

Polifenóis: um grupo de compostos-chaves para a qualidade do vinho e a saúde humana

Os polifenóis são compostos muito importantes dos vinhos, responsáveis pelas suas propriedades sensoriais, bem como pelo seu efeito benéfico para a saúde humana.

São apresentados alguns dos resultados mais importantes obtidos no laboratório do INIAV (Polo de Dois Portos), durante os últimos 20 anos, relacionados com o estudo dos polifenóis da uva e do vinho.

Auva e o vinho são bastante conhecidos por serem ricos em compostos fenólicos ou polifenóis. Entre estes destacam-se pela sua importância relativa as antocianinas (pigmentos vermelhos), apenas presentes nas variedades de uvas tintas ou tintureiras, as catequinas, as proantocianidinas, resveratrol, etc.

Os polifenóis encontram-se localizados essencialmente nas partes sólidas do cacho, película, grainha e engaço, o que determina que os vinhos tintos apresentem teores muito superiores aos dos vinhos brancos. A variedade de uva, as práticas culturais, as condições edafoclimáticas, bem como a tecnologia de vinificação e o processo de envelhecimento, são fatores que afetam a composição qualitativa e quantitativa dos vinhos. Como consequência, os vinhos apresentam uma composição fenólica complexa, que inclui não só os compostos provenientes da uva, como também novos compostos formados durante os processos de vinificação e conservação. Podem ainda conter outros compostos fenólicos de natureza externa, nomeadamente taninos, resultantes do envelhecimento em vasilha de madeira ou da utilização de aditivos enológicos.

Sendo compostos muito importantes, os polifenóis dos vinhos, são responsáveis pelas suas propriedades sensoriais, particular-

mente adstringência, cor e amargo. A sua importância na qualidade dos vinhos e o seu efeito benéfico para a saúde humana, nomeadamente no que se refere aos aspetos relacionados com o seu papel na proteção sobre as doenças cardiovasculares, tem determinado a investigação desenvolvida no Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária (Secção de Polifenóis – Polo de Dois Portos, INIAV), nas últimas décadas.

Neste artigo, apresentamos alguns resultados mais importantes obtidos durante os últimos 20 anos, relacionados com o estudo dos polifenóis, incluindo a determinação da sua distribuição na uva e no vinho, o método inovador utilizando a técnica de HSCCC para isolar os polifenóis do bagaço de uva em escala preparativa, o efeito de diferentes tecnologias de vinificação sobre o seu conteúdo no vinho, bem como a verificação das suas atividades biológicas *in vitro* e *in vivo*.

Quantificação de compostos fenólicos na uva e no vinho

Utilizando o método de quantificação (Sun *et al.*, 1998), os principais polifenóis (catequinas e proantocianidinas) em diferentes castas da uva, e em alguns vinhos tintos originários de

Portugal, foram quantificados (Sun *et al.*, 2001).

Este trabalho permitiu concluir que: (1) catequinas, proantocianidinas oligoméricas e proantocianidinas poliméricas, estão localizadas essencialmente nas grainhas, menos nas películas e, em muito pequena quantidade, na polpa; (2) nos vinhos e nas partes sólidas do cacho, as proantocianidinas estão, essencialmente, presentes na forma polimérica, e em muito menor na forma oligomérica, e, muito pouco, na forma de catequinas; (3) as percentagens de proantocianidinas poliméricas nas películas são, geralmente, mais elevadas do que nas grainhas.

Método inovador para isolar os polifenóis do bagaço de uva em escala preparativa

Como referido anteriormente, os polifenóis estão presentes essencialmente nas partes sólidas da uva (grainha, película e engaço). Assim, o bagaço de uva, um subproduto da vinificação, é muito rico em polifenóis. A separação e preparação de polifenóis de bagaço de uva, especialmente a partir de grainhas, têm potencial de mercado.

São métodos tradicionais de separação e preparação de polifenóis: cromatografia de camada fina (TLC), cromatografia líquida preparativa, cromatografia em coluna (CC) de sílica-gel, entre outros. Estes métodos têm desvantagens pela poluição secundária que originam, pela sua complexidade, período de separação longo, baixo rendimento e alto custo.

