

SIMONE CARLA PEREIRA DA SILVA

COMPOSIÇÃO FENÓLICA E SUA RELAÇÃO COM A ATIVIDADE ANTIOXIDANTE
DE VINHOS TINTOS TROPICais BRASILEIROS

RECIFE/PE
2013

SIMONE CARLA PEREIRA DA SILVA

COMPOSIÇÃO FENÓLICA E SUA RELAÇÃO COM A ATIVIDADE ANTIOXIDANTE
DE VINHOS TINTOS TROPICais BRASILEIROS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Nutrição do Centro de
Ciências da Saúde da Universidade Federal
de Pernambuco para obtenção do grau de
Mestre.

Orientador (a): Prof^a Dr^a. Nonete Barbosa Guerra

Co-orientador (a): Prof^a Dr^a Luciana Leite de Andrade Lima

RECIFE/PE
2013

Catalogação na publicação
Bibliotecária: Mônica Uchôa, CRB4-1010

S586c Silva, Simone Carla Pereira da.
Composição fenólica e sua relação com a atividade antioxidante de
vinhos tintos tropicais brasileiros / Simone Carla Pereira da Silva.– Recife:
O autor, 2013.
56 f.: il.; tab.; quadr.; gráf.; 30 cm.

Orientadora: Nonete Barbosa Guerra.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco,
CCS. Programa de Pós-Graduação em Nutrição, 2013.
Inclui bibliografia.

1. Antioxidantes. 2. Compostos fenólicos. 3. Cor. I. Guerra, Nonete
Barbosa (Orientadora). II. Título.

612.3 CDD (23.ed.) UFPE (CCS2013-117)

Simone Carla Pereira da Silva

**COMPOSIÇÃO FENÓLICA E SUA RELAÇÃO COM A ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE DE VINHOS TINTOS TROPICais BRASILEIROS**

Dra. Luciana Leite de Andrade Lima – UFRPE (Presidente)

Dra. Enayde de Almeida Melo

Dra. Patrícia Moreira Azoubel

RECIFE/PE

2013

Com muito Carinho, à minha tia Lúcia
(in memorian), que sei que intercedeu muito
por mim durante estes dois anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo sonho realizado e por ter conseguido vencer as dificuldades que apareceram em meu caminho. Agradeço pela vida, saúde e pela força que me mostrou ter.

Sou imensamente grata à minha família, em especial a minha mãe, Zilma, e minha tia, Any, que tanto fizeram para que eu chegassem até onde estou e por terem acreditado em meu potencial em todos os momentos.

Agradeço à minha irmã, Joyce, fonte de toda a minha inspiração e força, eu agradeço pela alegria de tê-la e pela luz da sua presença em minha vida e lamento por tantas vezes que não pude acompanhá-la nas brincadeiras e tarefas.

A minha família Pereira, por sempre acreditar em mim e torcer a cada passo dado. E à Rodrigo, por me fazer rir em noites intermináveis de estudo e pela eterna torcida para a realização de cada sonho.

Aos amigos de curso (Zé, Andréa, Júlia, Kelly e Débora), em especial a Isa, que se mostrou mais que uma amiga, representando toda a minha família em Recife. Obrigado por cada momento, de choro ou de gargalhadas, todos ficarão carinhosamente guardados no meu coração. Sem ela, tenho certeza que minha trajetória teria sido bem mais tortuosa.

Aos amigos queridos da graduação: Tatiane, Renata, Igor, Gabi e Ana, que foram um verdadeiro incentivo para gostar ainda mais da Nutrição. E as amigas: Jordânia, Jaíse e Jéssyka por sofrerem comigo cada lágrima com saudade de casa.

A todos os professores que colaboraram com a minha formação acadêmica, em especial a minha orientadora, Nonete, por seus ensinamentos constantes e pela paciência em me fazer chegar até o final de uma etapa muito importante na minha vida. Acrescento ainda minha co-orientadora Luciana, por ter dedicado seu valioso tempo a me ensinar as análises e por me aconselhar nos momentos de fraqueza. E a professora Enayde e a professora Karina, que me auxiliaram muito nas análises.

E à todos que torceram por mim.

Muito Obrigada.

RESUMO

Vinhos tropicais comerciais, das variedades Cabernet Sauvignon e Syrah, elaborados por distintas vinícolas do Vale do Submédio do São Francisco e comercializados em duas faixas de preço, foram avaliadas quanto ao seu perfil fenólico e atividade antioxidante, por métodos espectrofotométricos e cromatográficos validados e os dados submetidos à Análise de Variância, Análise de Componentes Principais e Correlação de Pearson. Não obstante significativas diferenças inter e intra cultivares, os vinhos apresentaram elevados teores de polifenóis totais e antocianinas e elevada ação antioxidante. A Análise de Componentes Principais aplicada aos resultados do perfil fenólico dos vinhos propiciou a diferenciação entre as cultivares e a discriminação do Cabernet Sauvignon de menor preço. Os vinhos desta cultivar com maior teor de flavanóis, flavonóis e ácidos fenólicos mostraram maior atividade antioxidante ($EC_{50} = 2,17$ a $3,18$), independentemente da sua origem e preço. Nos vinhos de Cabernet Sauvignon foram obtidas fortes e negativas correlações entre o teor de fenólicos totais ($R^2 = -0,99$) e antocianinas totais ($R^2 = -0,89$) e a atividade antioxidante, e nos de Syrah, a maior correlação negativa foi obtida com ácido gálico ($R^2 = -0,97$). Entretanto, mais pesquisas serão necessárias para aprofundar a real atividade antioxidante dos polifenóis presentes nos vinhos e confirmar a importância da análise individual dos integrantes do perfil fenólico. Os resultados evidenciam o potencial destas variedades, cultivadas nas condições do Vale do Submédio do São Francisco, para elaborar vinhos com elevada ação antioxidante, propriedade associadas a efeitos benéficos à saúde humana.

Palavras-chave: Antioxidantes. Compostos fenólicos. Cor.

ABSTRACT

Wines tropical commercial varieties from Cabernet Sauvignon and Syrah, produced by different wineries Vale do Submédio do São Francisco and sold in two price ranges, were evaluated for their antioxidant activity and phenolic profile, using spectrophotometric and chromatographic data validated and submitted to ANOVA, Principal Components Analysis and Correlation Pearson. Despite significant differences between and within cultivars, the wines showed high levels of total polyphenols and anthocyanins and high antioxidant activity. The Principal Component Analysis applied to the results of the phenolic profile wines allowed the differentiation between cultivars and discrimination of lower-priced Cabernet Sauvignon. The wines of this variety with high content of flavanols, flavonols and phenolic acids showed higher antioxidant activity ($EC_{50} = 2.17$ to 3.18), irrespective of their origin and price. In wines of Cabernet Sauvignon it was obtained and strong negative correlations between the total phenolic content ($R^2 = -0.99$) and anthocyanins ($R^2 = -0.89$) and antioxidant activity, and Syrah, the largest negative correlation was obtained with gallic acid ($R^2 = -0.97$). However, more research is needed to deepen the real antioxidant activity of the polyphenols present in wines and confirm the importance of analyzing individual members of the phenolic profile. The results show the potential of these varieties, grown under the conditions of the Vale do Submédio do São Francisco, to produce wines with high antioxidant activity, and property associated with beneficial effects on human health.

Keywords: Antioxidants. Phenolic compounds. Color.

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO

Figura 1. Distribuição dos vinhos tintos comerciais elaborados no Vale do Submédio do São Francisco.

Figura 2. Atividade antioxidante de vinhos tintos comerciais produzidos no Vale do Submédio São Francisco (EC_{50}).

Figura 3. Gráfico de regressão linear entre a atividade oxidante (DPPH*) e conteúdo total de fenólicos (Reagente Folin-Ciocauteu) de amostras de vinhos tintos de Cabernet Sauvignon. Coeficiente de correlação linear ($R^2 = -0,98$).

Figura 4. Gráficos de regressão linear entre a atividade oxidante (DPPH*) e (A) teor de ácido gálico em vinhos de Syrah ($R^2 = -0,97$), (B) teor de *trans*-resveratrol em vinhos de Cabernet Sauvignon ($R^2 = -0,61$) e (C) teor de *cis*-resveratrol em vinhos de Cabernet Sauvignon ($R^2 = -0,55$), obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência.

LISTA DE TABELAS

ARTIGO

Tabela 1. Características das amostras de vinho tinto.

Tabela 2. Polifenóis totais, antocianinas totais e caracterização cromática de vinhos tintos comerciais elaborados no Vale do Submédio São Francisco.

Tabela 3. Perfil fenólico de vinhos tintos comerciais do Vale do Submédio São Francisco obtido por HPLC.

LISTA DE QUADROS

REVISÃO DA LITERATURA

Quadro 1. Classes de compostos fenólicos da uva e seus principais representantes.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CS1a: Vinho Tinto Cabernet Sauvignon Vinícola 1 faixa de preço 10-20.
- CS1b: Vinho Tinto Cabernet Sauvignon Vinícola 1 faixa de preço 40-50.
- CS2b: Vinho Tinto Cabernet Sauvignon Vinícola 2 faixa de preço 40-50.
- SY1a: Vinho Tinto Syrah Vinícola 1 faixa de preço 10-20.
- SY1b: Vinho Tinto Syrah Vinícola 1 faixa de preço 40-50.
- SY2b: Vinho Tinto Syrah Vinícola 2 faixa de preço 40-50.
- CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.
- DPPH: 1,1-difenil-2-picril-hidrazila.
- EAG: Equivalente de ácido gálico.
- MeOH: Metanol.
- UV-Vis: Ultravioleta-Visível.
- VSMSF: Vale do Submédio do São Francisco.
- IC: Intensidade de Cor.

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO.....	12
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	13
1.1. Composição Fenólica dos vinhos.....	13
1.2. Propriedades antioxidantes dos compostos fenólicos.....	18
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 Amostras.....	20
3.2 Métodos Analíticos.....	20
3.2.1 <i>Determinação da composição fenólica.....</i>	20
3.2.1.1 Análises espectrofotométricas.....	20
a) Polifenóis totais.....	20
b) Antocianinas totais.....	20
c) Características cromáticas.....	20
3.2.1.1 Análises cromatográficas.....	21
3.2.2. Atividade antioxidant.....	21
3.3. Avaliação estatística.....	22
4. ARTIGO: Composição fenólica e atividade antioxidante de vinhos tintos tropicais Brasileiros.....	23
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50
REFERÊNCIAS.....	51

1 APRESENTAÇÃO

No Nordeste do Brasil, a região do Vale do Submédio São Francisco (VSMSF), referência da viticultura tropical, iniciou sua produção comercial na década de 1980 e atualmente produz aproximadamente 700 hectolitros de vinho/ano, sendo 80% tinto e 20% branco (IBRAVIN, 2009; PEREIRA et al, 2007). Esta região, localizada no semiárido brasileiro, com latitude entre 8° e 9° S, apresenta clima tropical semiárido, solo de aluvião de baixa fertilidade e insolação de 3.000 horas/ano (TONIETTO e TEIXEIRA, 2004). As condições climáticas, que exigem irrigação, associadas à intensa incidência de raios solares fazem desta região a única no mundo a produzir uvas viníferas em período não convencional – inverno – e durante todo o ano, sendo possível colher de duas a três safras por ano.

O potencial vitivinícola de uma região é resultado de fatores edafoclimáticos diferenciados, que acarretam grande variabilidade na composição fenólica das uvas e vinhos, interferindo na sua tipicidade físico-química. Estes compostos são considerados principais responsáveis pela atividade antioxidante dos vinhos, senso assim, sua alteração repercutirá sobre este potencial (FERNÁNDEZ-PACHÓN et al, 2006).

Ademais, a procura por vinhos de qualidade, com valorização da tipicidade, atributos com capacidade antioxidante e aptidão ao consumo moderado e contínuo tem sido cada vez mais intensa, gerando possibilidades concretas de aumento do consumo interno e do desenvolvimento das exportações (LIMA, 2010).

O interesse demonstrado por diversos setores da sociedade (governamental, acadêmico e produtivo) em consolidar o desenvolvimento vitivinícola dessa região, via cadeia produtiva da uva e do vinho, e a constatação da presença de teores consideráveis de polifenóis de interesse biológico – rutina, queracetina e *trans*-resveratrol , principalmente nos vinhos da variedade Syrah, justificam a realização desta pesquisa, com o objetivo de gerar conhecimento científico para a caracterização fenólica e atividade antioxidante dos vinhos, correlacionando-os.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Composição Fenólica dos Vinhos

O vinho apresenta como principais componentes a água (85 a 90%) e os alcoóis (9 a 15%) e, dentre os minoritários, destacam-se os compostos fenólicos com percentual inferior a 0,1%. Estes fenólicos, com cerca de 8.000 compostos, são formados durante o amadurecimento da uva a partir de aminoácidos aromáticos pela via do ácido siquímico na seguinte ordem: em primeiro os ácidos fenólicos, que juntamente com os estilbenos pertencem ao grupo dos não flavonoides e, em segundo os flavonoides - antocianinas, flavonóis e flavanóis (DAUT; POLENTA, 1999).

O vinho contém, conforme Quadro 1, diversas classes de flavonóides e de não flavonóides cuja concentração é dependente da variedade da uva, condições edafoclimáticas e de cultivo, processo de vinificação e envelhecimento. A composição fenólica contribui para a qualidade do vinho, principalmente no que diz respeito aos atributos sensoriais, estabilidade da cor e capacidade de envelhecimento (GUERRERO et al, 2009).

