (Figura 2). Esta revisão dará enfoque aos flavonóis e flavonas, compostos mais amplamente encontrados em alimentos e envolvidos em estudos de promoção à saúde.

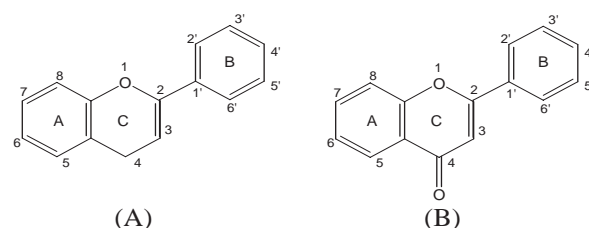


FIGURA 1 – (A) Estrutura básica dos flavonóides e (B) Estrutura básica dos flavonóides com grupo carbonila no C-4.

* Trabalho elaborado com o apoio financeiro da CAPES, FAPESP (Projeto PRONEX nº2003/10151-4) e CNPq (Projeto Universal nº477189/2004-0).

** Bolsista CAPES – Curso de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas – 13083-862 – Campinas – São Paulo – Brasil.

*** Departamento de Ciência de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas – 13083-862 – Campinas – São Paulo – Brasil.

A atividade biológica dos flavonóides e de seus metabólitos depende da sua estrutura química e dos vários substituintes da molécula, uma vez que a estrutura básica pode sofrer uma série de modificações, tais como, glicosilação, esterificação, amidação, hidroxilação, entre outras alterações que irão modular a polaridade, toxicidade e direcionamento intracelular destes compostos.

Os flavonóides (exceto as catequinas) são encontrados em plantas principalmente na forma glicosilada, ou seja, ligados a moléculas de açúcares, sendo normalmente *o*-glicosídeos, com a molécula de açúcar ligada ao grupo hidroxila na posição C3 ou C7.^{18,28} Os açúcares mais comuns são D-glicose e L-ramnose, porém, pelo menos 8 monossacarídeos diferentes ou combinações destes podem ligar-se aos diferentes grupos hidroxilas do flavonóide, resultando em um grande número de glicosídeos conhecidos. As moléculas desprovidas de açúcares são denominadas agliconas.

Efeitos Benéficos à Saúde

Os flavonóides vêm despertando um grande interesse devido a estudos epidemiológicos que mostram que uma dieta rica nestes compostos está associada ao baixo risco de doenças cardiovasculares^{29,33,34,43,83} e algumas formas de câncer.^{21,42,55}

Historicamente, os polifenóis eram considerados antinutrientes, devido a alguns efeitos adversos no metabolismo humano, exercidos principalmente pela classe dos taninos. Nos últimos anos, o conhecimento das propriedades antioxidantes dos fenólicos despertou um novo interesse em relação aos possíveis efeitos benéficos à saúde.

Acredita-se que as propriedades relacionadas à saúde humana exercidas pelos compostos fenólicos, destacando-se os flavonóides, são baseadas principalmente na sua atividade antioxidante, atuando como seqüestradores de radicais livres⁶⁴ e quelantes de metais capazes de catalisar a peroxidação de lipídeos.^{71,76}

Estudos demonstram que a quercetina possui um excelente potencial antioxidante *in vitro*, sendo o flavonóide

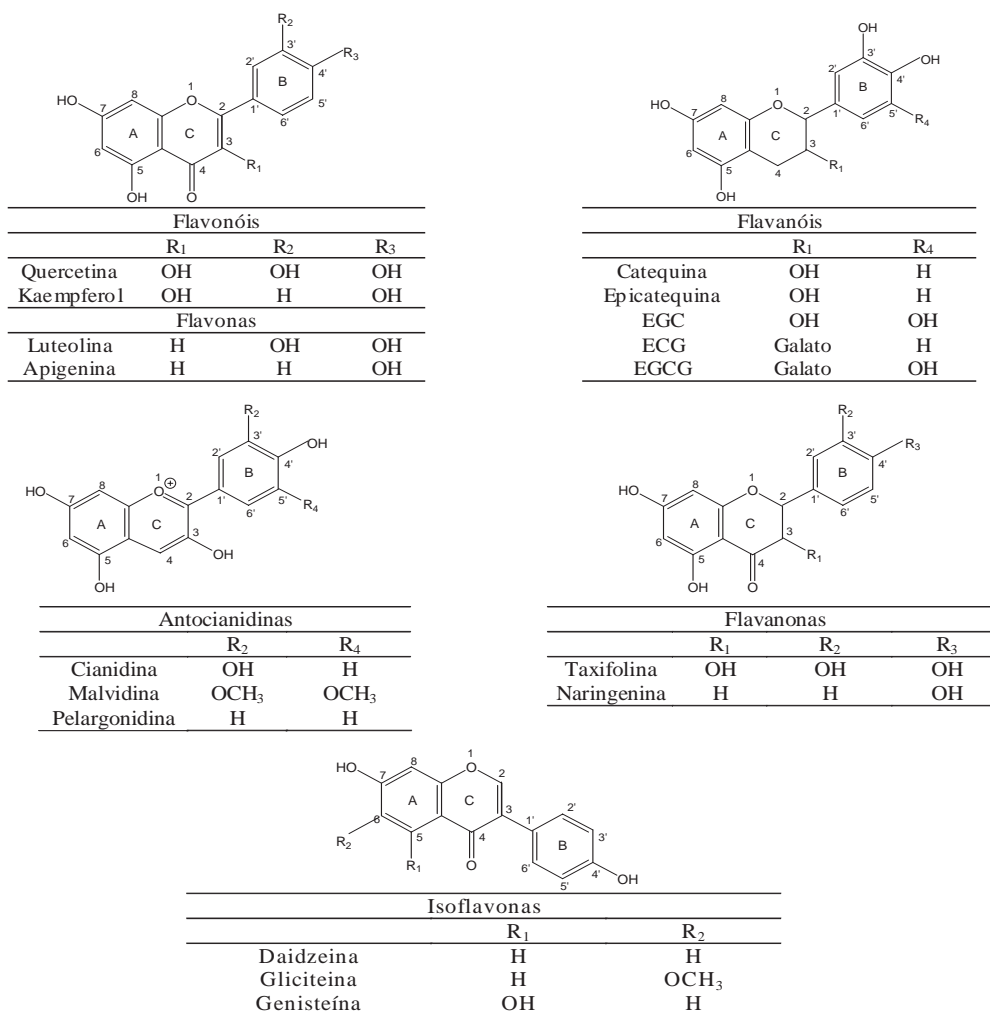


FIGURA 2 – Principais classes dos flavonóides.

com o maior poder sequestrador de espécies reativas de oxigênio. Este elevado poder antioxidante se deve à presença do grupo catecol no anel B e do grupo hidroxila na posição 3 do anel C.²⁷