Em comparação com os métodos de separação tradicionais, a cromatografia contracorrente de alta velocidade (HSCCC) é caracterizada pela sua separação rápida, nenhuma adsorção da amostra, boa repetibilidade e baixo custo, o que torna a separação mais eficiente.

Este método (HSCCC), tem sido amplamente utilizado na preparação e separação de produtos naturais. Em trabalhos realizados recentemente, os polifenóis existentes no bagaço de uva foram separados e isolados com sucesso, em escala preparativa (Zhang *et al.*, 2015).

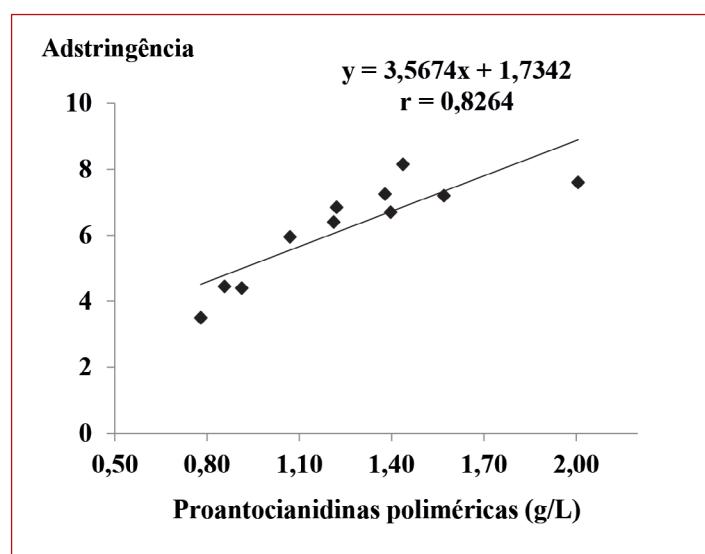


Figura 1 – Correlação entre adstringência e concentração de proantocianidinas poliméricas nos vinhos tintos jovens.

Contribuição de polifenóis para a adstringência do vinho tinto

Adstringência é definida como “*o complexo de sensações percebida nas mucosas da boca devido ao excesso de tanino*”. É geralmente aceite que os polifenóis, especialmente as proantocianidinas, são responsáveis pela adstringência de alimentos e vegetais, devido à sua interação com proteínas salivares. A análise da composição de procianidina antes e após a sua reação com proteínas salivares revelou que 82,9% das procianidinas poliméricas precipitaram. Em comparação, apenas 39,4% das procianidinas oligoméricas precipitaram. Isso indica que a reatividade de procianidinas poliméricas com proteínas salivares é muito maior do que a das procianidinas oligoméricas.

A análise sensorial das frações de procianidinas oligoméricas e poliméricas das grainhas de uvas, cada uma delas com diferentes concentrações, foram realizadas por um painel sensorial compos-

Quadro 1 – Conteúdo de catequinas e proantocianidinas em alguns vinhos de um ano de envelhecimento

Vinhos Tintos	Concentração média (mg/L)			Percentagem relativa média (%)		
	Catequinas	Oligoméricas	Poliméricas	Catequinas	Oligoméricas	Poliméricas
TM	76,2	205,6	479,5	10,0	27,0	63,0
D	50,4	279,6	412,4	6,8	37,7	55,5
E	34,7	175,2	334,8	6,4	32,2	61,5
Es	55,2	262,4	466,8	7,0	33,5	59,5
V	18,6	65,2	611,2	2,7	9,4	87,9

TM – Vinho elementar Tinta Miúda (Região de Lisboa); D – Vinho de castas características da Região do Dão; E – Vinho de castas características da Região de Lisboa; Es – Vinho elementar Espadeiro (Região dos Vinhos Verdes); V – Vinho elementar Vinhão (Região dos Vinhos Verdes)

to por 10 provadores. Os resultados mostram que a intensidade da adstringência está positivamente correlacionada com a sua concentração (Figura 1).