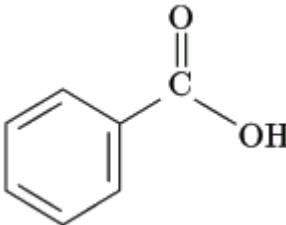
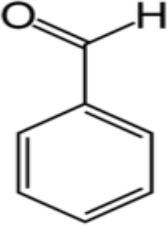
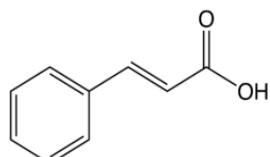
A estrutura-base dos flavonóides é constituída por dois anéis aromáticos, ligados por um anel pirano. A classificação deste grupo de fenólicos encontra-se associada ao nível de hidroxilação, metilação, acilação ou glicosilação da estrutura fundamental, resultando em considerável quantidade de classes (CERQUEIRA, MEDEIROS, AUGUSTO, 2007; PETERSON, DWYER, 1998).

Dos flavonóides, as antocianinas e taninos despertam maior interesse, por serem responsáveis pela coloração tinta e estrutura dos vinhos, respectivamente, exercendo ainda fundamental papel no seu equilíbrio gustativo (LIMA, 2010; USSEGLIO-TOMASSETTI, 1995).

À exceção das variedades tintureiras, a produção das antocianinas em uvas é restrita a casca, em concentrações que variam 300 a 750 µg, predominando as formas glicosiladas de delphinidina, petunidina, peonidina e cianidina. Em pesquisa recente com quatro vitiviníferas cultivadas no VSMSF, Lima (2010) encontrou que o maior teor de antocianinas na data da vindima foi exibido pela Cabernet Sauvignon ($1067,3 \text{ mg.L}^{-1}$), tendo as variedades Tempranillo e Syrah, alcançado $944,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e $939,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e a Grenache apenas $271,08 \text{ mg.L}^{-1}$. Esta variabilidade pode ser decorrente: das características genéticas das variedades, a exemplo das bagas da Cabernet Sauvignon, com menor tamanho, propiciando maior acúmulo de antocianinas (PEYNAUD, 1997; USSEGLIO-TOMASSETTI, 1995); da temperatura, por mecanismos ainda não estabelecidos de redução e degradação e da

associação de ambos. Convém ressaltar que embora temperaturas acima de 35 °C, durante o período de amadurecimento das uvas, exerça pouca influência sobre a concentração dos compostos fenólicos, a luz solar exerce um efeito significativo sobre a biossíntese das antocianinas, assim sendo o binômio luz/calor é indispensável à síntese de fenólicos, aumentando, principalmente, o acúmulo de flavonóis (GUERRERO et al, 2009; PEREIRA et al, 2005). Ademais, Berli et al (2008) investigando os efeitos da incidência da luz solar sobre a biossíntese de antocianinas em *Vitis vinifera*s em relação a altitude (500, 1000 e 1500m acima do nível do mar) constataram que quanto maior a incidência solar maior o teor de antocianinas.

Quadro 1. Classes de compostos fenólicos da uva e seus principais representantes.

Tipo Geral	Exemplos	Maior Fonte	Estrutura
Não-Flavonóides			
Ácido benzoico	Ácido benzóico	U,C	
	Ácido vanílico	C	
	Ácido gálico	U,C	
	Ácido protocatecúico	U,C	
Benzaldeído	Taninos hidrolisáveis	U	
	Benzaldeído	U,C, L	
	Vanilina	C	
	Seringaldeído	C	
Ácido cinâmico	Ácido cumárico	U,C	
	Ácido ferúlico	U,C	
	Ácido clorogênico	U	
	Ácido cafêico	U	
Cinamaldeído	Coniferaldeído	C	-
Tiosol	Sinapaldeído	C	-
	Tiosol	L	

Flavonóides			
Flavonóis	Quercetina	U	
	Kaempferol	U	
	Miricetina	U	
Antocianinas	Cianidina	U	
	Delfnidina	U	
	Petunidina	U	
	Peonidina	U	
	Malvidina	U	
Flavan-3-ols	Catequina	U	
	Epicatequina	U	
	Gallocatequina	U	
	Procianidina	U	
	Taninos condensados	U	

Fonte: SOLEAS, DIAMANDIS, GOLDBERG, 1997./ U = uva; C = carvalho; L = levedura

A interferência das condições edafoclimáticas sobre as características físico-químicas dos vinhos brasileiros foram comprovadas por Miele, Rizzon e Zanus (2010) com vinhos tintos varietais da safra 2006, produzidos por 58 vinícolas de diferentes regiões do país, com latitudes entre 9° a 31° Sul, ao constatarem que os vinhos da região Sul (São Joaquim/SC) apresentaram os maiores valores de intensidade da cor, compostos fenólicos totais, antocianinas e extratos secos em detrimento dos produzidos em Toledo/MG e no Vale do Submédio do São Francisco, que exibiram os teores mais elevados de pH, potássio, densidade e acidez volátil. Em contraposição, os teores de compostos fenólicos totais e de antocianinas de vinhos varietais experimentais do VSMSF foram, conforme Lima, (2010), superiores aos referidos por Mota et al (2009) para vinhos de Syrah produzidos em Três Corações/MG.

Outrossim, Zhao, Duan e Wang (2010) observaram que nem todos os tipos de antocianinas detectadas nas uvas foram encontradas nos vinhos, demonstrando que durante o processo de vinificação ocorre síntese e degradação de compostos fenólicos.

Com relação aos flavanóis (catequina, epicatequinas e epigalocatequinas), encontrados principalmente nas sementes e no engaço das uvas, suas frações oligoméricas e

poliméricas contribuem para uma maior maciez do vinho percebida por uma menor adstringência e amargor e maior permanência gustativa; melhor corpo e estrutura para envelhecimento (WATERHOUSE et al, 2000). Estudo realizado, com vinhos oriundos de São Joaquim/SC demonstrou que os principais monômeros encontrados foram a catequina (60%) e a epigalocatequina (25%), seguidos da galatocatequina e da epigalatocatequina e que a proantocianidina B1 foi o principal dímero. Estes resultados, conforme Gris et al (2011), demonstraram que a contribuição dos flavan-3-óis das cascas das uvas sobre a composição dos vinhos foi mais significativa que a referida em outros trabalhos. Ademais, foi registrada uma positiva correlação entre o teor dos flavan-3-óis e a atividade antioxidante desses vinhos. Sendo importante ressaltar que a atividade antioxidante depende da estrutura química do composto e da concentração desta substância no alimento, cujo teor é influenciado por fatores genéticos, condições ambientais, grau de maturação e variedade da planta (ROBARDS et al, 1999).

Além destes flavonóides, o vinho tinto, contém quantidades apreciáveis de flavonóis – queracetina, miricertina e caempferol – e de não flavonóides - estilbenos e ácidos fenólicos (CIMINO et al, 2007; PATAKI, BAK, KOVACS, 2002).

Dos integrantes dos flavonóis, a queracetina, quantitativamente majoritária, atua indiretamente, no perfil gustativo (RISTIC et al, 2007). Rockenbach et al (2011) encontraram para a cv. Merlot uma quantidade de 41,43mg de queracetina/100g de amostra, valor que conforme os autores justifica elevado percentual deste composto em vinhos elaborados a partir desta variedade. Na década passada, pesquisa realizada por Lima (2010) detectou em vinhos tropicais teores de $10,4 \text{ mg.mL}^{-1}$ e $7,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ de miricetina e $7,4 \text{ mg.mL}^{-1}$ e $6,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ de queracetina para a Tempranillo e Petit Verdot, respectivamente; Gutierrez, Lorenzo e Espinosa (2005) referiram decréscimo na concentração destes compostos em vinhos jovens de clima temperado de Syrah e Tempranillo; Rocha (2004) detectou uma quantidade de queracetina, equivalente a $8,9 \text{ mg.mL}^{-1}$ em vinhos comerciais de Syrah, elaborados no Vale do Submédio do São Francisco safra 2002, superior ao encontrado por Rodriguez-Delgado et al (2002) em vinhos comerciais produzidos na Espanha - máximo de 2,55mg de queracetina em 100mL.

No que diz respeito aos não flavonóides, os ácidos fenólicos caracterizam-se por possuir um anel benzênico, um grupamento carboxílico e uma ou mais hidroxila e/ou metoxila (Quadro1). Encontram-se agrupados como: ácidos benzóicos, com sete átomos de carbono que compõem o grupo mais simples encontrado na natureza, do qual faz parte o

ácido gálico, e ácidos cinâmicos que possuem nove átomos de carbono, como o ácido caféico e *p*-cumárico e as cumarinas, derivadas dos ácidos cinâmicos por ciclização da cadeia lateral do ácido *p*-cumárico (DIMITRIUS, 2006; SOARES, 2002).

A presença dos ácidos hidrocinâmicos em uvas encontra-se bem documentada (AZEVEDO et al, 2007). Analisando a composição fenólica de *Vitis vinifera*s cultivadas em Minas Gerais na safra 2006, Abe et al (2007) obtiveram resultados equivalentes a 1,92 e 6,8mg.L⁻¹ de ácidos hidroxinâmicos para Syrah e Merlot, respectivamente. No que diz respeito ao conteúdo de fenólicos em vinhos comerciais, Minussi et al (2003) observaram que dos ácidos fenólicos, o gálico encontrava-se presente em maior quantidade, enquanto dos flavonóides, a catequina, apresentou o teor mais elevado. Fracassetti et al (2011) encontraram teores de ácido caféico entre 0,16 e 19,4 g.ml⁻¹ em vinhos brancos da variedade Sauvignon Blanc, safra de 2010, elaborados na África do Sul. Estes resultados sugerem a importância destes compostos no desempenho da atividade antioxidante em vinhos comerciais.

Quanto aos estilbenos oriundos das cascas das uvas, seu principal representante, o resveratrol nas formas isoméricas cis e trans, têm sido objeto de inúmeras pesquisas em razão da sua comprovada atividade biológica (GRESELE et al, 2011). Em 2010, Lima detectou em vinhos experimentais de seis variedades, das quais três tintas, teores de 0,10 a 12,00 mg.L⁻¹ de *trans*-resveratrol, em função da cultivar, tendo a Syrah exibido a maior concentração com valor quatro vezes superior ao reportado por Rocha (2004), para vinhos comerciais desta mesma variedade e Região, safras 2001 e 2002. Uma considerável variação no teor médio de resveratrol é encontrada em vinhos produzidos em diversos países do mundo: Canadá, 0,77 mg.L⁻¹, EUA, 0,998 mg.L⁻¹, Grécia, 0,873 mg.L⁻¹, Japão, 0,157 mg.L⁻¹, Portugal, 1,00 mg.L⁻¹, Chile e Argentina, 1,21 mg.L⁻¹ (SOUTO et al, 2001).

Conhecidos como substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais, o potencial antioxidante dos compostos fenólicos depende do número e do arranjo dos grupos hidroxila, da extensão da conjugação, bem como da presença de doadores de elétrons na estrutura do anel (GRESELE et al, 2011; BERTAGNOLLI et al 2007). Esta atividade protetora deve ser atribuída à sua habilidade em quesar metais, inibir a peroxidação lipídica e seqüestrar radicais livres (OLIVEIRA et al, 2006; CHEUNG et al, 2003).

Denota-se, portanto, que as uvas e por extensão seus vinhos, constituem uma das maiores fontes de compostos fenólicos, dos quais se destacam os flavonóides (antocianinas,

flavanóis e flavonóis) e ácidos fenólicos (ácidos cinâmicos e benzóicos). No que diz respeito às suas propriedades funcionais conforme Abe et al (2007) e Garcia-Alonso et al (2006) - quanto mais intensa for a coloração da uva maior será o seu potencial antioxidante e, consequentemente de seus vinhos. Desta forma, estes metabólitos secundários integram a dieta humana na qualidade de compostos não nutrientes biologicamente ativos, dotados de propriedades antioxidantes que contribuem para reduzir o risco das doenças degenerativas não transmissíveis, dentre outras, a arteriosclerose, doenças cardiovasculares e câncer (SUN et al, 2002).

2.2. Propriedades Antioxidantes dos Compostos Fenólicos

O debate sobre a relação do consumo de vinho e a saúde teve seu início marcado por uma pesquisa epidemiológica patrocinada pela Organização Mundial da Saúde - OMS, realizada na França, que demonstrou que apesar do elevado consumo de gorduras saturadas, a mortalidade por cardiopatias, era mais baixa que as registradas para os Estados Unidos e Grã-Bretanha. De Lorgeril et al (1996) comprovaram que esta relação inversa era devida ao alto consumo de vinho pelos franceses, estabelecendo o conhecido “Paradoxo Francês” que nas últimas décadas tem motivado a realização de pesquisas científicas para identificar e avaliar a atividade biológica dos constituintes do vinho (CIMINO et al, 2007; FEHÉR, LENGYEL, LUGASI, 2007).

Desta forma, os componentes do vinho passaram a ser reconhecidos como antioxidantes alimentares, sendo “capazes de reduzir significativamente os efeitos adversos produzidos por espécies reativas, de oxigênio e nitrogênio, e que possuem função normal no organismo”, conforme descrito pela *National Academy of Sciences* (2000). Como agentes antioxidantes, os compostos fenólicos do vinho atuam no controle do estresse oxidativo, inibindo a oxidação da LDL, que leva ao acúmulo de colesterol na lesão aterosclerótica, exercendo, portanto, efeitos anti-escleróticos e anti-trombóticos (TIWARI, 2004; HOLLMAN, 2001).