Os mecanismos precisos pelos quais os flavonóides exercem seus efeitos benéficos à saúde permanecem incertos. No entanto, recentes estudos especulam a improvável atuação apenas pela sua clássica atividade antioxidante na explicação dos efeitos celulares. Estas evidências baseiam-se, primariamente, em estudos que mostram que os flavonóides são extensamente metabolizados *in vivo*, resultando em significantes alterações no seu potencial redox. Estudos mostram que as formas bioativas dos flavonóides não são aquelas encontradas nas plantas, como por exemplo, os glicosídeos ou agliconas, mas sim metabólitos e formas conjugadas destes compostos, absorvidos no intestino.^{14,15,72,73,79} Outro fato, é que as concentrações de flavonóides e seus metabólitos acumulados *in vivo*, por exemplo, no plasma ou em órgãos como o cérebro, são menores que aquelas reportadas para antioxidantes como ácido ascórbico e tocoferol.²⁶ Desta forma, torna-se improvável que os flavonóides exerçam seus efeitos antioxidantes competindo com outros compostos presentes em concentrações bem maiores. Estas pesquisas sugerem a atuação dos flavonóides como mediadores, através da interação com proteínas específicas, fundamentais na cascata intracelular sinalizante,⁶⁹ podendo interagir seletivamente dentro da via sinalizante da proteína quinase mitogênio ativada (MAPK), enzima responsável pela transdução do sinal intracelular,⁸¹ sendo a quercetina reportada como moduladora da expressão gênica de enzimas envolvidas na biotransformação.^{54,60,70}

Outros modos de ação também têm sido atribuídos aos flavonóides, como inibição da proliferação celular,^{45,59,80} atividade estrogênica,⁵³ antiinflamatória,⁶⁵ anti-fibrótica,⁴⁶ anticoagulante,⁸ antibacteriana,¹³ anti-aterogênica e anti-hipertensiva.⁶¹

Aspectos Analíticos

Métodos espectrofotométricos e métodos utilizando cromatografia em camada delgada eram os utilizados na identificação e quantificação de flavonóides. No entanto, o interesse em pesquisar os efeitos biológicos destes compostos, tornou imprescindível que dados confiáveis do conteúdo destes em alimentos fossem adquiridos. Assim, nos últimos 20 anos, empregou-se métodos analíticos mais sensíveis e seletivos, como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).^{10,19,22,25,30,31,32,41,51,52,56} Os métodos por CLAE utilizam quase exclusivamente colunas de fase reversa.

Os fenóis absorvem na região ultravioleta (UV). Duas bandas de absorção são características dos flavonóides. A banda II, com máximo de absorção em 240-285nm, acredita-se ser resultante do anel A. Já a banda I, com máximo de absorção em 300-550nm, presume-se resultar do anel B.⁶⁶ Flavonas, flavonóis e flavonóis glicosilados são usualmente detectados em comprimento de onda de 270nm,⁶ 365nm¹⁰ ou 370nm,¹⁹ embora detecções em 280 e

350nm têm sido usadas.⁹ O detector de arranjo de diodos é o mais utilizado nas publicações acerca de flavonóides em que se usa CLAE como técnica analítica.

Os sistemas de eluição são compostos por um solvente aquoso acidificado, como ácido acético, perclórico, fosfórico ou fórmico, e um segundo solvente menos polar, como metanol ou acetonitrila, que também pode ser acidificado.⁵²

A extração dos flavonóides presentes nos alimentos é normalmente realizada simultaneamente com a hidrólise das formas glicosídicas a agliconas. A hidrólise preliminar das amostras tem sido usada com a finalidade de minimizar interferentes na cromatografia e simplificar os dados cromatográficos, uma vez que existe uma diversidade grande de glicosídeos para cada flavonóide, sendo que para a maioria destes não são disponíveis padrões comerciais. Os glicosídeos de um mesmo flavonóide variam nos comprimentos de onda de absorção máxima,⁷⁵ podendo ainda apresentar diferentes absorvidades, não sendo adequado o uso de agliconas ou apenas um tipo de glicosídeo para quantificar todos os glicosídeos presentes em uma amostra.^{36,40}

Na etapa de extração e hidrólise, utiliza-se, na maioria dos casos, ácido clorídrico em metanol aquoso^{10,32,33,50} em condições de refluxo. O procedimento mais utilizado é o estabelecido por Hertog et al.,³² que emprega refluxo das amostras por 2 horas a 90°C com HCl 1,2M em solução aquosa de metanol 50%.

Häkkinen et al.,²⁵ utilizando uma mistura de padrões de flavonóis e ácidos fenólicos, comparou o procedimento estabelecido por Hertog et al.³² com outras duas condições de hidrólise, utilizando 0,6M ou 1,2M de HCl em metanol 50%, com tempo de 16 horas a 21°C ou 35°C sob atmosfera de nitrogênio. Os melhores resultados foram obtidos com 1,2M de HCl a 90°C por 2 horas e 0,6M de HCl a 35°C por 16 horas. Esses dois procedimentos foram comparados para amostras de "blackcurrant" e morango, sendo que a melhor condição para quercetina e miricetina em "blackcurrant" foi obtida com 1,2M de HCl a 90°C por 2 horas, porém, kaempferol não foi detectado após esta hidrólise. Nas amostras de morango, este procedimento também foi mais eficiente para quercetina, porém miricetina e kaempferol não foram detectados. O método de escolha foi hidrólise a 35°C por 16 horas usando 1,2M de HCl. Ácido ascórbico e *t*-butil-hidroquinona (TBHQ) foram testados como antioxidantes, sendo que o primeiro foi escolhido, já que TBHQ interferiu na identificação da quercetina.

Mais recentemente, Nuutila et al.⁵⁶ compararam os métodos de Hertog et al.³² e Häkkinen et al.,²⁵ utilizando uma mistura de padrões (ácidos fenólicos, flavonóis, flavonas e catequinas) e também padrões separados. Os melhores resultados, para a maioria dos compostos, foram obtidos utilizando-se refluxo a 90°C por 2 horas (Hertog et al.³²) sem adição de antioxidante. Porém, na ausência de antioxidante, a miricetina era extensivamente degradada. Ácido ascórbico e TBHQ foram comparados, obtendo-se os mesmos resultados de Häkkinen et al.²⁵ Foi estabelecida

a quantidade ideal de antioxidante, 2mg para 5mL de solução, em amostras de cebola e espinafre.

Hoffmann-Ribani et al.,³⁶ Huber et al.⁴⁰ e Drago et al.¹⁶ utilizando Delineamento Estatístico de Composição Central e Análise por Superfície de Resposta, e avaliando o efeito dos fatores tempo de hidrólise e concentração do ácido utilizado nesta, demonstraram que as condições ótimas de hidrólise, isto é, hidrólise completa sem degradação da aglicona, variam de acordo com a matriz alimentícia.

Estas variações demonstram a importância da otimização e validação de métodos analíticos para cada alimento analisado, devido às variações na natureza da matriz e na composição e glicosilação dos flavonóides.