Assim, os resultados obtidos pela análise sensorial do painel estão em consonância com aqueles obtidos por reação química. Estes resultados indicam que para a adstringência do vinho tinto contribuem, essencialmente, as proantocianidinas poliméricas devido à quantidade elevada destes compostos no vinho tinto.

Efeito de polifénóis sobre a estabilidade de cor de vinho tinto

É sabido que a reação entre antocianinas e proantocianidinas é uma das mais importantes durante a conservação e o envelhecimento do vinho tinto. Os pigmentos formados por esta reação são mais estáveis do que seus precursores (antocianinas) e apresentam diferentes propriedades sensoriais.

Em laboratório, verifica-se que as procianidinas poliméricas têm maior reatividade do que as procianidinas oligoméricas, o que indica que estas podem desempenhar um papel importante na estabilidade de cor de vinho tinto durante o envelhecimento.

Evolução de polifénóis durante a vinificação e a conservação do vinho tinto

O aumento da concentração de etanol (álcool) durante o processo de fermentação favorece a libertação de catequinas e proantocianidinas do mosto de uva para o vinho.

Durante a fermentação alcoólica do vinho, as catequinas e proantocianidinas oligoméricas existentes nas grainhas de uva são parcialmente transferidas para o vinho, o que não acontece com as proantocianidinas poliméricas. Relativamente ao engaço, a maioria das catequinas, proantocianidinas oligoméricas e poliméricas nele existentes também são transferidas para o vinho. As películas e o engaço da uva são importantes fontes de proantocianidinas poliméricas para o vinho (Sun *et al.*, 1999b).

Além disso, os diferentes tipos de tecnologias de vinificação originam efeitos diferentes sobre a composição fenólica do vinho tinto. O vinho de maceração carbónica apresenta a maior quantidade de proantocianidinas, seguido pelo vinho de curtimento com engaço, e o vinho de curtimento sem engaço contém a menor concentração desses compostos, sugerindo que a vinificação em maceração carbónica pode ter interesse na produção de vinhos ricos em proantocianidinas.

Muito recentemente, o estudo do efeito da adição de taninos comerciais de grainhas de uva na composição fenólica, características cromáticas e atividade antioxidante de vinho tinto (Neves *et al.*, 2010),

revelou que se justifica apenas para os vinhos pobres em polifenóis. Quando adicionados após a fermentação alcoólica o seu efeito sobre a composição fenólica do vinho tinto é melhor do que quando adicionados antes da fermentação alcoólica. Outra conclusão importante é que os taninos das grainhas de uva com alto teor de polifenóis poliméricos podem libertar quantidade importante de ácido gálico para os vinhos e, assim, afetarem as propriedades sensoriais do vinho. Deste ponto de vista, é aconselhável a utilização de taninos de grainhas de uva com alto teor de polifenóis de baixo peso molecular.

Atividade antioxidante de polifenóis

Apesar de grande número de trabalhos durante as últimas três décadas terem verificado (confirmado) as atividades biológicas dos compostos fenólicos do vinho, pouco é sabido sobre a atividade antioxidante dos polifenóis poliméricos. Além disso, os polifenóis da uva e do vinho apresentam-se essencialmente na forma polimérica (mais de 80%). Assim, o conhecimento sobre os polifenóis poliméricos da uva e do vinho é, sem dúvida, muito importante. A atividade antioxidante *in vitro* e *in vivo* de proantocianidinas oligoméricas e poliméricas foi avaliada por vários autores (Guo *et al.*, 2007; Spranger *et al.*, 2008). Os resultados mostram que, com base em concentração molar, os polifenóis poliméricos apresentam uma atividade antioxidante mais elevada, seguida dos polifenóis oligoméricas, enquanto as catequinas apresentam uma menor atividade antioxidante.

A sua maior atividade antioxidante em comparação com outros antioxidantes bem conhecidos, tais como a vitamina C, sugere que pode ter interesse a sua utilização como antioxidante alternativo. 