As propriedades biológicas e antioxidantes e biodisponibilidade dos polifenóis das uvas foram recentemente revisadas por Xia et al (2010), que ressaltaram a importância das antocianinas no relaxamento dos vasos por inibição de algumas enzimas, sugerindo propriedade cardioprotetora. Complementando estes achados, Sun et al (2012) verificaram a correlação entre a classe de antocianinas e a atividade antioxidante determinada por DPPH

através de dois métodos diferentes. Em ambos, encontrou que a delfinidina se caracteriza por sua maior correlação com o potencial antioxidante.

Em estudos *in vivo* já foi identificada, através da suplementação de antocianinas, a redução dos níveis de triglicerídeos e a rápida perda de peso em ratos dislipidêmicos e o aumento da capacidade do relaxamento endotelial em suínos, sugerindo a participação das antocianinas no desenvolvimento da aterosclerose, já afirmada por alguns autores (BELL; GOCHENAUER, 2006; PASCUAL-TERESA, MORENO, GARCIA-VIGUERA, 2010; YANG et al, 2011).

Porém estes efeitos, não são atribuídos de maneira isolada para um composto, já que o vinho apresenta um teor de polifenóis totais muito significativo se comparado a outras fontes alimentares. Desta forma, a catequina, representante dos flavanóis, também se apresenta como um biomarcador de estresse oxidativo e dano ao DNA em modelos animais. Analisando a atividade antioxidante de vinhos enriquecidos com extratos de catequina e comparando-os com vinhos tintos australianos, Yoo et al (2012) e Yoo et al (2011) encontraram um maior potencial antioxidante nos vinhos enriquecidos, apesar de não haverem encontrado correlação significativa entre o teor de catequina e a atividade antioxidante.

Quanto aos flavonóis, a suplementação com quercetina em humanos reduziu significativamente a pressão arterial em indivíduos com alto risco cardiometabólico estabelecido por biomarcadores de DC comprovando que o vinho, também pode atuar na regulação da vascularidade (EGERT et al, 2010). Corroborando este trabalho, Radovanovic et al (2012), avaliaram vinhos tintos da Sérvia, e encontraram na quercetina o composto de maior correlação com atividade antioxidante estabelecida pelo método DPPH.

Em *hamsters* alimentados com dieta suplementada com vinhos, Tsanga et al (2005) observaram um aumento do colesterol HDL e redução do colesterol plasmático. Neste mesmo ano, Kaga et al (2005) avaliando a atividade do resveratrol na indução de fatores de crescimento vascular em ratos, verificaram que este fenólico estimulou, significativamente, a formação de novos vasos sanguíneos a partir dos já existentes, minimizando, desta forma, o risco de isquemia. Ademais, o resveratrol é o principal responsável pelos efeitos anticancerígenos do vinho (RODRIGO, MIRANDA, VERGARA, 2011).

Do exposto depreende-se que nos últimos anos, houve um progresso significativo em relação ao conhecimento do possível papel dos polifenóis do vinho na promoção da saúde em humanos e de seus possíveis mecanismos de ação na prevenção de doenças. Entretanto, é

importante ressaltar que estes efeitos benéficos à saúde, dependem da composição fenólica das variedades de uvas, da localização do plantio e do processo de vinificação (RATHEL et al, 2007; GIADA, MANCINI FILHO, 2006).

Estas constatações demonstram a importância de avaliar a atividade antioxidante de vinhos tintos tropicais comerciais produzidos no Vale do Submédio do São Francisco, e sua interrelação com a composição fenólica.

3. MATERIAL e MÉTODOS

3.1. Amostras

O trabalho foi conduzido com vinhos comerciais elaborados a partir das variedades mais cultivadas no Vale do Submédio do São Francisco, *Vitis vinifera*s cv. Syrah e Cabernet Sauvignon, em vinhedos comerciais das seguintes vinícolas: Vinícola Santa Maria (*Global Wines Group*); Vinícola do Vale do São Francisco e Vinícola Ouro Verde (*Miolo Wine Group*), safras 2010 e 2011, em lojas especializadas em vinhos da cidade do Recife.

3.2 Métodos analíticos

3.2.1. Determinação da composição fenólica

3.2.1.1 Análises Espectrofotométricas

a) Polifenóis totais

O teor de polifenóis totais foi medido em espectrofotômetro a 725 nm, após diluição a 0,1 % e reação com reagente Folin-Ciocalteu estabilizada com carbonato de sódio. O resultado foi expresso, com base em curva analítica, em mg.L⁻¹ de equivalentes de ácido gálico (GIOVANELLI; BURATTI, 2009; MIRA et al, 2008).

b) Antocianinas totais

A quantificação das antocianinas totais foi realizada pelo método espectrofotométrico de pH diferencial, por meio da transformação na estrutura cromófora das antocianinas em meio ácido, conforme Giovanelli e Buratti (2009).

c) Características cromáticas

A cor foi determinada, espectrofotometricamente, nas absorvâncias de 420, 520 e 620nm. A intensidade da cor (IC), para os vinhos foi obtida por meio do somatório das absorvâncias (420, 520 e 620 nm) e a tonalidade (T) expressa pela razão entre as absorbâncias a 420 e 520 nm (CAILLÉ et al, 2009; CASTILLO-SÁNCHEZ et al, 2006; HARBERTSON; SPAYD, 2006; WALKER et al, 2004; GLORIES, 1984). Além disso, foram calculados os seguintes índices colorimétricos: % amarelo, % vermelho e % azul, considerando os comprimentos de onda 420, 520 e 620 nm, respectivamente, em relação à intensidade da cor (MONAGAS et al, 2006; GLORIES, 1984).

3.2.1.2 Análises cromatográficas

A separação cromatográfica foi realizada em cromatógrafo a líquido *Ultimate 3000 Dionex®*, com coluna analítica *Acclaim® 120 Dionex C-18* (250 mm x 4,6 mm, 5 µm), fluxo da fase móvel de 0,7 mL·min⁻¹, temperatura do forno de 36 °C, volume de injeção de 20 µL. A fase móvel foi preparada com ácido orto-fosfórico, 0,5 % em água ultra-pura (Milli-Q, Millipore ®) e metanol grau CLAE, sendo o solvente A formado por 10% de metanol e 90% da solução de ácido orto-fosfórico e o solvente B por 90% de metanol e 10% da solução de ácido orto-fosfórico. O gradiente de solventes teve as seguintes proporções: 0-25min, 100% solvente A e 25-50 min, 15% solvente A. A separação dos ácidos fenólicos (ácido gálico, ácido ferrúlico, ácido siríngico, ácido caféico, ácido p-cumárico) a 220 nm, flavanóis (catequina e epicatequina) a 260nm, estilbenos (cis e trans-resveratrol) a 306nm e flavonóis (queracetina, miricetina e caempferol) a 368nm. Os Polifenóis foram quantificados em curva analítica com padronização externa. As amostras foram diluídas a 10% com metanol grau CLAE e filtradas a 0,45µm (RASTIJA, 2009).

3.2.2 Atividade Antioxidante

A capacidade antioxidant dos vinhos foi determinada utilizando o DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) como radical livre, conforme metodologia descrita por Nixdorf e Hermosín-Gutierrez (2010). De cada uma das soluções estoque das amostras dos vinhos, preparadas em diferentes diluições, 0,1ml foram transferidos para tubos de ensaio contendo 2,9 mL da solução metanólica de DPPH· (60µM), de modo a atingir concentrações finais de 0 a 60 µg·mL⁻¹, e a absorbância mensurada em espectrofotômetro UV-Visa 517 nm, continuamente, durante 60 minutos.

Os resultados foram expressos por meio do EC₅₀, que representa a concentração da amostra (em µg·mL⁻¹) necessária para obter metade da atividade seqüestradora máxima, sendo os extratos considerados ativos quando apresentam CE50 < 500 µg·mL⁻¹.

3.2 Avaliação Estatística

Todos os ensaios analíticos foram efetuados em triplicatas e os resultados, expressos em valores médios, submetidos à ANOVA e ao teste de Duncan's. A Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicada para discriminar a influência do perfil fenólico

nas amostras, e Correlação de Pearson e Regressão Linear para investigar possíveis correlações entre perfil fenólico e a atividade antioxidante. As análises estatísticas foram performadas utilizando a versão 7.0 do *software Statistic®*.

4. ARTIGO

COMPOSIÇÃO FENÓLICA E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE VINHOS TINTOS
TROPICAIS BRASILEIROS

Simone Carla Pereira da Silva^{1*}, Nonete Barbosa Guerra¹, Luciana de Andrade Lima²,
Karina Correia da Silveira¹, Samara Alvachian Cardoso Andrade¹. 1- UFPE; 2- UFRPE

simonecps@hotmail.com*

*Artigo enviado para a Revista Quimica Nova

COMPOSIÇÃO FENÓLICA E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE VINHOS TINTOS

TROPICAIS BRASILEIROS

RESUMO

Vinhos tropicais comerciais, das variedades Cabernet Sauvignon e Syrah, elaborados por distintas vinícolas do Vale do Submédio do São Francisco e comercializados em duas faixas de preço, foram avaliadas quanto ao seu perfil fenólico e atividade antioxidante, por métodos espectrofotométricos e cromatográficos validados e os dados submetidos à Análise de Variância, Análise de Componentes Principais e Correlação de Pearson. Não obstante significativas diferenças inter e intra cultivares, os vinhos apresentaram elevados teores de polifenóis totais e antocianinas e elevada ação antioxidante. A Análise de Componentes Principais aplicada aos resultados do perfil fenólico dos vinhos propiciou a diferenciação entre as cultivares e a discriminação do Cabernet Sauvignon de menor preço. Os vinhos desta cultivar com maior teor de flavanóis, flavonóis e ácidos fenólicos mostraram maior atividade antioxidante ($EC_{50} = 2,17$ a $3,18$), independentemente da sua origem e preço. Nos vinhos de Cabernet Sauvignon foram obtidas fortes e negativas correlações entre o teor de fenólicos totais ($R^2 = -0,99$) e antocianinas totais ($R^2 = -0,89$) e a atividade antioxidante, e nos de Syrah, a maior correlação negativa foi obtida com ácido gálico ($R^2 = -0,97$). Entretanto, mais pesquisas serão necessárias para aprofundar a real atividade antioxidante dos polifenóis presentes nos vinhos e confirmar a importância da análise individual dos integrantes do perfil fenólico. Os resultados evidenciam o potencial destas variedades, cultivadas nas condições do Vale do Submédio do São Francisco, para elaborar vinhos com elevada ação antioxidante, propriedade associadas a efeitos benéficos à saúde humana.

Palavras-chave: atividade antioxidante, perfil fenólico, cor.

ABSTRACT

Wines tropical commercial varieties of Cabernet Sauvignon and Syrah, produced by different wineries Valley Lower Basin of San Francisco and sold in two price ranges, were evaluated for their antioxidant activity and phenolic profile, by spectrophotometric and chromatographic data validated and submitted to ANOVA, Principal Components Analysis and Correlation of Pearson. Despite significant differences between and within cultivars, the wines showed high levels of total polyphenols and anthocyanins and high antioxidant activity. The Principal Component Analysis applied to the results of the phenolic profile of wines allowed the differentiation between cultivars and discrimination of lower-priced Cabernet Sauvignon. The wines of this variety with high content of flavanols, flavonols and phenolic acids showed higher antioxidant activity ($EC_{50} = 2.17$ to 3.18), irrespective of their origin and price. In wines of Cabernet Sauvignon were obtained and strong negative correlations between the total phenolic content ($R^2 = -0.99$) and anthocyanins ($R^2 = -0.89$) and antioxidant activity, and Syrah, the largest negative correlation was obtained with gallic acid ($R^2 = -0.97$). However, more research is needed to deepen the real antioxidant activity of the polyphenols present in wines and confirm the importance of analyzing individual members of the phenolic profile. The results show the potential of these varieties, grown under the conditions of the Valley of the Lower Basin of San Francisco, to produce wines with high antioxidant activity, and property associated with beneficial effects on human health.

Keywords: antioxidant activity, phenolic profile, color.

INTRODUÇÃO

Os compostos fenólicos desempenham importante papel na enologia, principalmente, sobre as características sensoriais dos vinhos: cor, estabilidade da cor, amargor e adstringência¹. Ademais, apresentam propriedade antioxidante capaz de reduzir o risco de doenças cardiovasculares, inflamatórias, carcinogênicas, virais e bacterianas²⁻⁶.

Convém ressaltar que a composição fenólica dos vinhos tintos é qualitativa e quantitativamente influenciada pelas características genéticas da cultivar, condições de cultivo, protocolos de vinificação e envelhecimento, razão pela qual nem todos os fenólicos exibem a mesma atividade biológica. Granato et al.⁷ enfatizaram que a eficácia dos antioxidantes é dependente da energia necessária para propiciar dissociações entre o oxigênio e o hidrogênio fenólico, do pH, do potencial de redução, da solubilidade, da estrutura estereoquímica e da localização do radical antioxidante. Além do mais, conforme este autor, vinhos com elevada atividade antioxidante encontram-se associados a um maior preço.

Resultados controversos, como os obtidos por Baroni et al.⁸ - ausência de correlação significante entre o teor de fenólicos totais e atividade antioxidante mensurada *in vivo* e *in vitro*, constitui um exemplo isolado das dificuldades existentes para predizer a atividade antioxidante destes compostos contidos nos vinhos.