Fontes Brasileiras de Flavonóis e Flavonas

Dados sobre a composição de flavonóis e flavonas em alimentos são ainda insuficientes mesmo a nível mundial. Esta carência é ainda mais acentuada no Brasil.

Um estudo investigando os teores de flavonóis e flavonas em chás comercializados no Brasil,⁴⁹ demonstrou que os chás preto e verde e também a erva mate são muito ricos em quercetina, sendo os dois primeiros fontes também de miricetina e kaempferol e o último de kaempferol (Tabela 1). Os chás de camomila, boldo e morango são boas fontes de flavonóides, embora menos ricas que os chás verde e preto.

Em diferentes cultivares de 9 frutas brasileiras, totalizando 20 amostras alimentícias normalmente consumidas no Brasil, Hoffmann-Ribani et al.³⁵ encontraram quercetina, com exceção de manga e mamão (Tabela 1). As maiores concentrações foram constatadas em acerola, pitanga e maçã (cultivar Fuji). Acerola apresentou os maiores teores de kaempferol e a pitanga as maiores concentrações de miricetina. Apigenina e luteolina não foram detectadas nas frutas analisadas.

Investigando frutas amazônicas, Drago et al.¹⁶ relataram altos teores de quercetina em murici e taperebá, sendo que os teores em taperebá foram maiores que em todas as frutas investigadas por Hoffmann-Ribani et al.,³⁵ inclusive maiores que os teores encontrados em maçã, fruta reconhecida internacionalmente como uma rica fonte deste composto (Tabela 1). Além de quercetina, miricetina foi também encontrada em taperebá.

Huber et al.³⁹ avaliaram as fontes de flavonóides entre as hortaliças consumidas no Brasil, analisando inicialmente 20 diferentes hortaliças e verificaram que as principais fontes são cebola, couve e rúcula com altos teores de quercetina, rúcula e couve com altos teores de kaempferol e salsa com grande quantidade de apigenina (Tabela 1).

Tabela 1 – Teores de flavonóis e flavonas em alimentos brasileiros.

(continua)

Fonte	N	Concentração (µg/g parte comestível)					Ref.
		Quercetina	Kaempferol	Miricetina	Apigenina	Luteolina	
CHÁS							
Ban-chá	3	2500	1000	1100	na	na	49
Boldo (3 marcas)	9	1900	2400	nd	na	na	49
Camomila (3 marcas)	9	700	nd	nd	na	na	49
Chá verde (3 marcas)	6	3000	1500	1300	na	na	49
Chá preto (4 marcas)	12	3100	1800	300	na	na	49
Erva cidreira	3	nd	nd	nd	na	na	49
Erva doce	3	nd	nd	nd	na	na	49
Erva mate (3 marcas)	9	2600	400	nd	na	na	49
Hortelã	3	nd	nd	nd	na	na	49
Maçã	3	nd	nd	nd	na	na	49
Mate	3	nd	nd	nd	na	na	49
Morango	3	400	nd	nd	na	na	49
FRUTAS							
Acerola de quintal	6	50	12	nd	nd	nd	35
Cv. Longa Vida	5	41	9	nd	nd	nd	
Cv. Olivier	3	53	10	nd	nd	nd	
Acerola, suco concentrado	5	14	4	nd	nd	nd	35

Tabela 1 – Teores de flavonóis e flavonas em alimentos brasileiros.

(continua)

Acerola, polpa congelada (2 marcas)	10	23	6	nd	nd	nd	35
Caju	5	13	tr	20	nd	nd	35
Caju, suco (3 marcas)	15	tr	nd	tr	nd	nd	35
Caju, suco concentrado (3 marcas)	15	tr	nd	3	nd	nd	35
Caju, polpa congelada (3 marcas)	15	3	nd	5	nd	nd	35
Figo	5	13	nd	nd	nd	nd	35
Goiaba							
Cv. Ogawa (vermelha)	7	10	nd	nd	nd	nd	35
branca	5	12	nd	nd	nd	nd	
Laranja							
Cv Pera	1	9	nd	nd	nd	nd	2
Cv Lima	1	8	nd	nd	nd	nd	
Laranja							35
Cv. Pera	5	3	nd	nd	nd	nd	
Cv. Bahia	5	4	nd	nd	nd	nd	
Cv. Lima	5	3	nd	nd	nd	nd	
Cv. Selecta	4	3	nd	nd	nd	nd	
Maçã							
Cv. Fuji	1	4	nd	nd	nd	nd	2
Cv. Golden Delicious	1	23	nd	nd	nd	nd	
Cv. Gala	1	101	nd	nd	nd	nd	
Maçã							
Cv. Fuji	5	75	tr	nd	nd	nd	35
Cv. Golden Delicious	5	37	nd	nd	nd	nd	
Cv. Gala	5	56	tr	nd	nd	nd	
Mamão (Cvs. Formosa, Golden, Solo)	3	nd	nd	nd	nd	nd	35
Manga (Cvs. Haden, Palmer, Tommy Atkins)	3	nd	nd	nd	nd	nd	35
Morango							
Cv. Kamarossa	3	8	7	nd	nd	nd	35
Cv. Oso Grande	5	11	9	nd	nd	nd	
Cv. Sweet Charlie	2	9	8	nd	nd	nd	
Murici	5	58	nd	nd	nd	nd	16
Pitanga							
de quintal	3	62	4	37	nd	nd	35
de supermercado	4	55	4	31	nd	nd	
Pitanga, suco concentrado (2 marcas)	10	22	tr	14	nd	nd	35
Pitanga, polpa congelada	5	25	2	16	nd	nd	35
Taperebá	5	92	nd	34	nd	nd	16
HORTALIÇAS							
Alface lisa	2	27	nd	nd	nd	6	2
Alface lisa							
inverno	5	7	nd	nd	nd	nd	39
verão	5	10	nd	nd	nd	nd	
Alface crespa	2	195	nd	nd	nd	2	2
Alface crespa							
inverno	5	7	nd	nd	nd	nd	39
verão	5	31	nd	nd	nd	nd	

Tabela 1 – Teores de flavonóis e flavonas em alimentos brasileiros.

(conclusão)

Alface roxa	2	412	nd	nd	nd	60	2
Almeirão	2	144	74	nd	23	nd-78	2
Cebola branca	2	519	nd	nd	nd	nd	2
Cebola branca	5	323	nd	nd	nd	nd	39
Cebola, desidratada (3 marcas)	15	nd-1250	nd	nd	nd	nd	39
Cebola roxa	2	660	nd	nd	nd	nd	2
Cebola roxa inverno	5	390	nd	nd	nd	nd	39
verão	5	423	nd	nd	nd	nd	
Couve							
inverno	5	256	333	nd	nd	nd	39
verão	5	399	339	nd	nd	nd	
Espinafre							
inverno	5	53	145	nd	nd	nd	39
verão	5	62	170	nd	nd	nd	
Pimentão amarelo	2	14	nd	nd	nd	10	2
Pimentão verde	2	30	nd	nd	nd	16	2
Pimentão vermelho	2	8	nd	nd	nd	6	2
Rúcula (arugula)	2	nd-139	724	nd	nd	nd	2
Rúcula							
inverno	5	137	501	nd	nd	nd	39
verão	5	143	402	nd	nd	nd	
Salsa							
inverno	5	nd	nd	nd	1521	nd	39
verão	5	nd	nd	nd	1636	nd	
Salsa desidratada (4 marcas)	20	nd	nd	nd	nd	22528	39
Tomate de salada	1	5	nd	nd	nd	nd	2
Caqui Cv. Momotaro “cherry”	1	13	nd	nd	nd	nd	
	1	42	nd	nd	nd	nd	

N = número de lotes analisados individualmente; nd = não detectado, na = não analisado; tr = traços. Para chás, a concentração foi na base da folha seca.