Baoshan Sun^(1,2) e Vasco Justino⁽¹⁾

⁽¹⁾ Polo Dois Portos – INIAV, I.P.



⁽²⁾ School of Functional Food and Wine – Shenyang
Pharmaceutical University, Shenyang, China

Referências

- Zhang, S.T.; Cui, Y.; Li, L.X.; Li, Y.Y.; Zhou, P.Y.; Luo, L.X.; Sun, B.S. 2015. Preparative HSCCC isolation of phloroglucinolysis products from grape seed polymeric proanthocyanidins as new powerful antioxidants. *Food Chem.* 188 (2015) 422-429.
- Zhang, Shuting; Cui, Yan; Sun, Baoshan. 2014. Preparative isolation of monomer catechins and oligomer procyanidin fractions from grape seed

PUBLICIDADE

1/2 página

- extracts by high-speed counter-current Chromatography. *BIO Web of Conferences*, 3.
- Neves, A.C.; Spranger, M.I.; Zhao, Y.Q.; Leandro, M.C.; Sun, B.S. 2010. Effect of addition of commercial grape seed tannins on phenolic composition, chromatic characteristics and antioxidant activity of red wine. *J. Agric. Food Chem.* 58, 11775-11782.
- Sun, B.S.; Fernandes, T.A.; Spranger, M.I. 2010a. A new class of anthocyanin-procyanidin condensation products detected in red wine by ESI-MSn analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24, 254-260.
- Sun, B.S.; Spranger, M.I.; Yang, J.Y.; Leandro, M.C.; Guo, L.; Canário, S.; Zhao, Y.Q.; Wu, C.F. 2009. Red wine phenolic complexes and their in vitro antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 57, 8623-8627
- Spranger, M.I.; Sun, B.S.; Mateus, A.M.; De Freitas, V.; Ricardo-da-Silva, J.M. 2008. Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds. *Food Chem.* 108, 519-532.
- Sun, B.S.; Barradas, T.; Leandro, C.; Santos, C.; Spranger, I. 2008. Formation of new stable pigments from condensation reaction between malvidin 3-glucoside and (-)-epicatechin mediated by acetaldehyde. Effect of tartaric acid concentration. *Food Chem.* 110, 344-351.
- Sun, B.S.; Leandro, M.C.; De Freitas, V.; Spranger, M.I. 2006a. Fractionation of red wine polyphenols by solid phase extraction and liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 1128, 27-38
- Sun, B.S.; Ribes, A.M.; Leandro, M.C.; Belchior, A.P.; Spranger, M.I. 2006b. Stilbenes: quantitative extraction from grapeskins, contribution of grape solid to wine and variation during wine maturation. *Analytica Chimica Acta* 563, 382-390
- Sun, B.S.; Spranger, M.I., 2005. Changes in phenolic composition of Tinta Miúda red wines after 2 years of ageing in bottle: effect of winemaking technologies. *Eur. Food Res. Technol.* 221, 305-312
- Sun, B.S.; Ferrão, C.; Spranger, M.I. 2003. Effect of wine style and wine-making technology on resveratrol level in wines. *Ciência Téc. Vitiv.* 18 (2), 77-91.
- Vidal, S.; Cartalade, D.; Souquet, J.M.; Fulcrand, H.; Cheynier, V. 2002. Changes in proanthocyanidin chain length in winelike model solutions. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2261-2266.
- Sun, B.S.; Belchior, G.P.; Ricardo-da-Silva, J.M.; Spranger, M.I. 1999a. Isolation and purification of dimeric and trimeric procyanidins from grape seeds, *J. Chromatogr. A* 841, 115-121.
- Sun, B.S.; Pinto, T.; Leandro, M.C.; Ricardo-da-Silva, J.M.; Spranger, M.I. 1999b. Transfer of catechins and proanthocyanidins from grape solids into wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (2), 179-184.
- Sun, B.S.; Leandro, M.C.; Ricardo-da-Silva, J.M.; Spranger, M.I. 1998a. Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization. *J. Agric. Food Chem.* 46, 1390-1396.