Diante da impossibilidade de utilizar a quantificação dos fenólicos totais, como ferramenta única, para avaliar sua influência sobre as propriedades funcionais do vinho tinto, pesquisas recentes tem enfatizado a importância individual dos integrantes das diversas classes de fenólicos (antocianinas; flavan-3-ol; flavonóis; ácidos fenólicos e estilbenos), correlacionando-os com a atividade antioxidante do vinho^{7,9-12}.

Entrementes, não obstante o incremento da participação dos vinhos brasileiros no mercado externo, a literatura disponível sobre a composição, perfil fenólico e atividade

antioxidante dos vinhos tropicais elaborados no Vale do Submédio São Francisco (VSMSF), além de escassa, em sua maioria, não estabelece correlações entre estes parâmetros¹³⁻¹⁶.

A importância atual deste polo vitivinícola tropical, segundo maior produtor de vinhos finos no Brasil, exige a realização de pesquisas, com o objetivo de estabelecer as interrelações entre o perfil fenólico de seus vinhos e atividade antioxidante com vista a determinar seus efeitos benéficos à saúde.

MATERIAS E MÉTODOS

Amostras de vinho

Em lojas especializadas da cidade do Recife, foram adquiridos vinhos varietais elaborados a partir das cv. Syrah e Cabernet Sauvignon, cultivadas em vinhedos comerciais do Vale do Submédio do São Francisco (VSMSF), conforme tabela 1. Situado no semiárido brasileiro (8° e 9° S), este Vale se destaca pelo solo de aluvião de baixa fertilidade, irrigação controlada e binômio luz/calor (insolação superior a 3.000 horas/ano), indispensável à síntese de fenólicos¹⁷.

Inserir Tabela 1

Determinações espectrofotométricas – Varian® UV-Vis

Os polifenóis totais foram avaliados pelo método Folin-Ciocalteu a 725nm, após diluição das amostras a 0,1% e estabilização com carbonato de sódio. Este método fundamenta-se na redução do complexo de fosfato de tungstênio-fosfato de molibêmio pelos fenólicos, resultando em composto de coloração azul. Os resultados foram expressos, em mg. L⁻¹ de equivalente de ácido gálico (EAG) com base na curva analítica^{18, 19}.

As antocianinas totais, quantificadas pelo método de pH diferencial, mediante transformação da estrutura cromófora das antocianinas em meio ácido, conforme Giovanelli e Buratti¹⁸.

As características cromáticas foram determinadas nas absorbâncias de 420, 520 e 620nm. A intensidade da cor (IC) foi obtida por meio do somatório das absorbâncias e a tonalidade (T) expressa pela razão entre as absorbâncias a 420 e 520nm²⁰⁻²⁴.

A atividade antioxidante foi mensurada pelo método DPPH[·] (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), conforme metodologia descrita por Nixdorf et al²⁵. De cada uma das soluções das amostras diluídas dos vinhos, foi transferido 0,1mL para tubos de ensaio contendo 2,9 mL da solução metanólica (60µM) de DPPH[·], de modo a atingir concentrações finais de 0 a 60 µg.mL⁻¹. A absorbância foi mensurada a 517 nm, continuamente, durante 60 minutos. Os resultados foram expressos pelo EC₅₀, que representa a concentração da amostra (em µg.mL⁻¹) necessária para obter metade da atividade sequestrante máxima.

Análises Cromatográficas - Ultimate 3000 Dionex®

A determinação do perfil fenólico foi efetuada em cromatógrafo a líquido de alta eficiência (CLAE), com coluna analítica *Acclaim® 120 Dionex C-18* (250mm x 4,6mm, 5 µm), fluxo da fase móvel de 0,7mL.min⁻¹, temperatura do forno de 36°C, volume de injeção de 20µL. A fase móvel foi preparada com ácido *orto*-fosfórico, 0,5% em água ultra-pura (Milli-Q, Millipore®) e metanol grau CLAE, sendo o solvente A formado por 10% de metanol e 90% da solução de ácido *orto*-fosfórico e o solvente B por 90% de metanol e 10% da solução de ácido *orto*-fosfórico. Com gradiente de solventes: 0 -25min de 100-15% solvente A; 25 - 50min de 15-5% solvente A e 50 - 52min de 5-100% solvente A. As amostras foram diluídas a 10% com metanol grau CLAE e filtradas a 0,45µm²⁶. Para identificação e quantificação foram utilizados os seguintes comprimentos de onda: 220nm – ácido gálico, catequina, epicatequina, ácido vanílico, 260nm – rutina e ácido elágico, 306nm – ácido siríngico, ácido ferúlico, ácido p-cumárico e resveratrol (*cis*- e *trans*- isômeros), 368nm – miricetina, queracetina e caempferol. Todos os compostos acima mencionados foram identificados mediante comparação com os tempos de retenção de padrões puros

(Sigma-Aldrich®) e quantificados na curva analítica com padronização externa, em método validado.

Análises Estatísticas

Todos os ensaios analíticos foram efetuados em triplicatas e os resultados, expressos em valores médios, submetidos à ANOVA e ao teste de Duncan. A Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicada para discriminar a influência do perfil fenólico nas amostras, e Correlação de Pearson e Regressão Linear para investigar possíveis correlações entre perfil fenólico e a atividade antioxidante. As análises estatísticas foram performadas utilizando a versão 7.0 do *software Statistic®*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Polifenóis totais

Os vinhos analisados, não obstante diferenças apresentadas inter e intra cultivares, apresentaram elevados conteúdos de polifenóis totais (2.723,23 a 5.285,49 mg EAGL⁻¹), independentemente da cultivar (Tabela 2). Estes valores detectados em vinhos de Syrah e Cabernet Sauvignon e Syrah são semelhantes aos achados por Lucena et al.²⁷ – 3.200 a 5.900 mg EAGL⁻¹ - em vinhos comerciais desta Região, entretanto, superiores aos referidos por Granato et al⁹. para vinhos tintos brasileiros - 1041,63 a 1958,78 mg.L⁻¹ e aos dos vinhos da Turquia - 1836 a 3466 mg.L⁻¹ - conforme Porgali et al¹⁰.

Inserir Tabela 2

As variações acima explicitadas ilustram as habituais diferenças entre o conteúdo de fenólicos totais em vinhos tintos, inclusive naqueles elaborados com uvas de uma mesma cultivar, que podem ser decorrentes das dificuldades para controlar os diversos fatores envolvidos: características genéticas das uvas, localização da vinícola, condições edafoclimáticas, processo de vinificação, envelhecimento e ainda do método analítico

utilizado. Ademais, tem sido observadas entre os vinhos, diferenças em função do valor de comercialização⁷ a exemplo da registrada nesta pesquisa para os vinhos de preço mais elevado das vinícolas 1 e 3 que apresentaram maior teor de fenólicos.

Antocianinas monoméricas e características cromáticas

Uma análise dos resultados da tabela 2 demonstra que o elevado conteúdo de fenólicos totais apresentado por algumas amostras, nem sempre foi correspondido por um aumento do teor de antocianinas, cuja concentração, na sua maioria, supera os valores reportados por alguns autores^{9,11,25}. Maiores conteúdos de outras classes de flavonoides e de não flavonoides devem ser responsáveis pelo aumento dos fenólicos totais²⁷.

Os teores de antocianinas monoméricas, pigmentos responsáveis pela cor das uvas e vinhos e por seus efeitos benéficos à saúde²⁹ concordam com os relatados por Lima et al.¹³ para vinhos tintos experimentais elaborados no VSMSF. Entretanto são superiores, aos achados de Granato et al.⁹ e Nixdorf et al.²⁵ em vinhos brasileiros - 67,0 a 101,8 mg.L⁻¹ e 5,28 a 212,78 mg.L⁻¹, respectivamente.

As variações apresentadas nesta e em pesquisas de outros autores encontram-se condicionadas à cultivar, condições de cultivo e principalmente ao processo de extração utilizado na vinificação: tempo de maceração, temperatura, intensidade da pressão, levedura, dose de anidrido sulfuroso e envelhecimento^{30,31}. A considerável redução das antocianinas, observada por Lima et al.¹³, Monagas et al.³² e Berente et al.³³, durante o envelhecimento tem sido atribuída à sua degradação e oxidação, precipitação por proteínas, polissacarídeos ou taninos condensados, e à progressiva e irreversível formação de pigmentos derivados, a exemplo das piranoantocianinas³⁴⁻³⁶. Desta complexa interconexão de processos físicos e químicos que envolvem estes pigmentos resulta a cor exibida pelos vinhos tintos.

Os resultados referentes à caracterização cromática dos vinhos em estudo (Tabela 2) evidenciaram, conforme esperado, variações significativas da IC em função da cultivar, da vinícola e do preço. As amostras da vinícola 1 de preço mais elevado apresentaram maior intensidade de cor em ambas as variedades, diferindo significativamente, das demais vinícolas. Os resultados explicitados na tabela supracitada são superiores aos achados por Cliff et al.³⁷, 3,76 e 0,85, para IC e T, respectivamente, em vinhos de Cabernet Sauvignon. Verifica-se ainda que o CS1b apresentou maior percentual de vermelho, e maior equilíbrio entre os percentuais de vermelho e amarelo, juntamente com o CS2b, ou seja, uma copigmentação indicativa da evolução dos mesmos. Forte correlação linear ($R^2 = -0,93$) foi encontrada entre as antocianinas e a T para os vinhos de Cabernet Sauvignon.

Perfil fenólico

Com relação ao perfil fenólico, os resultados (Tabela 3) destacam os vinhos de Cabernet Sauvignon por apresentarem, com exceção do *trans*-resveratol, os maiores teores dos compostos individuais das classes avaliadas.

Inserir Tabela 3

Os flavan-3-óis constituem uma das maiores classes de flavonoides presentes no vinho. Diferenças, entre as cultivares, foram registradas quanto ao conteúdo dos monômeros mais comuns desta classe (+) catequina e (-) epicatequina, cujos maiores teores foram exibidos pelos vinhos de Cabernet Sauvignon (Tabela 3). Embora todos os vinhos desta cultivar tenham apresentado (+) catequina, o de menor preço, exibiu o maior teor e foi o único a conter (-) epicatequina, em níveis detectáveis. Os valores registrados para (+) catequina, nesta pesquisa foram inferiores aos achados de Gris et al.¹² e Dias et al.¹⁶, em vinhos de São Joaquim e do VSMSF, respectivamente. Das amostras de Syrah, apenas a SY1a apresentou (-) epicatequina, nas demais, ambos os monômeros encontravam-se

abaixo do nível de detecção do método. Estes compostos, dependendo da estrutura e grau de polimerização exercem importante papel sobre as características sensoriais dos vinhos, como adstringência e amargor³⁸. Sua presença nos vinhos de menor preço de ambas as cultivares é indicativa de um gosto amargo mais pronunciado. Trabalho recente de Dias et al.¹⁶ com vinhos desse Vale, também refere variações significativas nos teores de (+) catequina para o Syrah. Ademais, pesquisa de Gris et al.¹², obteve positiva correlação entre esta classe de compostos e a atividade antioxidante *in vitro* em amostras de vinho, evidenciando, inclusive diferenças entre as cultivares e safras.

No que diz respeito aos flavonóis, as diferenças encontradas, principalmente, entre as cultivares, se contrapõem à assertiva de Downey et al.³⁹ de que vinhos de uma mesma região, comumente, não apresentam diferenças significativas desta classe de compostos. Na Tabela 3, verifica-se que não obstante a presença de miricetina e quercetina na maioria dos vinhos de Cabernet Sauvignon, o caempferol foi quantificado apenas no CS2b, diferindo das amostras de Syrah, nas quais não foram identificados caempferol, tampouco miricetina. Nesta pesquisa os resultados de quercetina e miricetina, das amostras CS2b e CS1a, respectivamente, foram superiores aos achados por: Baroni et al.⁸ (6,8 mg.L⁻¹ e 9,1 mg.L⁻¹) Porgali et al.¹⁰ (4,65 - 0,60 mg.L⁻¹) em vinhos argentinos e turcos, respectivamente; e aos 4,0, 2,4 e 5,9 mg.L⁻¹ de quercetina detectado por Rocha et al.¹⁵, Dias et al.¹⁶ e Lucena et al.²⁷, respectivamente, em vinhos tropicais comerciais elaborados no VSMSF. Com relação aos vinhos brasileiros de clima temperado, apenas a miricetina de vinhos da cv. Cabernet Sauvignon (18,02 mg.L⁻¹ e 28,51 mg.L⁻¹) apresentou teores superiores aos deste estudo⁹.

Nestes vinhos também foi encontrado um considerável teor médio dos estilbenos (*trans-* e *cis*-resveratrol). A predominância do *trans* (Tabela 3), na forma livre, nos vinhos de ambas as cultivares desta pesquisa acorda com os resultados apresentados por Gris et al.¹²

e Vitrac et al.⁴⁰, em pesquisa sobre estilbenos em vinho tintos do Sudeste brasileiro, entretanto, discorda de Lucena et al.²⁷, que em vinhos comerciais do VSMSF encontraram níveis médios do isômero *cis* ($2,66 \text{ mg.L}^{-1}$) cerca de cinco vezes superior ao *trans* – resveratrol ($0,45\text{mg.L}^{-1}$) e de Gallego et al.¹¹, em vinhos da Espanha. Conforme Goldberg et al.⁴¹, as estruturas livres (*trans*- e *cis*-resveratrol) podem ser originadas pela hidrólise enzimática dos glicosídeos de resveratrol e que os *cis*- isômero também podem ser produzido durante a fermentação, por enzimas de leveduras ou nas uvas *viniferas* quando atacadas por fungos e/ou submetidas a intensa radiação UV.