Arabbi et al.² analisaram alface, almeirão, cebola, laranja, pimentão, rúcula, maçã e tomate (Tabela 1) e encontraram os maiores teores de quercetina em cebola roxa, seguido por cebola branca. Kaempferol foi encontrado apenas em almeirão e rúcula.

Fatores que Afetam os Teores de Flavonóis e Flavonas em Alimentos

Os flavonóides são encontrados em frutas, verduras, hortaliças, sementes, flores, e seus produtos derivados, sendo importantes constituintes da dieta humana. As fontes alimentares são avaliadas principalmente em relação a três flavonóis (miricetina, quercetina e kaempferol) e duas flavonas (apigenina e luteolina),^{10,30,31,32} sendo estes os mais amplamente distribuídos nos alimentos e portanto, os mais investigados em estudos sobre compostos anticarcinogênicos.

Os perfis de flavonóides em cada espécie vegetal são determinados por um sistema intrínseco de enzimas controladas geneticamente que regulam a síntese e distribuição nas plantas.⁴⁴ Em adição aos fatores intrínsecos, o conteúdo de flavonóides é fortemente influenciado por fatores extrínsecos, como estação do ano, incidência de radiação UV, clima, composição do solo, preparo e processamento do alimento.^{19,30,50,77}

Crozier et al.¹⁰ analisaram os flavonóides presentes em tomate, cebola, alface e aipo produzidos na Inglaterra. Quercetina (2-911 µg/g) foi encontrada em todas as amostras, com exceção de aipo, que apresentou as flavonas apigenina (nd-191 µg/g) e luteolina (nd-40 µg/g). Os maiores teores de quercetina foram detectados em cebola branca (185-634 µg/g), cebola roxa (201 µg/g) e alface “Lollo Rosso” var. Malibu, com teores de 911 µg/g nas folhas externas e 450 µg/g nas internas. Tomates apresentaram teores entre 2-203 µg/g, dependendo da variedade.

Franke et al.²² avaliaram 50 amostras, entre diferentes variedades de frutas, hortaliças, verduras e alguns derivados destas, consumidas no Hawaii, e verificaram que as concentrações de quercetina nestes alimentos foram bastante variadas (<0,2-238µg/g), sendo o flavonol mais encontrado. Os maiores teores foram relatados em cebola (238µg/g). Luteolina foi encontrada em maiores concentrações em uvas (31µg/g); o kaempferol foi constatado em maiores níveis em espinafre (90µg/g) e miricetina em cebola roxa (59µg/g). Os teores de apigenina foram menores que o limite de quantificação em todas as amostras.

Um total de 28 verduras e hortaliças e 9 frutas holandesas foram avaliadas por Hertog et al.³⁰ Os maiores teores de quercetina foram encontrados em cebola (284-486µg/g) e couve (110µg/g) e de kaempferol em espinafre (211µg/g). As maiores concentrações de quercetina, dentre as frutas analisadas, foram constatadas em maçãs, que apresentaram 21-72µg/g deste flavonol, dependendo da variedade. Miricetina foi detectada apenas em "broad beans" (26µg/g) e apigenina não foi encontrada nas amostras analisadas.

A ingestão das flavonas apigenina e luteolina na dieta é normalmente menor que a de flavonóis, pois ocorrem em concentrações significativas em poucos alimentos, principalmente em temperos. As fontes mais importantes são pimenta vermelha (média de 11µg/g de luteolina)³⁰ e aipo (358µg/g de luteolina e 1787µg/g de apigenina, em base seca).³²

Bilik et al.⁵ constataram diferenças no conteúdo de quercetina e kaempferol entre diversas variedades de cebola, variando de nd-62 µg/g de quercetina e nd-7µg/g de kaempferol. Amiot et al.¹ estudaram peras e notaram que a composição de fenólicos foi mais fortemente influenciada pelo tipo de cultivar do que pelo estágio de maturação.

Flavonóides geralmente absorvem em comprimentos de onda na região de 280-315nm, sendo capazes de agir como filtros de radiação UV nas plantas, exercendo proteção contra danos aos tecidos fotossintéticos. Desde os primeiros experimentos fisiológicos, já existiam algumas evidências de que os flavonóides estavam envolvidos na proteção UV. No entanto, apenas nas últimas décadas, uma série de experimentos em diferentes laboratórios no mundo inteiro^{7,11,12,23,47,48,57,58,68,74} forneceram evidências convincentes de que plantas artificialmente sujeitas à radiação UV respondem por mudanças na síntese de flavonóides.

Variações sazonais nos teores de flavonóides em vegetais consumidos na Holanda foram estudadas por Hertog et al.,³⁴ sendo que o conteúdo destes compostos foi maior no verão que em outras estações do ano em alface (30 vs 1,9µg/g de quercetina), chicória (95 vs 15µg/g de kaempferol) e alho-poró (56 vs 11µg/g de kaempferol). Variações sazonais nos teores de quercetina também foram observadas em tomates produzidos na Inglaterra.¹⁰ Nestes trabalhos, porém, não foram apresentadas as variações de temperatura durante as estações analisadas.

No Brasil, Arabbi et al.² quantificaram os flavonóides presentes em seis vegetais comumente consumidos. O conteúdo total de flavonóides, em vegetais de duas épocas

de colheita apresentou grande variação, como em almeirão (38,1 e 17,9mg/100g), arugula (118,1 e 40,7mg/100g) e alface lisa (4,2 e 2,3mg/100g), os quais apresentaram níveis bem maiores de flavonóides durante o segundo semestre de 2001 quando comparados ao primeiro semestre de 2002. Essa variação, no entanto, foi baixa em cebola branca (55,6 vs 48,2mg/100g). Em alface crespa (20,8 vs 18,6mg/100g) e alface roxa (67,1 vs 67mg/100g), os maiores teores foram encontrados no primeiro semestre de 2002, embora a diferença também tenha sido pequena. Por outro lado, os teores de flavonóides em cebola roxa foram bem maiores durante o primeiro semestre de 2002 em relação ao segundo semestre de 2001 (99,7 vs 39,9mg/100g). Os níveis de flavonóides em pimentões não apresentaram uma tendência clara quanto à variação sazonal. Esses autores também não apresentaram as variações de temperatura durante os períodos estudados.