O maior teor de *trans*-resveratrol ($4,5 \mu\text{L.mL}^{-1}$), detectado nos vinhos de preço mais elevado da cv. Syrah, encontra-se dentro dos valores reportados por Gris et al.¹² e Vitrac et al.⁴⁰ Esta similaridade permite, para os vinhos tropicais do VSMSF, a discussão destes últimos autores quanto à aceitação da hipótese de que a produção incomum e elevada de estilbenos é devida às condições geográficas e climáticas, além de outros fatores de *stress* e ratifica a importância destes vinhos como fonte de estilbenos dietéticos. Diferentes valores, também foram encontrados para o seu isômero *cis*-, dos quais o mais elevado foi detectado em vinhos de Cabernet Sauvignon de maior faixa de preço.

A relevância da atividade biológica destes compostos, principalmente, do isômero *trans*-, tem sido comprovado por diversos autores^{12,42,43}. Estas constatações dão suporte a Queiroz et al.⁴⁴, ao sugerirem que vinhos com elevados níveis de resveratrol podem ser considerados "funcionais" pelos comprovados benefícios deste estilbeno sobre a saúde humana.

No que concerne à quantificação destes compostos nos vinhos, convém ressaltar, que dificilmente, são encontradas similaridades entre as cultivares, face à complexidade dos

fatores envolvidos na vinificação: altas temperaturas de fermentação, aplicação de agentes clarificantes e estabilizantes e diferentes métodos de envelhecimento^{21,45,46}.

Dos ácidos fenólicos analisados, destaca-se o gálico, presente em todos os vinhos em teores que variaram de 2,03 mg.L⁻¹ a 130,92 mg.L⁻¹ para CS1b e SY3b, respectivamente. Este ácido, conforme Paixão et al.⁴⁷, é formado a partir da hidrólise de ésteres de flavonóides. Com relação aos demais ácidos, Granato et al.⁷ encontraram em vinhos brasileiros de Syrah 6,97 mg.L⁻¹, 1,14 mg.L⁻¹, 52,94 mg.L⁻¹ e nos de Cabernet Sauvignon 8,02 mg.L⁻¹, 0,84 mg.L⁻¹. e 37,92 mg.L⁻¹, de *p*-cumárico, ferúlico e gálico, respectivamente. Estes dois primeiros, com exceção do ferúlico no SY1b, assim como o siríngico, não foram detectados nos demais vinhos de Syrah, tendência já observada na quantificação dos flavan-3-ois e flavonóis. Destes ácidos Qu et al.⁴⁸ verificaram que o vanílico e *p*-cumárico assim como a quercetina pouco contribuíram para a atividade antioxidante dos vinhos.

Neste contexto a influência da composição do perfil fenólico na discriminação das amostras de vinhos foi acessada pela Análise de Componentes Principais (Figura 1a). As duas primeiras componentes principais explicam 74,62% da variância total dos dados. Deste total, 50,81% foi explicada pela primeira componente principal (CP1), positivamente dominada pelos ácidos (ferúlico, *p*-cumárico e ácido siríngico); pelos flavan-3-ois (+) catequina e (-) epicatequina e pelo flavonol (miricetina), enquanto a segunda componente (CP2) foi positivamente caracterizada pelo ácido gálico e negativamente pela quercetina. Na figura 1a, observa-se que a PC2 propiciou a separação das amostras de vinhos, em função da cultivar, em dois grupos distintos, no lado esquerdo: no quadrante superior (positivo), foram localizados todos os vinhos de Syrah e no inferior negativo, os de Cabernet Sauvignon, com excessão do CS1a, de menor preço, deslocado para o lado direito no quadrante superior positivo, provavelmente devido ao seu elevado teor de ácidos fenólicos, de flavan-3-ois e da

miricetina. Este resultado sugere uma associação entre preço e características dos vinhos, que, no entanto, precisa ser aprofundada.

Inserir Figura 1

Atividade antioxidante

Todos os vinhos estudados nesta pesquisa exibiram potente ação antioxidante avaliada pelo DPPH* sequestrante de radicais livres. Os resultados foram expressos como EC₅₀ - quantidade de amostra necessária para inibir em 50% a oxidação do radical DPPH*, deste modo quanto menor for o EC₅₀, a exemplo do exibido pela CS1b, maior será o potencial antioxidante do vinho. Em vinhos da Sérvia, Itália e Espanha, Atanackovic et al.⁴⁹, Cimino et al.⁵⁰ e Lopez-Vélez et al.⁵¹, respectivamente, constataram maior atividade antioxidante (< CS₅₀), nos vinhos com maior conteúdo de polifenóis totais dada a sua capacidade de atuar como doador de hidrogênio.

A figura 2 ilustra a superioridade dos vinhos de Cabernet Sauvignon, com um EC₅₀ médio = 2,75µg/ml, independentemente da vinícola e preço, portanto maior ação antioxidante do que a determinada por Lucena et al.²⁷, em extratos das frações de vinhos do VSMSF elaborados a partir destas cultivares. A superioridade da ação antioxidante dos vinhos desta cv. também foi destacada por Baroni et al.⁸ em ensaios *in vivo* e *in vitro*. Os resultados sobre a atividade antioxidante dos vinhos de Cabernet Sauvignon corroboram Granato et al.⁹ quanto a associação entre vinhos com elevada atividade antioxidante e maior preço, tendência que no entanto, não foi observada nos vinhos de Syrah.

Inserir Figura 2

Diversos autores^{10, 11,12} descreveram significativas e positivas correlações entre os teores de fenólicos totais de vinhos e sua atividade antioxidante avaliada pelo radical DPPH*, cujos resultados foram expressos sob distintas formas - % de inibição; mM de

Trolox; mM de Teac. Em estudos prévios, Granato et al.⁷, observaram que tanto os fenólicos totais como os flavonoides, especialmente os flavonoides não antociânicos, foram os principais responsáveis pela atividade antioxidante (*in vitro*) pelo DPPH e ORAC. Ademais, forte e positiva correlação entre estes parâmetros ($R^2 = 0,7252$) foi obtida por Lucena et al.²⁷, em fração de vinhos do VSMSF. Em contraposição, a atividade antioxidante dos vinhos de Cabernet Sauvignon, expressa como EC₅₀, resultou em forte correlação negativa ($R^2 = -0,98$). O teste de correlação foi performado e o coeficiente de correlação linear (R^2) encontra-se na figura 3.

Inserir Figura 3

A correlação positiva ($R^2 = 0,71$), obtida para os vinhos de Syrah corroboram Garcia-Falcon, et al.⁵² ao referirem que nem todos os compostos fenólicos exibem a mesma atividade antioxidante e Rice-Evans et al.⁵³, ao sugerirem que a ação antioxidante dos vinhos encontrava-se mais relacionada ao tipo de fenólico presente do que ao conteúdo global de fenólicos. Correlações significativas entre fenólicos totais de vinhos e atividade antioxidante, também, não foram observadas por Baroni et al.⁸, em ensaios *in vitro e in vivo*.

No que concerne a investigação de possíveis correlações entre cada fenólico individualmente avaliado no perfil fenólico e a capacidade antioxidante (EC₅₀) foram obtidas diversas correlações negativas com: *trans*-resveratrol ($R^2 = -0,61$) e *cis*-resveratrol ($R^2 = -0,55$) nos vinhos de Cabernet Sauvignon e com o ácido gálico ($R^2 = -0,97$), nos de Syrah (Figura 4).

Inserir Figura 4

Estes resultados ratificam Porgali et al.¹⁰ ao comprovarem o predominante papel dos polifenóis na ação antioxidante dos vinhos e que nem todo os fenólicos apresentam a mesma

habilidade de doar elétrons. Embora, Yoo et al.⁴⁶ considerem o perfil fenólico do vinho insuficiente para comprovar sua funcionalidade como antioxidante, os resultados deste estudo mostram que o ácido gálico, *trans*-resveratrol e *cis*-resveratrol apresentaram correlações com o EC₅₀. De acordo com Gris et al.¹², o consumo de vinho resulta em significantes correlações entre o aumento da capacidade antioxidante dos marcadores e redução do nível de lipídios, e que o consumo de estilbenos e tirosol suportam a importante atividade biológica destes compostos.

CONCLUSÕES

Os resultados evidenciaram a influência da cultivar, do protocolo de vinificação e do preço sobre o conteúdo de fenólicos totais, antocianinas, perfil fenólico e atividade antioxidante. O perfil fenólico permitiu a diferenciação das amostras em função da cultivar e preço. Elevadas e negativas correlações entre concentrações de polifenóis totais, antocianinas e *trans*-resveratrol e *cis*-resveratrol e atividade antioxidantes (EC₅₀) foram observadas nos vinhos de Cabernet Sauvignon, e entre o ácido gálico, nos vinhos de Syrah. Mais pesquisas, entretanto, são necessárias para comprovar a atividade antioxidante dos vinhos do Vale do Submédio São Francisco tendo em vista seus potenciais benefícios à saúde humana.

REFERÊNCIAS

1. Santos-Buelga, C.; Freitas, V. In Influence of phenolics on wine organoleptic properties in Wine Chemistry and Biochemistry; Moreno Arribas, M.V.; Polo, M.C. Springer Science, 2009, chap 9.
2. Boots, A.W.; Guido, R.M.M.; Haenen, A.B. Eur. J. Pharm. **2008**, 585, 325-337.
3. Terra, N.N.; Freitas, R.J.S.; Cichoski, A.J. Ciênc. Tecnol. Aliment. **2007**, 27, 756-760.

4. Juan, M.E.; Alfaras,I.; Planas, J.M. Pharmacological Research. **2012**, 65, 584– 591.
5. Kwon, H.J.; Kim, H.H.; Ryu, Y.B.; Kim, J.H.; Jeong, H.J.; Lee, S.W.; Chang, J.S.; Cho, K.O.; Rho, M.C.; Park, S.J.; Lee, W.S. Bioorg. Med. Chem. **2010**, 18, 7668– 7674.
6. Radovanović, A.N.; Jovančićević, B.S.; Radovanović, B.; Krstev, T.M.; Zvezdanović, J.B. J Sci Food Agric. **2012**, 92, 2154–2161.
7. Granato, D.; Katayama, F.C.U.; Castro, I.A. Food Chemistry. **2011**, 129, 366–373.
8. Baroni, M.V.; Naranjo, D.P.N.; Garcia-Ferreyra, C.; Otaiza, S.;Wunderlin, D.A. LWT – Food Science and Technology. **2012**, 47, 1-7.
9. Granato, D.; Katayama, F.C.U.; Castro, I.A. *J Sci Food Agric.* **2012**, 92, 526–533.
10. Porgalı, E.; Büyüktuncel, E. Food Research International. **2012**, 45, 145–154.
11. Gallego, M.A.G.; García- Carpintero, E.; Sanchez-Palomo, E.; Viñas, M.A.G.; Hermosín-Gutierrez, I. Food Research International. **2012**, 48, 7-15.
12. Gris, E.F.; Mattivi, F.; Ferreira, E.A.; Vrhovsek, U.; Wilhelm Filho, D.; Pedrosa, R.C.; Bordignon-Luiz, M. J Agric Food Chem. **2011**, 59, 7954–7961.
13. Lima, L.L.A. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2010.
14. Silveira, K.C. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2012.
15. Rocha, H. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2008.
16. Dias, F.S.; Silva, M.F.; David, J.M. Food Anal. Methods (2012), doi: 10.1007/s12161-012-9507-2.
17. Tonietto, J. ; Teixeira, A. H. C. Abstracts, Joint International Conference on Viticultural, South África, 2004.
18. Giovanelli, G.; Buratti, S. Food Chemistry. **2009**, 112, 903-908.
19. Mira, N.V.M.; Barros, R.M.C.; Schiocchet, M.A.; Noldin, J.A.; Lanfer-Marquez, U.M. Ciência e Tecnologia dos Alimentos. **2008**, 28, 994-1002.

20. Caillé, S.; Samson, A.; Wirth, J.; Diéval, J.-B. ; Vidal, S.; Cheynier, V. *Analytica Chimica Acta* (2009), doi: 10.1016/j.aca.2009.11.049.
21. Castillo-Sánchez, J.J.; Mejuto, J.C.; Garrido, J.; García-Falcón, S. *Food Chemistry*. **2006**, 97, 130-136.
22. Harbertson, J.; Spayd, S. *American Journal of Enological and Viticulture*. **2006**, 57, 280-288.
23. Walker, T.; Morris, J.; Threlfall, R.; Main, G. *Journal of Food Quality*. **2004**, 27, 483-496.
24. Glories, Y. *Connaissance de la vigne et du vin*. **1984**, 18, 253-271.
25. Nixdorf, S.L.; Hermosín-Gutiérrez, I. *Analytica Chimica Acta*. **2010**, 659, 208–215.
26. Rastija, V.; Srecnik, G., Šaric, M.-M. *Food Chemistry*. **2009**, 115, 54–60.
27. Lucena, A.P.S.; Nascimento, R.J.B.; Maciel, J.A.C.; Tavares, J.X.; Barbosa-Filho, J.M.; Oliveira, E.J. *J Food Comp and Anal*. **2010**, 23, 30–36.
28. Fanzone, M.; Peña-Neira, A.; Gil, M.; Jofré, V.; Assof, M.; Zamora, F. *Food Research International*. **2012**, 45, 402–414.
29. Xia, E.Q.; Deng, G.F.; Guo, Y.J.; Li, H.B. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, 11, 622-646;
30. Giacosa, S.; Torchio, F.; Segade, S.R.; Gaiotti, F.; Tomasi, D.; Lovat, L.; Vincenzi, S.; Rolle, L. *International Journal of Food Science and Technology*. (2012), doi:10.1111/ijfs.12032.
31. González-Álvarez, M.; Noguerol-Pato, R.; González-Barreiro, C.; Cancho-Grande, B.; Simal-Gándara, J. *Food Anal. Methods*. **2013**, 6, 289–300.
32. Monagas, M.; Martín-Álvarez, P.J.; Goméz-Cordovés, C.; Bartolomé, B. *International Journal of Food Science and Technology*. **2006**, 41, 892-899.
33. Berente, B.; García, D.C.; Reichenbächer, M.; Danzer, K. *Journal of Chromatography A*. 2000, 871, 95-103.
34. Lachman, J.L.; Šulc, M.; Faitová, K.; Pivec, V. *International Journal of Wine Research*. **2009**, 1, 101–121.
35. Jiang, B.; Zhang, Z.W. *Molecules*. **2012**, 17, 8804-8821.
36. He, F.; Liang, N.; Mu, L.; Pan, Q.H.; Wang, J.; Reeves, M.J.; Duan, C.Q. *Molecules*. **2012**, 17, 1483-1519.
37. Cliff, M.A.; King, M.C.; Schlosser, J. *Food Res Intern*. **2007**, 40, 92–100.