Gliszczynska-Swiglo et al.²⁴ verificaram o efeito da radiação solar nos teores de flavonóides em inflorescências de brócolis e concluíram que os níveis destes compostos são positivamente correlacionados com a radiação desde o plantio até a colheita.

O efeito sazonal nos teores de flavonóis e flavonas em sete hortaliças brasileiras (Tabela 1) foi estudado e verificou-se uma tendência de aumento nestes teores durante o verão, embora a diferença tenha sido significativa apenas para quercetina em couve (256µg/g vs 399µg/g) e alface crespa (7,18µg/g vs 30,8µg/g).³⁹

O efeito do processamento sobre os teores de flavonóides pode ser avaliado comparando-se os níveis encontrados em frutas frescas com os seus produtos processados (acerola, caju e pitanga), apresentados na Tabela 1. Verifica-se que os produtos processados possuem conteúdos consideravelmente menores que aqueles encontrados nas frutas frescas, especialmente nos derivados de caju. Analisando-se as polpas congeladas, a polpa de caju apresentou três a seis vezes menos miricetina e três a oito vezes menos quercetina que a fruta fresca. A diminuição dos teores poderia ter sido causada pelo branqueamento, pela remoção da pele e pelo menor teor na matéria-prima utilizada. O branqueamento, porém, se faz necessário para inativar enzimas oxidativas, que podem causar maiores perdas que o tratamento térmico. Outro item importante é o maior teor de flavonóides nas polpas congeladas que nos sucos concentrados, para todas as frutas analisadas. Os baixos valores indicam degradação substancial durante o tratamento de concentração dos sucos, mais drástico que o branqueamento das polpas.

Os dados encontrados para cebolas desidratadas³⁹ (Tabela 1) também demonstram degradação considerável durante o processamento, além de uma grande variação entre os diferentes lotes de uma mesma marca, indicando falta de controle durante a produção. Já para as amostras de salsa desidratada³⁹ não houve diferença entre as marcas estudadas e os teores foram bem maiores que aqueles encontrados nas amostras frescas, como é esperado em produtos desidratados pela remoção de água.

Ewald et al.¹⁹ demonstraram que as maiores perdas de flavonóides aconteceram durante o pré-processamento, descascamento, corte e branqueamento de cebolas, provavelmente devido a perda das camadas mais externas das cebolas, mais ricas nestes compostos. Também verificaram que o cozimento e fritura de cebolas previamente branqueadas não afetou o conteúdo de flavonóides. Outros estudos reportaram o efeito do cozimento na composição e conteúdo de flavonóis glicosídeos em cebola,⁶³ brócolis⁶² e vagem,¹⁹ sendo que os flavonóis foram estáveis durante o cozimento e processo de enlatamento, mas houve perdas dos glicosídeos dos tecidos para a água de cozimento, sendo que uma maior taxa de quercetina glicosídica foi perdida em relação ao kaempferol glicosídico. Por outro lado, Price et al.⁶² verificaram que durante o processo de cozimento de brócolis, apenas 14-28% dos glicosídeos de flavonóides presentes na amostra crua foram retidos no tecido cozido. Em cebola, Price et al.⁶³ relataram que as perdas de quercetina glicosídicas variaram de 20-25%.

O processamento mínimo de frutas e hortaliças está em franco crescimento. Esta tendência é estimulada pela demanda crescente por produtos frescos, de alta qualidade, valor nutritivo e conveniência para o preparo. O processamento mínimo geralmente envolve a pré-seleção e lavagem, remoção de partes não comestíveis e injuriadas, corte, aplicação de um agente anti-microbiano, lavagem, centrifugação e embalagem. Como este processamento não envolve condições drásticas, como o uso de alta temperatura, espera-se que os produtos minimamente processados mantenham seu frescor e valor nutricional. No entanto, a retirada da casca e o corte tornam as frutas e hortaliças mais perecíveis que os produtos intactos, pois permitem a interação de enzimas e substratos e o aumento da exposição ao oxigênio, acelerando reações danosas como a oxidação enzimática, no caso dos carotenóides, que já foram estudados em folhas.^{3,4,37,38}

Dentre os estudos disponíveis sobre alimentos minimamente processados, podemos citar a avaliação das flavonas apigenina e luteolina em aipo até 24 horas após o processamento. Foi observado um aumento nos teores destes compostos nas primeiras horas, sendo que os teores após 24 horas de estocagem foram iguais ou ligeiramente maiores que os iniciais.⁷⁸

Os glicosídeos de quercetina em alface minimamente processada e estocada a 5°C, foram estáveis durante 14 dias, sendo que estes níveis, em alface roxa, aumentaram em sete dias e diminuíram ao final de 14 dias.²⁰

DuPont et al.¹⁷ avaliaram 11 variedades de alface e chicória e verificaram um decréscimo no conteúdo de glicosídeos durante a estocagem a 1°C por sete dias em nove variedades, sendo que uma variedade não foi afetada significativamente e outra mostrou aumento nos teores.

Os teores de quercetina e kaempferol de couve, rúcula e espinafre brasileiros minimamente processados foram monitorados durante a estocagem em diferentes condições (1°C na ausência de luz e 9 ou 11°C na ausência e presença de luz) sendo que em alguns períodos de

estocagem, esses teores diminuíram ligeiramente, mas na maioria os teores foram maiores que os iniciais, demonstrando que a perda de flavonóis não constitui um problema sério nestas condições de estocagem.⁶⁷ Neste caso, como não houve tratamento térmico, as enzimas biossintéticas poderiam estar ainda atuando. Por outro lado, o corte das folhas poderiam ter destruído a compartimentalização de enzimas-substratos, pelo rompimento da parede celular. Assim, enzimas degradativas seriam liberadas, e poderiam agora agir sobre os flavonóides, provocando a sua degradação. Desta maneira, os teores de flavonóides serão resultado dos processos de biossíntese e degradação (aumento ou diminuição) e dependerão do processo que estará atuando mais intensamente.⁶⁷

Ao compararmos os dados brasileiros com os obtidos em outros países, pode-se observar que as alfaces brasileiras avaliadas por Huber et al.³⁹ e Arabbi et al.² apresentaram menores teores de quercetina que as diferentes variedades analisadas por Crozier et al.,¹⁰ com exceção da variedade inglesa "cortina" que teve teores semelhantes. Os teores de quercetina nas amostras do Brasil foram semelhantes aos reportados para alfaces produzidas no Hawaii²² e Holanda.³⁰

Os níveis de quercetina em cebolas brancas analisadas por Huber et al.³⁹ e Arabbi et al.,² no Brasil, foram próximos aos reportados para cebolas da Holanda,³⁰ dentro da faixa das cebolas da Inglaterra¹⁰ e maiores que aquelas analisadas no Hawaii,²² sendo que estas últimas também apresentaram kaempferol. Já as cebolas roxas avaliadas no Brasil^{2,39} apresentaram maiores teores de quercetina que as produzidas no Hawaii²² e Inglaterra.¹⁰

As amostras de chicória avaliadas no Brasil apresentaram quercetina, kaempferol e apigenina, enquanto as analisadas na Holanda³⁰ não apresentaram teores quantificáveis destes compostos.

Os teores de quercetina e kaempferol encontrados em couve no Brasil foram maiores que nas analisadas na Holanda, por Hertog et al.³⁰

Quercetina e luteolina foram encontradas em pimentões vermelhos brasileiros, avaliados por Arabbi et al.,² enquanto as amostras analisadas na Holanda,³⁰ tiveram apenas luteolina, em maiores teores.

Quercetina foi o flavonol encontrado nas amostras de tomate analisadas no Brasil por Arabbi et al.,² sendo que os teores foram maiores que os encontrados em amostras produzidas e analisadas na Holanda³⁰ e Hawaii,²² semelhantes aos reportados para sete variedades analisadas na Inglaterra¹⁰ mas menores que na variedade Paloma.¹⁰

Em amostras de maçãs e morangos analisadas por Ribani et al.,³⁵ no Brasil, os teores de quercetina foram maiores que os reportados por Justesen et al.,⁴¹ em maçãs e morangos da Dinamarca, e semelhantes aos encontrados por Franke et al.²² no Hawaii e Hertog et al.³⁰ na Holanda. Os teores de kaempferol em morangos do Brasil³⁵ foram semelhantes aos reportados para as frutas da Dinamarca,⁴¹ Hawaii²² e Holanda.³⁰

Uma comparação entre os teores de flavonóis encontrados em espinafre brasileiro com os reportados em outros países não é possível, uma vez que o espinafre consumido no Brasil (*Tetragonia expansa*) não é o mesmo consumido nos países da Europa e Estados Unidos (*Spinacea oleracea*).

Há necessidade de mais estudos sobre os fatores que podem alterar os teores de flavonóides, no intuito de incrementar suas concentrações em alimentos frescos, bem como para que os processos de produção e estocagem sejam otimizados, evitando perdas desses compostos importantes na promoção da saúde.

HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Flavonoids and flavones: the Brazilian sources and factors that influence the composition in food. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.19, n.1, p. 97-108, jan./mar. 2008.

■**ABSTRACT:** The interest in researching flavonoids is due to studies that indicate beneficial effects on health, especially the prevention of degenerative diseases, such as cancer and cardiovascular diseases. The determination of flavonoids, as well as the investigation of the factors that influence the composition, are needed to identify the sources and optimize conditions during production, processing and storage, in order to maintain or increase their levels in the diet of the population, for the promotion of health. Green and black tea and “erva-mate” are very rich in quercetin, the first two being also sources of myricetin and kaempferol and the latter of kaempferol. The best sources among the fruits are “pitanga” and cashew-apple, which contain quercetin, kaempferol and myricetin; acerola with quercetin and kaempferol; and “taperebá” and apple with high quercetin content. Among the vegetables consumed in Brazil, the principal sources are onion, kale and roquette with high levels of quercetin; roquette and kale with high concentrations of kaempferol; and parsley with large amounts of apigenin. The flavonoid levels in food are determined genetically, but are also influenced by such factors as season, climate, soil composition, stage of maturity, preparation, processing and storage of food.

■**KEYWORDS:** Flavonoids; analysis; composition; health effects; processing.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMIOT, M. J. et al. Influence of cultivar, maturity stage, and storage conditions on phenolic composition and enzymatic browning of pear fruits. **J. Agric. Food Chem.**, v.43, p.1132-1137, 1995.
2. ARABBI, P. R.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Flavonoids in vegetable foods commonly consumed in Brazil and estimated ingestion by the Brazilian population. **J. Agric. Food Chem.**, v.52, p.1124-1131, 2004.
3. AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of kale as influenced by maturity, season and minimal processing. **J. Sci. Food Agric.**, v.85, p.591-597, 2005.
4. AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoids of endive and New Zealand spinach as affected by maturity, season and minimal processing. **J. Food Comp. Anal.**, v.18, n.8, p.845-855, 2005.
5. BILIK, A.; COOPER, P. L.; SAPERS, G. M. Varietal differences in distribution of quercetin and kaempferol in onion (*Allium cepa* L.) tissue. **J. Agric. Food Chem.**, v.32, p.274-276, 1984.
6. BROLIS, M. et al. Identification by high-performance liquid chromatography diode array detection mass spectrometry and quantification by high-performance liquid chromatography UV absorbance detection of active constituents of *Hypericum perforatum*. **J. Chrom. A**, v.825, p.9-16, 1998.
7. BUCHHOLZ, G.; EHMANN, B.; WELLMANN, E. UV light inhibition of phytochrome-induced flavonoid biosynthesis and DNA photolyase formation in mustard cotyledons. **Plant Physiol.**, v.108, p.227-234, 1995.
8. BUCKI, R. et al. Flavonoid inhibition of platelet proagulant activity and phosphoinositide synthesis. **J. Thromb. Haemost.**, v.1, p.1820-1828, 2003.
9. COOMAN, L. DE; EVERAERT, E.; DE KEUKELEIRE, D. Quantitative analysis of hop acids, essential oils and flavonoids as a clue to the identification of hop varieties. **Phytochem. Anal.**, v.9, p.145-150, 1998.
10. CROZIER, A. et al. Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce, and celery. **J. Agric. Food Chem.**, v.45, p.590-595, 1997.
11. CUADRA, P.; HARBORNE, J. B. Changes in epicuticular flavonoids and photosynthetic pigments as a plant response to UV-B radiation. **Z. Naturforsch C.**, v.51, p.671-680, 1996.
12. CUADRA, P.; HARBORNE, J. B.; WATERMAN, P. G. Increases in surface flavonols and photosynthetic pigments in *Gnaphalium luteoalbum* in response to UV-B radiation. **Phytochemistry**, v.45, p.1377-1383, 1997.
13. CUSHNIE, T. P.; LAMB, A. J. Antimicrobial activity of flavonoids. **Int. J. Antimicrob. Agents.**, v. 26, p. 343-356, 2005.
14. DAY, A. J.; WILLIAMSON, G. Absorption of quercetin glycosides. In: RICE-EVANS, C.; PACKER, L. **Flavonoids in health and disease**. New York: Marcel Dekker, 2003. p.31-412.
15. DONOVAN, J. L.; WATERHOUSE, A. L. Bioavailability of flavanol monomers. In: RICE-EVANS, C.; PACKER, L. **Flavonoids in health and disease**. New York: Marcel Dekker, 2003. p.413-440.