38. Chira, K.; Pacella, N.; Jourdes, M.; Teissedre, P. *Food Chemistry*. **2011**, 126, 1971–1977.
39. Downey, M.O.; Dokoozlian, N.K.; Krstic, M.P. *American Journal of Enology and Viticulture*. **2006**, 57, 257-268.
40. Vitrac,X.; Bornet, A.; Vanderlinde, R.; Valls, J.; Richard, T.; Delaunay, J.C.; Merillon, J.M.; Teissédre, P.L. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. **2005**, 53, 5664-5669.,
41. Goldberg, D.M.; Karumanchiri, A.; Yan, J.; Diamandis, E.P.; Soleas, G.J.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **1995**, 43,1245-1250.
42. Kostadinovic, S.; Wilkens, A.; Stefova, M.; Ivanova, V.; Vojnoski, B.; Mirhosseini, H.; Winterhalter, P. *Food Chemistry*. **2012**, 135, 3003-3009.
43. Nisco, M.D.; Manfra, M.; Bolognese, A.; Sofo, A.; Scopa, A.; Tenore, G.C.; Pagano, F.; Milite, C.; Russo, M.T. *Food Chemistry*. (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.123>.
44. Queiroz, A.N.; Gomes, B.A.Q.; Morais, W.N., J.; Borges, R.S.A. *Eur J. Med. Chem.* **2009**, 44, 1644-1649.
45. Gil-Muños, R.; Moreno-Perez, A.; Vila-López, R.; Fernández-Fernández, J.I.; Martínez-Cutillas, A.; Gómez-Plaza, E. *Eur Food Technol.* **2009**, 228, 777-788.
46. Yoo, Y.J.; Prenzler, P.D.; Saliba, A.J.; Ryan, D. *J Food Science*. **2011**, 76, 1355-1364.
47. Paixão, N.; Perestrelo, R.; Marques, J.C.; Câmara, J.S. *Food Chemistry*. **2007**, 105, 204–214.
48. Qu, J.G.; Zhang, W.; Hu, Q.L.; Jin, M.F. *Chinese Journal of Biotechnology*. **2006**, 22, 984-989.
49. Atanackovic, M.; Petrovic, A.; Jovic, S.; Gojkovic – Bukarica, L.; Bursac, M.; Cvejic, J. *Food Chemistry*. **2012**, 131, 513-518.
50. Cimino, F.; Sulfaro, V.; Trombetta, D.; Saija, A.; Tomaino, A. *Food Chemistry*. **2006**, 103, 75-81.
51. López-Vélez, M.; Martínez-Martínez, F.; Del Valle-Ribes, C.. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2003, 43, 233-244.

52. García-Falcón, Pérez-Lamela, M.S.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J. *Food Chemistry*. 2007, 105, 248-259.
53. Rice-Evans, C.; Miller, N.; Paganga, G. *Trends and Plants Science*. **1997**, 2, 152-159.

TABELAS

Tabela 1. Características das amostras de vinho tinto.

Código das amostras	Cultivar	Origem/preço
CS1a	Cabernet Sauvignon	Vinícola 1/ Faixa de preço: 10 a 20 reais
CS1b		Vinícola 1/ Faixa de preço: 40 a 50 reais
CS2b		Vinícola 2/ Faixa de preço: 40 a 50 reais
SY1a	Syrah	Vinícola 1/ Faixa de preço: 10 a 20 reais
SY1b		Vinícola 1/ Faixa de preço: 40 a 50 reais
SY3b		Vinícola 3/ Faixa de preço: 40 a 50 reais

Tabela 2. Polifenóis totais, antocianinas totais e caracterização cromática de vinhos tintos comerciais elaborados no Vale do Submédio São Francisco.

Amostras	PT ^a (mg.L ⁻¹)	ANTT ^b (mg.L ⁻¹)	Características Cromáticas				
			IC ^c	T ^d	%am ^e	%vm ^f	%az ^g
CS1a	2948,82 ^d ±34,97	222,84 ^c ±8,22	6,70 ^e ±0,01	1,01 ^a ±0,02	44,92	44,70	10,37
CS1b	5285,49 ^a ±44,74	323,33 ^a ±5,83	12,45 ^b ±0,01	0,82 ^c ±0,00	39,37	48,13	12,50
CS2b	2865,23 ^{d,e} ±75,23	178,90 ^d ±7,22	10,18 ^c ±0,00	1,01 ^a ±0,01	43,36	42,76	14,14
SY1a	2723,76 ^{d,e} ±44,74	251,93 ^b ±7,43	6,73 ^c ±0,01	0,88 ^b ±0,00	41,17	46,73	12,08
SY1b	4461,03 ^b ±39,83	224,48 ^c ±8,84	13,73 ^a ±0,00	0,87 ^b ±0,01	40,91	47,09	11,99
SY3b	4344,17 ^c ±22,91	169,67 ^e ±2,77	8,46 ^d ±0,01	0,87 ^b ±0,00	43,84	45,70	10,45

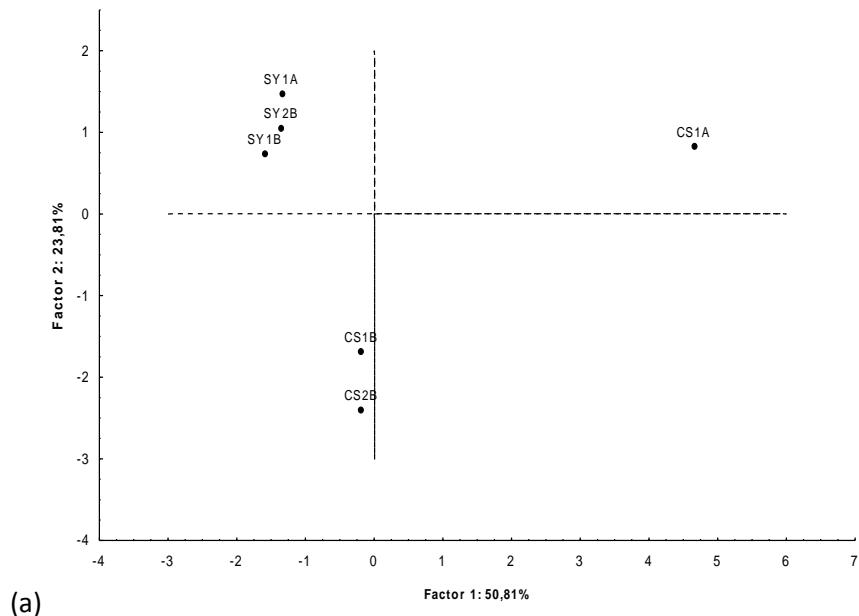
a: polifenóis totais em mg.L⁻¹ de ácido gálico; b: antocianinas totais; c:intensidade de cor; d: tonalidade; e: percentual de vermelho; f: percentual de amarelo; g: percentual de azul. Médias nas colunas seguidas de mesma letra não apresentaram diferença significativa ao nível de 5% pelo teste de Duncan's.

Tabela 3. Perfil fenólico de vinhos tintos comerciais do Vale do Submédio São Francisco obtido por HPLC.

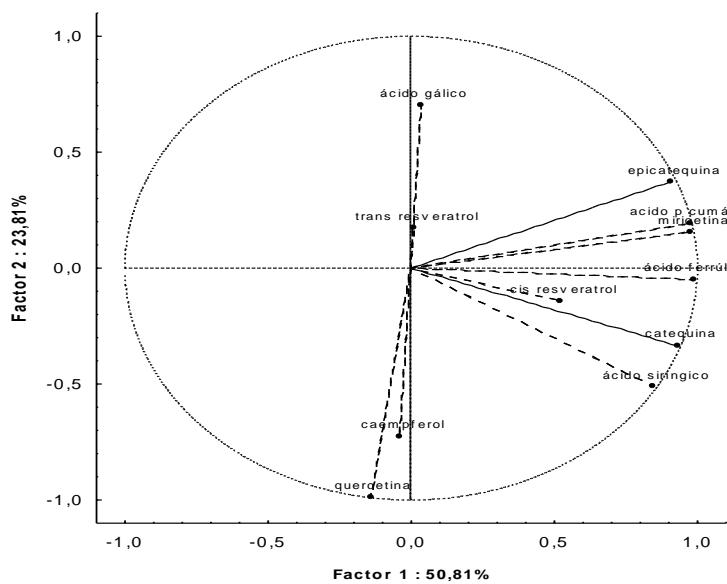
Compostos Fenólicos ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	CS1a	CS1b	CS2b	SY1a	SY1b	SY3b
Catequina	5,12	1,73	2,89	ND	ND	ND
Epicatequina	7,4	ND	ND	1,93	ND	ND
Miricetina	12,29	0	1,62	ND	ND	ND
Quercetina	ND	6,21	8,25	ND	1,6	0,58
Caempferol	ND	ND	1,79	ND	ND	ND
<i>trans</i> -resveratrol	2,67	3,72	ND	ND	4,5	3,25
<i>cis</i> -resveratrol	1,60	2,06	ND	ND	ND	1,043
Ácido gálico	125,11	2,02	101,19	15,65	9,73	130,92
Ácido ferúlico	40,7	5,78	13,01	ND	1,4	ND
Ácido p-cumárico	27,06	ND	2,26	ND	ND	ND
Ácido siríngico	23,41	16,53	14,19	ND	ND	ND

ND: não detectado. CS1a (Cabernet Sauvignon, vinícola 1, faixa de preço A); CS1b (Cabernet Sauvignon, vinícola 1, faixa de preço B); CS2b (Cabernet Sauvignon, vinícola 2, faixa de preço B); SY1a (Syrah, vinícola 1, faixa de preço A), SY1b (Syrah, vinícola 1, faixa de preço B), SY3b (Syrah, vinícola 3, faixa de preço B).

FIGURAS



(a)



(b)

Figura 1. Distribuição dos vinhos tintos comerciais elaborados no Vale do Submédio do São Francisco. Onde: CS1a (Cabernet Sauvignon, vinícola 1, faixa de preço A); CS1b (Cabernet Sauvignon, vinícola 1, faixa de preço B); CS2b (Cabernet Sauvignon, vinícola 2, faixa de preço B); SY1a (Syrah, vinícola 1, faixa de preço A), SY1b (Syrah, vinícola 1, faixa de preço B), SY3b (Syrah, vinícola 3, faixa de preço B).

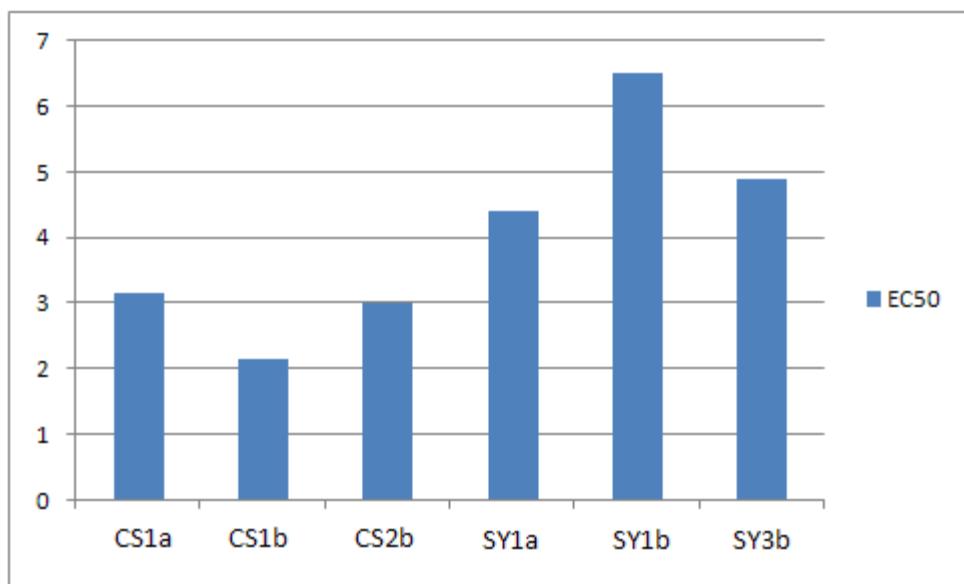


Figura 2. Atividade antioxidante de vinhos tintos comerciais produzidos no Vale do Submédio São Francisco (EC₅₀). Onde: CS1a (Cabernet Sauvignon, vinícola 1, faixa de preço A); CS1b (Cabernet Sauvignon, vinícola 1, faixa de preço B); CS2b (Cabernet Sauvignon, vinícola 2, faixa de preço B); SY1a (Syrah, vinícola 1, faixa de preço A), SY1b (Syrah, vinícola 1, faixa de preço B), SY3b (Syrah, vinícola 3, faixa de preço B).