16. DRAGO, I. S.; HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. The Amazonian fruits taperebá (*Spondias mombin*) and murici (*Byrsonima crassifolia*) have higher levels of quercetin than commercial fruits. In: INTERNATIONAL FOOD DATA CONFERENCE, 7th, São Paulo, 2008. **Conferência...** São Paulo, 2008.
17. DUPONT, M. S. et al. Effect of variety, processing and storage on the flavonoid glycoside content and composition of lettuce and endive. **J. Agric. Food Chem.**, v.48, p.3957-3964, 2000.
18. ERLUND, I. Review of the flavonoids quercetin, hesperetin, and naringenin. Dietary sources, bioactivities, bioavailability, and epidemiology. **Nutr. Res.**, v.24, p.851-874, 2004.
19. EWALD, C. et al. Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans, and peas. **Food Chem.**, v.64, p.231-235, 1999.
20. FERRERES, F. et al. Phenolic metabolites in red pigmented lettuce. Changes with minimal processing and cold storage. **J. Agric. Food Chem.**, v.45, p.4249-4254, 1997.
21. FRANKE, A. A. et al. Inhibition of neoplastic transformation and bioavailability of dietary flavonoid agents. In: MANTHEY, J. A.; BUSLIG, B. S. **Flavonoids in the living system**. New York: Plenum, 1998. p.60.
22. FRANKE, A. A. et al. Vitamin C and flavonoid levels of fruits and vegetables consumed in Hawaii. **J. Food Comp. Anal.**, v.17, n.1, p.1-35, 2004.
23. GITZ, D. C.; LIU, L.; MCCLURE, J. W. Phenolic metabolism, growth and UV-B tolerance in phenylalanine ammonia lyase inhibited red cabbage seedlings. **Phytochemistry**, v.49, p.377-386, 1998.
24. GLISZCZYNSKA-SWIGLO, A. et al. The effect of solar radiation on the flavonol content in broccoli inflorescence, **Food Chem.**, v.100, p.241-245, 2007.
25. HÄKKINEN, S. et al. HPLC method for screening of flavonoids and phenolic acids in berries. **J. Sci. Food Agric.**, v.77, p.543-551, 1998.
26. HALLIWELL, B.; ZHAO, K.; WHITEMAN, M. The gastrointestinal tract: a major site of antioxidant activity? **Free Rad. Res.**, v.33, p.819-830, 2000.
27. HEIJNEN, C. G. et al. Protection of flavonoids against lipid peroxidation: the structure activity relationship revisited. **Free Rad. Res.**, v. 36, 575-581, 2002.
28. HERMANN, K. On the occurrence of flavonol and flavone glycosides in vegetables. **Z. Lebensm. Unters. F. A.**, v.186, p.1-5, 1988.
29. HERTOOG, M. G. L.; FESKENS, E. J. M.; KROMHOUT, D. Antioxidant flavonols and coronary heart disease risk. **Lancet**, v.349, p.699-699, 1997.
30. HERTOOG, M.G.L.; HOLLMAN, P.C.H.; KATAN, M.B. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. **J. Agric. Food Chem.**, v.40, p.2379-2383, 1992.
31. HERTOOG, M. G. L.; HOLLMAN, P. C. H.; VAN DE PUTTE, B. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines and fruit juices. **J. Agric. Food Chem.**, v.41, p.1242-1246, 1993.
32. HERTOOG, M. G. L.; HOLLMAN, P. C. H.; VENEMA, D. P. Optimization of a quantitative HPLC determination of potentially anticarcinogenic flavonoids in vegetables and fruits. **J. Agric. Food Chem.**, v.40, p.1591-1598, 1992.
33. HERTOOG, M. G. L. et al. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. **Lancet**, v.342, p.1007-1011, 1993.
34. HERTOOG, M. G. L. et al. Flavonoid intake and long-term risk of coronary heart disease and cancer in the Seven Countries study. **Arch. Intern. Med.**, v.155, p.381-386, 1995.
35. HOFFMANN-RIBANI, R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Occurrence of flavonoids in Brazilian fruits. In: INTERNATIONAL FOOD DATA CONFERENCE, 6th, Pretoria, África do Sul, 2005. **Conferência...** Pretoria, 2005.
36. HOFFMANN-RIBANI, R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Otimização de método para determinação de flavonóis e flavonas em frutas por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando delineamento estatístico e análise de superfície de resposta. **Quím. Nova**, no prelo.
37. HOWARD, L. R.; DEWI, T. Minimal processing and edible coating effects on composition and sensory quality of mini-peeled carrots. **J. Food Sci.**, v.61, p.643-645, 1996.
38. HOWARD, L. R.; HERNANDES-BRENES, C. Antioxidant content and market quality of jalapeno pepper rings as affected by minimal processing and modified atmosphere packaging. **J. Food Qual.**, v.21, p.317-327, 1998.
39. HUBER, L. S.; HOFFMANN-RIBANI, R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Quantitative variation in Brazilian vegetable sources of flavonols and flavones. **Food Chem.**, doi: 10.1016/j.foodchem.2008.08.030, 2008.
40. HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; RODRIGUES, M. I. Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de flavonóis e flavonas por CLAE em hortaliças. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 66, n.2, p. 143-152, 2007.
41. JUSTESEN, U.; KNUTHSEN, P.; LET, T. Quantitative analysis of flavonols, flavones, and flavanones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photo-diode array and mass spectrometric detection. **J. Chrom. A**, v.799, p.101-110, 1998.

42. KNEKT, P. et al. Dietary flavonoids and the risk of lung cancer and other malignant neoplasms. **Am. J. Epidemiol.**, v.146, p.223-230, 1997.
43. KNEKT, P. et al. Flavonoid intake and coronary mortality in Finland: a cohort study. **Brit. Med. J.**, v.312, p.478-481, 1996.
44. KÜHNAU, J. The flavonoids, a class of semi-essential food components: Their role in human nutrition. **World Rev. Nut. Diet.**, v.24, p.117-191, 1976.
45. KUNTZ, S.; WENZEL, U.; DANIEL, H. Comparative analysis of the effects of flavonoids on proliferation, cytotoxicity, and apoptosis in human colon cancer cell lines. **Eur. J. Nutr.**, v.38, p.133-142, 1999.
46. LEE, E. S. et al. The flavonoid quercetin inhibits dimethylnitrosamine-induced liver damage in rats. **J. Pharm. Pharmacol.**, v. 55, p. 1169-1174, 2003.
47. MARKHAM, K. R. et al. An increase in the luteolin-apigenin ratio in *Marchantia polymorpha* on UV-B enhancement. **Phytochemistry**, v.48, p.791-794, 1998.
48. MARKHAM, K. R. et al. Protective role for 3',4'-dihydroxyflavones induced by UV-B in a tolerant rice cultivar. **Phytochemistry**, v.49, p.1913-1919, 1998.
49. MATSUBARA, S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Conteúdo de miricetina, quercetina e kaempferol em chás comercializados no Brasil. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, v. 26, n.2, p. 380-385, 2006.
50. MCDONALD, M. et al. Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin content of red wines of different geographical origins. **J. Agric. Food Chem.**, v.46, p.368-375, 1998.
51. MERKEN, H. M.; BEECHER, G. R. Liquid chromatography method for the separation and quantification of prominent flavonoid aglycones. **J. Chrom. A**, v.897, p.177-184, 2000.
52. MERKEN, H. M.; BEECHER, G. R. Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: a review. **J. Agric. Food Chem.**, v.48, p.577-599, 2000.
53. MIKSICEK, R. J. Estrogenic flavonoids: structural requirements for biological activity. **Proc. Soc. Exp. Biol. Med.**, v.208, p.44-50, 1995.
54. MOON, Y. J.; WANG, X.; MORRIS, M. E. Dietary flavonoids: effects on xenobiotic and carcinogen metabolism. **Toxicol. Vitro**, v. 20, p. 187-210, 2006.
55. NEUHOUSER, M. L. Dietary flavonoids and cancer risk: evidence from human population studies. **Nutr. Canc.**, v.50, p.1-7, 2004.
56. NUUTILA, A. M.; KAMMIOVIRTA, K.; OKSMAN-CALDENTEY, K. M. Comparison of methods for the hydrolysis of flavonoids and phenolic acids from onion and spinach for HPLC analysis. **Food Chem.**, v.76, p.519-525, 2002.
57. OLSSON, L. C. et al. Flavonoid response to UV-B radiation in *Brassica napus*. **Phytochemistry**, v.49, p.1021-1028, 1998.
58. ORMROD, D. P.; LANDRY, L. G.; CONKLIN, P. L. Short term UV-B radiation and ozone exposure effects on aromatic secondary metabolite accumulation of flavonoid-deficient *Arabidopsis mutants*. **Physiol. Plant.**, v.93, p.602-610, 1995.
59. ORSOLIC, N. et al. Immunomodulatory and antimetastatic action of propolis and related polyphenolic compounds. **J. Ethnopharmacol.**, v. 94, p. 307-315, 2004.
60. PACIFICI, G. M. Inhibition of human liver and duodenum sulfotransferases by drugs and dietary chemicals: a review of the literature. **Int. J. Clin. Pharmacol. Ther.**, v. 42, p. 488-495, 2004.
61. PEREZ-VIZCAINO, F. et al. The flavonoid quercetin induces apoptosis and inhibits JNK activation in intimal vascular smooth muscle cells. **Biochem. Biophys. Res. Commun.**, v. 346, p. 919-925, 2006.
62. PRICE, K. R. et al. Composition and content of flavonol glycosides in broccoli florets (*Brassica oleracea*) and their fate during cooking. **J. Sci. Food Agric.**, v.77, p.468-472, 1998.
63. PRICE, K. R. et al. Effect of storage and domestic processing on the content and composition of flavonol glucosides in onion (*Allium cepa*). **J. Agric. Food Chem.**, v.45, p.938-942, 1997.
64. PRIOR, R. L.; CAO, G. Antioxidant phytochemicals in fruits and vegetables. Diet and health implication. **Hortic. Sci.**, v.35, p.588-592, 2000.
65. READ, M. A. Flavonoids: naturally occurring anti-inflammatory agents. **Am. J. Pathol.**, v.147, p.235-237, 1995.
66. ROBARDS, K.; ANTOLOVICH, M. Analytical chemistry of fruit bioflavonoids. **Analyst**, v.122, p.11R-34R, 1997.
67. RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. et al. Behavior of flavonols and carotenoids during storage of minimally processed leaves under passive modified atmosphere packaging. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY MEETING, 236th, Philadelphia, 2008. **Annual...** Philadelphia: ACS, 2008.
68. SCHNITZLER, J. P. et al. UV-B screening pigments and chalcone synthase mRNA in needles of Scots pine seedlings. **New Phytol.**, v.132, p.247-258, 1996.
69. SCHROETER, H. et al. MAPK signaling in neurodegeneration: influences of flavonoids and of nitric oxide. **Neurobiol. Aging**, v.23, p.861-880, 2002.
70. SCHWARZ, D.; KISSELEV, P.; ROOTS, I. CYP1A1 genotype-selective inhibition of benzo (a)pyrene activation by quercetin. **Eur. J. Cancer**, v. 41, p. 151-158, 2005.

71. SILVA, L. DA et al. Quercetin metabolites inhibit copper ion-induced lipid peroxidation in rat plasma. **FEBS Lett.**, v.430, p.405-408, 1998.
72. SPENCER, J. P. E. et al. Bioavailability of flavan-3-ols and procyanidins: gastrointestinal tract influences and their relevance to bioactive forms in vivo. **Antiox. Redox Sign.**, v.3, 1023-1039, 2001.
73. SPENCER, J. P. E. et al. Metabolism in the small intestine and gastrointestinal tract. In: RICE-EVANS, C.; PACKER, L. **Flavonoids in health and disease**. New York: Marcel Dekker, 2003. p.363-390.
74. STAPLETON, A. E.; WALBOT, V. Flavonoids can protect maize DNA from the induction of UV radiation damage. **Plant Physiol.**, v.105, p.881-889, 1994.
75. SWAIN, T. Flavonoids. In: GOODWIN, T. W. **Chemistry and biochemistry of plants pigments**. 2nd ed. New York: Academic, 1976. v. 2, p. 176-177.
76. TERAOKA, J.; PISKULA, M. K. Flavonoids and membrane lipid peroxidation inhibition. **Nutrition**, v.15, p.790-791, 1999.
77. TRICHOPOULOU, A. et al. Nutritional composition and flavonoid content of edible wild greens and green peas: a potential rich source of antioxidant nutrients in the Mediterranean diet. **Food Chem.**, v.70, p.319-323, 2000.
78. VIÑA, S. Z.; CHAVES, A. R. Respiratory activity and phenolic compounds in pre-cut celery. **Food Chem.**, v.100, p.1654-1660, 2007.
79. WALLE, T. et al. Understanding the bioavailability of flavonoids through studies in Caco-2 cells. In: RICE-EVANS, C.; PACKER, L. **Flavonoids in health and disease**. New York: Marcel Dekker, 2003. p.349-362.
80. WENZEL, U. et al. Dietary flavone is a potent apoptosis inducer in human colon carcinoma cells. **Cancer Res.**, v.60, p.3823-3831, 2000.
81. WILLIAMS, R. J.; SPENCER, J. P. E.; RICE-EVANS, C. Flavonoids: antioxidants or signaling molecules? In: RICE-EVANS, C. Serial review: flavonoids and isoflavones (Phytoestrogens): absorption, metabolism, and bioactivity. **Free Rad. Biol. Med.**, v.36, n.7, p.838-849, 2004.
82. WINKEL-SHIRLEY, B. Flavonoid biosynthesis. A colorful model for genetics, biochemistry, cell biology, and biotechnology. **Plant Physiol.**, v.126, p.485-493, 2001.
83. YOCHUM, L. et al. Dietary flavonoid intake and risk of cardiovascular disease in postmenopausal women. **Am. J. Epidemiol.**, v.149, p.943-949, 1999.