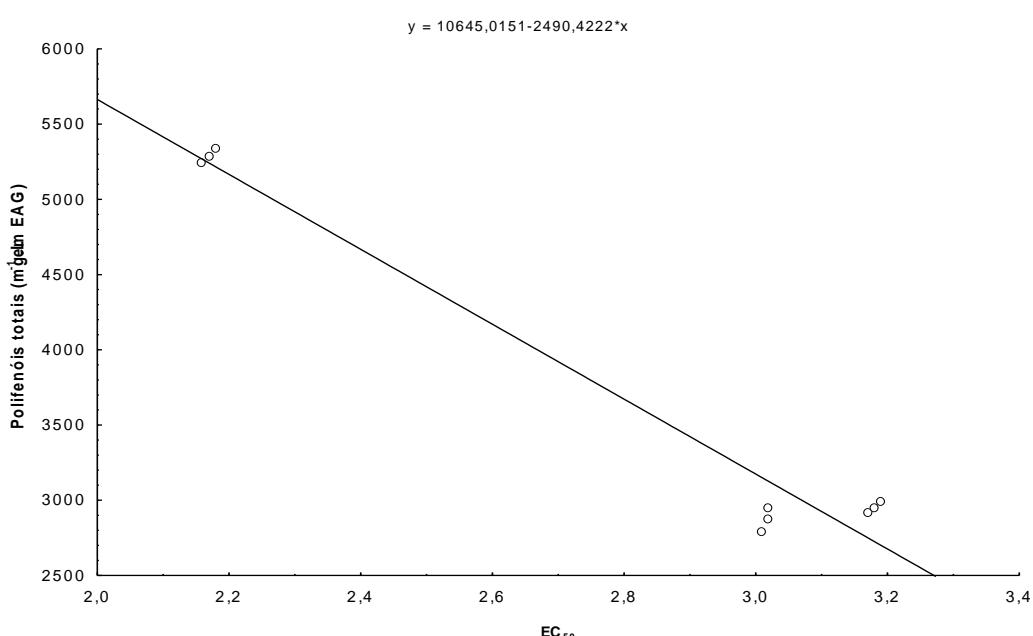
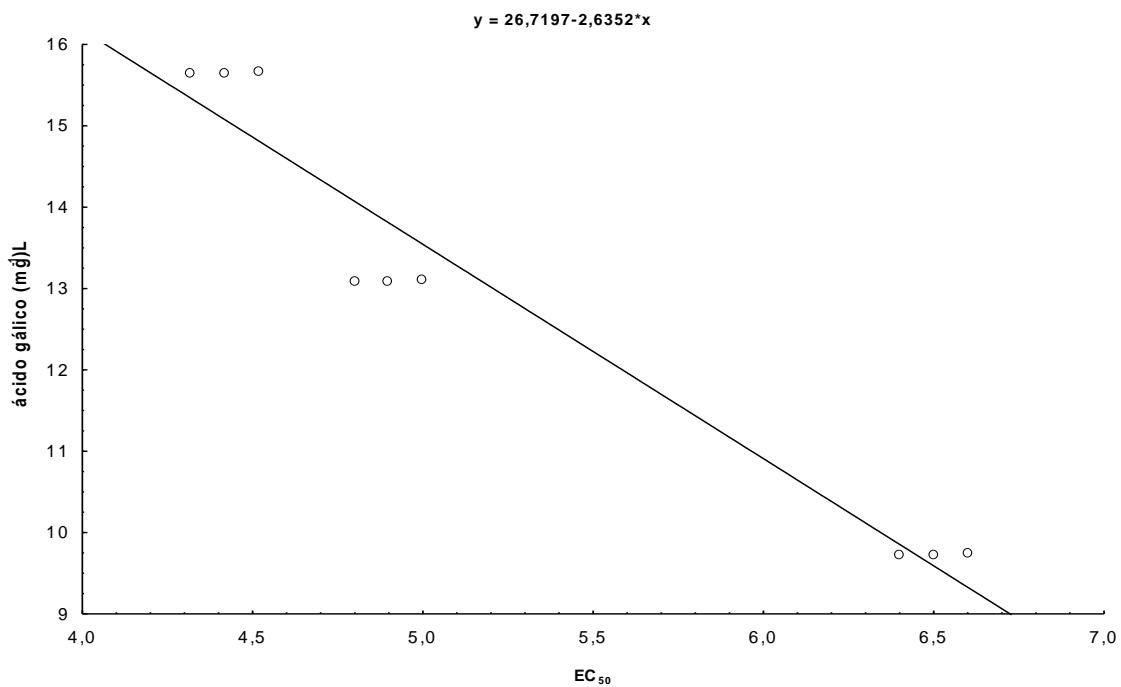
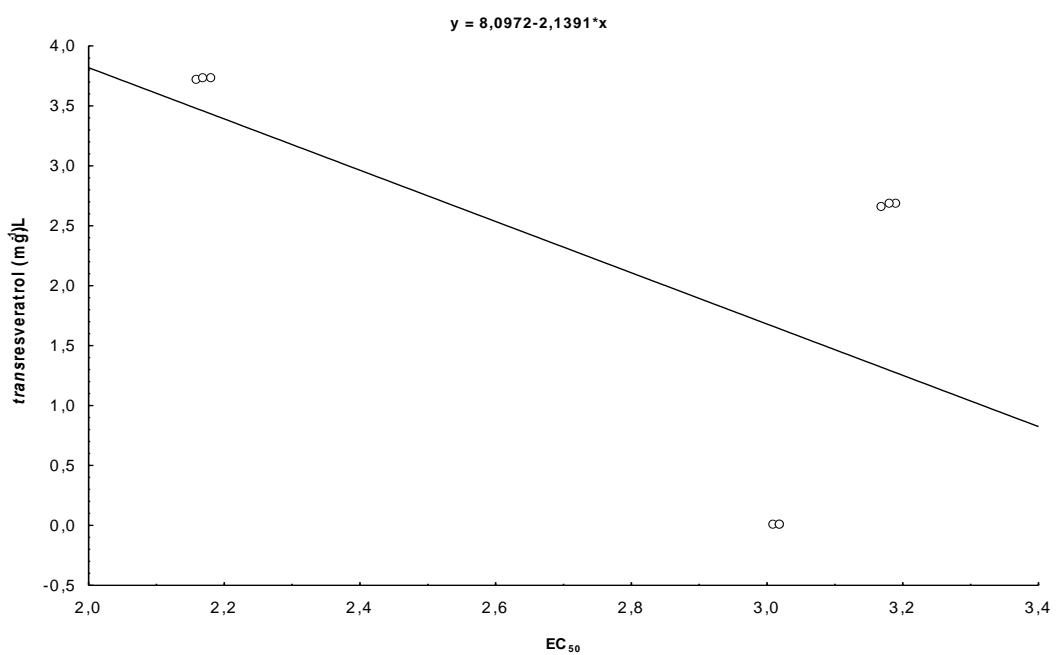


Figura 3. Gráfico de regressão linear entre a atividade oxidante (DPPH*) e conteúdo total de fenólicos (Reagente Folin-Ciocauteu) de amostras de vinhos tintos de Cabernet Sauvignon. Coeficiente de correlação linear ($R^2 = -0,98$).

(A)



(B)



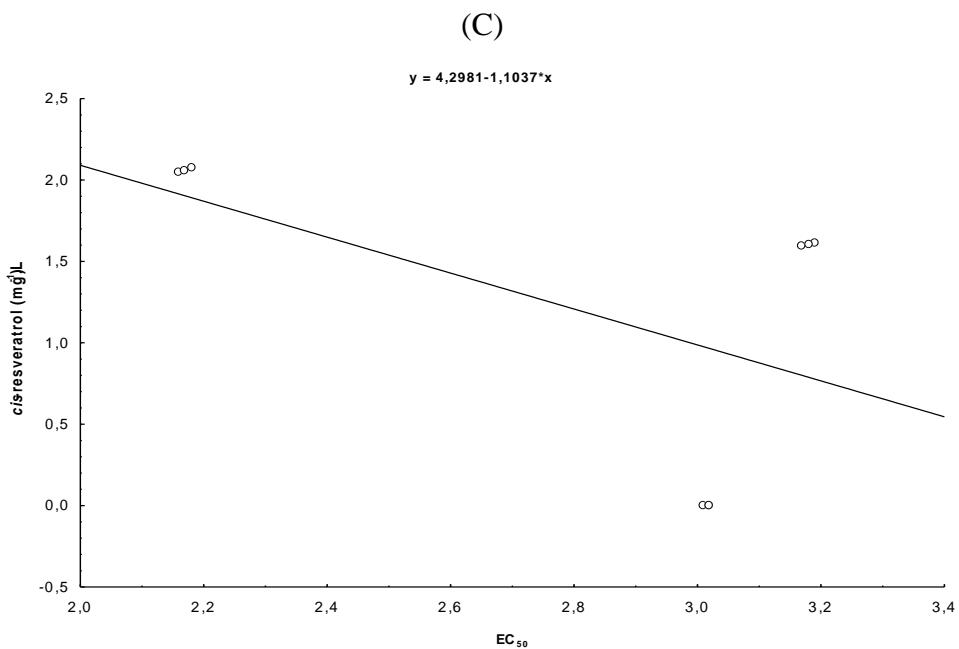


Figura 4. Gráficos de regressão linear entre a atividade oxidante (DPPH*) e (A) teor de ácido gálico em vinhos de Syrah ($R^2 = -0,97$), (B) teor de *trans*-resveratrol em vinhos de Cabernet Sauvignon ($R^2 = -0,61$) e (C) teor de *cis*-resveratrol em vinhos de Cabernet Sauvignon ($R^2 = -0,55$), obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da quantidade de estudos que identifiquem a relação entre compostos fenólicos e atividade antioxidante, pesquisas de correlação entre estas duas variáveis são de fundamental importância em vinhos tropicais. Os dados encontrados neste estudo diferem do que comumente se encontra na literatura, principalmente no tocante a relação entre atividade antioxidante e polifenóis totais.

Através da forte correlação encontrada entre antocianinas e atividade antioxidante, tanto para vinhos Cabernet Sauvignon quanto para os Syrah, e da superioridade da atividade antioxidante destes vinhos frente aos de outras regiões, percebe-se o diferencial poder antioxidante destes pigmentos nos vinhos do VSMSF.

Desta forma, é necessário que mais pesquisas com enfoque de determinação da atividade antioxidante dos compostos individuais sejam realizadas a fim de determinar individualmente esta relação.

REFERÊNCIAS

- ABE, L. T.; MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, n. 394-400, 2007.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – *Office methods of analysis*.** 15 ed. Washington, 2006.
- AZEVEDO, L. C.; REIS, M.M.; MOTTA, L.F.; ROCHA, G.O.; SILVA, .L.A.; ANDRADE, J.B. Evaluation of the Formation and Stability of Hydroxyalkylsulfonic Acids in Wines. **Journal Agriculture. Food Chemistry**, v.55, p.8670–8680, 2007.
- BERLI, F.; D'ANGELO, J.; CAVAGNARO, B.; BOTTINI, R.; WUILLOUD, R.; SILVA, M. F. Phenolic Composition in Grape (*Vitis vinifera* L. cv. Malbec) Ripened with Different Solar UV-B Radiation Levels by Capillary Zone Electrophoresis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, , v.56, n.9, p. 2892–2898, 2008.
- BELL, D.R.; GOCHENOUR, K. Direct vasoactive and vasoprotective properties of anthocyanin-rich extracts. **Journal of Applied Physiology**. v.100, p.1164–1170, 2006.
- BERTAGNOLLI, S.M.M.; ROSSATO, S.B.; SILVA, V.L.; CERVO, T.; SAUTTER, C.K.; HECKTHEUER, L.H.; PENNA, N.G. Influência da maceração carbônica e da irradiação ultravioleta nos níveis de *trans*-resveratrol em vinhos de uva *cabernet sauvignon*. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.43, n.1, 2007.
- CASTILLO-SÁNCHEZ, J.X., GARCÍA-FALCÓN, M.S., GARRIDO, J., MARTÍNEZ-CARBALLO, E., MARTINS-DIAS, L.R., MEJUTO, X.C. Phenolic compounds and colour stability of Vinhão wines: Influence of wine-making protocol and fining agents. **Food Chemistry**. v. 106, p. 18-26, 2008.
- CAILLÉ, S.; SAMSON, A.; WIRTH, J.; DIÉVALC, J.B.; VIDALC, S.; CHEYNIERA, V. Sensory characteristics changes of red Grenache wines submitted to differen oxygen exposures pre and post bottling. **Analytica Chimica Acta**. v.660, p.35–42, 2009.
- CERQUEIRA, F.; MEDEIROS, M.; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 441-449, 2007.
- CHEUNG, L. M.; CHEUNG, P. C. K.; OOI, V. E. C. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. **Food Chemistry**, London, v. 80, n. 2, p. 249- 255, 2003.
- CIMINO, F.; SULFARO, V.; TROMBETTA, D.; SAIJA, A.; TOMAINO, A. Radical-scavenging capacity of several Italian red wines. **Food Chemistry**. v.103, p.75-81, 2007.
- DE LORGERIL, M.; SALEN, P.; MARTIN, J.L.; MAMELLE, N.; MONJAUD, I.; TOUBOUL, P.; DELAYE, J. Effect of a Mediterranean diet on the rate of cardiovascular complications in patients with coronary artery disease. Insights into the protective effect of

certain nutrients. **Journal of the American College of Cardiology.** v. 28, p. 1103–1108, 1996.

DIMITRIOS, B. Sources of natural phenolic antioxidants. **Trends Food Science Technology**, v. 17, n. 9, p. 505-512, 2006.

EGERT, S.; BOESCH-SAADATMANDI, C.; WOLFFRAM, S.; RIMBACH, G.; MÜLLER, M.J. Serum lipid and blood pressure responses to quercetin vary in overweight patients by apolipoprotein E genotype. **Journal of Nutrition**, v.140, p.278–84, 2010.

FEHÉR, J.; LENGYEL, G.; LUGASI, A. The cultural history of wine - theoretical background to wine therapy **Europe Journal Internernational Medical.** v.2, n.4, p. 379–391, 2007.

FRACASSETTI, D.; LAWRENCE, N. B.; TREDOUX , A.G.J.B.; TIRELLI, A.A; NIEUWOUDT, H.H.B.; TOIT, W.J. D.U. Quantification of glutathione, catechin and caffeic acid in grape juice and wine by a novel ultra-performance liquid chromatography method. **Food Chemistry**, 2011.

GARCÍA-ALONSO, J.; ROSS, G.; VIDALGUEVARA, M.; PERIAGO, M. J. Acute intake of phenolic-rich juice improves antioxidant status in healthy subjects. **Nutrition Research.**, v. 26, n. 1, p. 330-339, 2006.

GIADA, M.L.R.; MANCINI FILHO, J. Importância dos Compostos Fenólicos da Dieta na Promoção da Saúde Humana. **UEPG Ciências Biológicas e da Saúde**, Ponta Grossa, v.12, n.4, p.7-15, 2006.

GIOVANELLI, G.; BURATTI, S. Comparison of polyphenolic composition and antioxidant activity of wild Italian blueberries and some cultivated varieties. **Food Chemistry**, v.112, p.903-908, 2009.

GLORIES, Y. La couleur des vins rouges. 2^a parte. **Connaissance de la Vigne et du Vin**, 18, 253-271, 1984.

GUERRERO, R.F.; LIAZID, A.; PALMA, M.; PUERTAS, B.; GONZÁLEZ-BARRIO, R.; GIL-IZQUIERDO, A.; GARCÍA-BARROSO, C.; CANTOS-VILLAR, E. Phenolic characterisation of red grapes autochthonous to Andalusia. **Food Chemistry**, n. 112, p. 949-955, 2009.

GUTIÉRREZ, I.H.; LORENZO, E.S.P.; ESPINOSA, A.V. Phenolic composition and magnitude of copigmentation in young and shortly aged red wines made from the cultivars Cabernet Sauvignon, Cencibel and Syrah. **Food Chemistry**, 92, 269-283, 2005.

GRESELE, P.; CERLETTIB, C.; GUGLIELMINIA, G.; PIGNATELLIC, P.; GAETANOB, G.; VIOLIC, F. Effects of resveratrol and other wine polyphenols on vascular function: an update. **Journal Nutrition and Biochemistry**, v.22, p. 201–211, 2011.

GRIS,E.; MATTIVI, F.; FERREIRA, E.A.; VRHOVSEK, U.; PEDROSA, R.C. Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of brasilian *Vitis vinifera* red wines. **Food Chemistry**. v. 126, p.213-220, 2011.

HARBERTSON, J.; SPAYD, S. Measuring phenolics in the winery. **American Journal of Enological and Viticultural**, 57, 280-288, 2006.

HOLLMAN, P. C. H. Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? **Journal of Science and Food Agricultural**, v. 81, p. 842-852, 2001.

KAGA, S.; ZHAN, L.; MATSUMOTO, M.; MAULIK, N. Resveratrol enhances neovascularization in the infarcted rat myocardium through the induction of thioredoxin-1, heme oxygenase-1 and vascular endothelial growth factor. **Journal of Molecular and Cellular Cardiology**, v.39, p.813–822, 2005.

LIMA, L.A.A. **Caracterização e estabilização dos vinhos elaborados no Vale do Submédio do São Francisco**, 2010, 139 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos). Programa de pós graduação em Nutrição – Universidade Federal de Pernambuco/ Recife.

LIMA, M.V.D.O. **Perfil enológico de uvas Vitis viniferas cultivadas no Vale do Submédio do São Francisco** 2011, 117 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos). Programa de pós graduação em Nutrição – Universidade Federal de Pernambuco/ Recife.

LUCENA, A.P.S; NASCIMENTO, A.B.; MACIEL, J.; TAVARES B.; BARBOSA-FILHO J.M.; OLIVEIRA, B.E.J. Antioxidant activity and phenolics content of selected Brazilian wines. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.23, p.30–36, 2010.

MIELE, A.; RIZZON, L.A.; ZANUS, M.C. Discrimination of brasilian red wines according to the viticultural region, varietal, and winery origin. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v.30, p.268-275, 2010.

MINUSSI, R.; ROSSI, M.; BOLOGNA, L.; CORDI, ;L.; ROTILIO, D.; PASTORE, G.; DURAN, N. Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. **Food Chemistry**, v. 82, n.3, p. 409-416, 2003.

MIRA, N.V.M.; BARROS, R.M.C.; SCHIOCCHET, M.A.; NOLDIN, J.A.; LANFER-MARQUEZ, U.M. (2008). Extração, análise e distribuição dos ácidos fenólicos em genótipos pigmentados e não pigmentados de arroz (*Oryza sativa* L.). **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v.4, p.994-1002.

MONAGAS, M.; MARTÍN-ÁLVAREZ, P.J.; GOMÉZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOMÉ, B. Time course of the colour of young red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle. **International Journal of Food Science and Technology**, 41, 892-899, 2006.

MOTA, R.V.; AMORIM, D.A.; FÁVERO, A.C.; GLORIA. M.B.A.; REGINA, M.A. Caracterização físico-química e aminas bioativas em vinhos cv. Syrah I – Efeito do ciclo de produção. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.29, n.2, p. 380-385, 2009.

NIXDORF, S.L.; HERMOSÍN-GUTIERREZ, I. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. **Analytica Chimica Acta.** v.659, p.208-215, 2010.

OLIVEIRA, T. T.; ROSA, C. O. B.; STRINGUETA, P. C.; VILELA, M. A. P. Ação antioxidante dos flavonóides. In: Costa, N. M. B; Rosa, C. O. B. (Ed.). **Alimentos Funcionais.** Viçosa: Editora Folha de Viçosa, p. 31-56, 2006.

PASCUAL-TERESA, S.; MORENO, D.; GARCIA-VIGUERA, C. Flavanols and Anthocyanins in Cardiovascular Health: a Review of Current Evidence. **International Journal of Molecular Sciences** v.11, p.1679-1703, 2010.

PATAKI, T.; BAK, I.; KOVACS, P.; BAGCHI, D.; DAS, D.K.; TOSAKI, ARPAD. Grape seed proanthocyanidins improved cardiac recovery during reperfusion after ischemia in isolated rat hearts. **The American Journal of Clinical Nutrition** v.75, p.894-9, 2002.

PEREIRA, G.E.; GAUDILLERE, J.-P.; LEEUWEN, C.V.; HILDERT, G.; LAVIALLE, O.; MAUCOURT, M.; DEBORDE, C.; MOING, A.; ROLIN, D.H. NMR metabolite fingerprints of grape berry: comparison of vintage and soil effects in Bordeaux grapevine growing areas. **Analytical Chimica Acta**, 2005.

PETERSON, J.; DWYER, J. Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. **Nutrition Research** v.18, p.1995-2018, 1998.

PEYNAUD, E. **Connaissance et travail du vin.** Paris :Editora Dunod, 341p., 1997.

RADOVANOVIC, A.N.; JOVANČIĆEVIC, B.S.; RADOVANOVIC, B.C.; MIHAJLOVKRSTEVIC, T.; ZVEZDANOVIC, J.B. Antioxidant and antimicrobial potentials of Serbian red wines produced from international *Vitis vinifera* grape varieties. **Journal Science Food Agriculture.** v. 92, p. 2154–2161, 2012.

RASTIJA, V.; SREČNIK, G.; ŠARIĆ, M. Polyphenolic composition of Croatian wines with different geographical origins. **Food Chemistry.** v.115, p. 54-60, 2009.

RATHEL, T.R.; SAMTLEBEN, R.; VOLLMAR, A.M.; DIRSCH, V.M. Activation of endothelial nitric oxide synthase by red wine polyphenols: impact of grape cultivars, growing area and the vinification process. **Journal of Hypertens.** v.25, p.541–9, 2007.

RISTIC, R. DOWNEY, M.O.; ILAND, P.G.; BINDOM, K.; FRANCIS, L.; HERDERICH, M.; ROBINSON, S.P. Exclusion of sunlight from Shiraz grapes alters wine color, tannin, and sensory properties. **Australian Journal of grape and wine research.** V.13, p.53-65, 2007.

ROBARDS, K.; PRENZLER, P.D.; TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER, W. Phenolic compounds and their role in processes in fruits. **Food Chemistry.** v.66, n.4, p. 401- 436, 1999.

ROCHA, H. A. **Polifenóis de interesse biológico em vinhos tintos finos produzidos no Vale do São Francisco.** 2004. 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Centro de

Ciências da Saúde, Departamento de Nutrição, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

ROCKENBACH, I.I.; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; CALIARI B, V.; GENOVESE, M.I.; GONÇALVES, A.S.S.; FETT, R. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry**, v.127, p.174–179, 2011.

RODRIGO, R.; MIRANDA, A.; VERGARA, L. Modulation of endogenous antioxidant system by wine polyphenols in humn disease. **Analytical Chimica Acta** v.412, p.410–424, 2011.

RODRIGUEZ-DELGADO M.A., GONZALEZ-HERNANDEZ G, CONDE-GONZALEZ J.E., PEREZ-TRUJILLO J.P. Principal component analysis of the polyphenol content in young red wines. **Food Chemistry**, v.78, p.523-532, 2002.

SOARES ,S. E. Ácidos Fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, 15(1):71-81, jan./abr., 2002

SOLEAS, G.J.; DIAMANDIS, E.P.; GOLDBERG, D.M. Wine as biological fluid: history, production, and role in disease prevention. **Journal of Clinical Laboratory Analysis**. v.11, p.287-313, 1997.

SUN, L.Q; DING, X.P.; QI, J.; YU, H.; HE, S.; ZHANG, J.; GE, H.X.; BO-YANG YU. Antioxidant anthocyanins screening through spectrum–effect relationships and DPPH-HPLC-DAD analysis on nine cultivars of introduced rabbiteye blueberry in China. **Food Chemistry**. v.132,p.759–765, 2012.

SUN; LEANDRO, C.; SILVA, J.M.R.; SPRANGER, I. Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 46, 1390-1396, 1998.

SUN, B. ; SILVA, J.M.R.; SPRANGER, I. Critical factors of vanillin for catechins and proanthocyanidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 46, 4267-4274, 1998.

TIWARI, A. K. Antioxidants: New-generation therapeutic base for treatment of polygenic disorders. **Current Science**, v. 86, n. 8, p. 1092-1102, 2004.

TSANGA C, HIGGINSA S, DUTHIEA GG; HOWIE, M.; MULLEN, W.; Lean, M. E. J. CROZIER. A. The influence of moderate red wine consumption on antioxidant status and indices of oxidative stress associated with CHD in healthy volunteers. **Brasilian Journal Nutrition**, v.93, p.233–40, 2005.

USSEGLIO-TOMASSETML. **Chimie oenologique**, 2º edition, Technique & Documentation, 1995, 387 p.

XIA, E.Q.;DENG, G.F.;GUO, Y.J.; LI, H.B. Biological Activities of Polyphenols from Grapes. **International Journal of Molecular Sciences**, v.11,p.622-646, 2010.

YANG, Y.; ANDREWS, M.; YAN, H.; DONGLIANG, W.; YU, Q.; YANNA, Z.; HEYU, N.; WENHUA, L. Anthocyanin Extract from Black Rice Significantly Ameliorates Platelet Hyperactivity and Hypertriglyceridemia in Dyslipidemic Rats Induced by High Fat Diets. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v.59, p.6759–6764, 2011.

YOO, Y.J.; SALIBA, A.J.; PRENZLER, P.D.; RYAN, D. Total phenolic content, Antioxidant Activity, and cross-cultural consumer rejection threshold in white and red wines functionally enhanced with catechin-rich extracts. **Journal Agriculture Food Chemistry**. v.60, p.388–393, 2012.

YOO, Y.J.; SALIBA, A.J.; PRENZLER, P.D.; RYAN, D. Assessment of some Australian red wines for price, phenolic content, antioxidant activity, and vintage in relation to functional food prospects. **Journal Agriculture Food Chemistry**. v.76, p.1355-1365, 2011.

ZHAO, Q.; DUAN, C.; WANG, J. Anthocyanins profile of grape berries of *Vitis amurensis*, Its hybrids and their wines **International Journal of Molecular Sciences.**, v.11, p.2212-2228, 2010.