

João Pedro Corrêa de Camargo

**COMPOSTOS ANTIOXIDANTES EM VINHOS PRODUZIDOS NA REGIÃO DE
SÃO ROQUE E SÃO MIGUEL ARCANJO.**

Botucatu

2022

João Pedro Corrêa de Camargo

**COMPOSTOS ANTIOXIDANTES EM VINHOS PRODUZIDOS NA REGIÃO DE
SÃO ROQUE E SÃO MIGUEL ARCANJO.**

Tese apresentada ao
Instituto de Biociências do
campus de Botucatu para
obtenção do título de Doutor
em Biotecnologia

Orientadora: Prof. Dr^a Giuseppina Pace Pereira Lima

Coorientador: Prof Dr^o Roberto Morato Fernandez

Botucatu

2022

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉC. AQUIS. TRATAMENTO DA INFORM.
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CÂMPUS DE BOTUCATU - UNESP

BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: ROSEMEIRE APARECIDA VICENTE-CRB 8/5651

Camargo, João Pedro Corrêa de.

Compostos antioxidantes em vinhos produzidos na região de São Roque e São Miguel Arcanjo / João Pedro Corrêa de Camargo.
- Botucatu, 2022

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências de Botucatu
Orientador: Giuseppina Pace Pereira Lima
Coorientador: Roberto Morato Fernandez
Capes: 90400003

1. Vinho - Adulteração e inspeção. 2. Antioxidantes.
3. Bioquímica. 4. Compostos bioativos. 5. Polifenóis.

Palavras-chave: Antioxidantes; Bioquímica; Vinhos.

Agradecimentos

Aos meus pais Silvia Antunes Corrêa e Marcos Geraldo de Camargo, e meu irmão Vitor Corrêa de Camargo, por amor incondicional como família, sempre com uma palavra amiga, acolhendo e me ajudando no crescimento pessoal.

À minha esposa Pamela Cristina Bellaz Amaral Campos Silva, por seu amor, companheirismo, sabedoria, ternura e solidariedade nos momentos de necessidade.

À minha orientadora Giuseppina Pace Pereira Lima, que sempre me ajudou em todas as horas, sendo como uma segunda mãe.

Aos amigos do laboratório de química e bioquímica vegetal, Leticia Pereira, Matheus Bellin, Gean Charles, Marla Diamante e Igor Minatel.

Ao centro de Isótopos Estáveis “Prof. Dr. Carlos Ducatti” do instituto de biociências da UNESP, Botucatu.

Aos produtores que forneceram seus vinhos para o desenvolvimento deste estudo.

Aos participantes da banca de qualificação.

Aos professores do programa de pós-graduação em biotecnologia.

Aos produtores que doaram os vinhos para o estudo

RESUMO

O consumo de vinho vem aumentando em toda a população brasileira, tanto por seus benefícios quanto por apreciarem a bebida como um todo. Neste estudo, foram avaliados compostos bioativos (aminas e compostos fenólicos), assim como a atividade antioxidante e análise isotópica para detecção de adulterações em vinhos comerciais proveniente das regiões de São Roque e São Miguel Arcanjo, SP. Foram analisados 30 vinhos comerciais das regiões de São Roque (latitude: 23° 31' 51" Sul e longitude: 47° 8' 8" Oeste) e São Miguel Arcanjo (latitude: 23° 52' 50" Sul, Longitude: 48° 0' 38" Oeste) de 9 genótipos, pertencentes à safra de 2017/2018. Os vinhos foram doados por produtores e analisados em triplicata. Foram realizadas análises bioquímicas como compostas fenólicos totais, flavonoides totais, antocianinas totais, atividade antioxidante por DPPH e perfil de aminas, aminoácidos e polifenóis por HPLC. Além disso, analisamos por isótopos estáveis a possível adulteração dos vinhos pela adição de açúcares de plantas C4.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram-se muito promissores, onde foi revelado que o conteúdo de aminas biogênicas foi relativamente baixo. Além disso, os vinhos da uva 'Bordo' e 'Niagara Rosada' apresentaram teores superiores de aminoácidos, neurotransmissores e compostos fenólicos, quando comparados com resultados obtidos em outros trabalhos. Os vinhos obtidos de uvas 'Máximo', apesar de não mostrarem grandes quantidades de aminoácidos e neurotransmissores, apresentaram elevados teores de compostos fenólicos, assim como os vinhos de uva 'Violeta', principalmente as antocianinas, compostos utilizados para maior coloração. Por meio da técnica de isótopos estáveis, foi possível detectar a presença de adulterações pela adição de açúcares.

Palavras-chave: Polifenóis. Bioativos. Aminas biogênicas. Vinhos. Isótopos Estáveis.

Abstract

The consumption of wine has been increasing in the entire Brazilian population, both for its benefits and for enjoying the drink. In this study, bioactive compounds (polyamines and polyphenols) were evaluated, as well as the antioxidant activity and isotopic analysis to detect adulterations in commercial wines from the regions of São Roque and São Miguel Arcanjo. Thirty commercial wines from the regions of São Roque (latitude: 23 ° 31 '51' 'South and longitude: 47 ° 8' 8 " West) and São Miguel Arcanjo (latitude: 23 ° 52 '50' 'South, Longitude were analyzed : 48 ° 0 '38' 'West) with 9 different genotypes from the 2017/2018 harvest, and each producer donated 3 bottles, the wines were analyzed in triplicate. Among the biochemical analyzes carried out on wine were composed of total phenols, total flavonoids, total anthocyanins, antioxidant activity by DPPH and polyamine analysis by HPLC and stable isotope analysis to detect any adulteration of the analyzed wines. The results obtained by this work are very promising, where it was revealed that the content of biogenic amines was relatively low when compared to other literature, showing that the 'Bordo' and 'Niagara Rosada' grape wines showed better levels of amino acids, neurotransmitters as well as their phenolic contents were high, and the wines from 'Máximo' grapes did not show large amounts of amino acids and neurotransmitters however, it showed high levels of phenolic compounds as well as 'Violeta' grape wines, especially the anthocyanins, who increases the color of wine. However, we detected by the stable isotope technique that some of the samples analyzed showed adulterations in addition to sugars.

Keywords: Polyphenols, Bioactives, Biogenic Amines. Wines. Stable Isotopes.

Lista de Figuras

Figura 1 – Regiões do interior de São Paulo onde os vinhos foram coletados

Figura 2 – Análise de componentes principais de poliaminas em vinhos tintos.

Figura 3 – Análise de componentes principais de poliaminas em vinhos rose.

Figura 4 – Análise de componentes principais de poliaminas em vinhos brancos.

Figura 5 – Análise de componentes principais de polifenóis em vinhos tintos.

Figura 6 – Análise de componentes principais de polifenóis em vinhos rose.

Figura 7 – Análise de componentes principais de polifenóis em vinhos brancos.

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Análise de DPPH, fenóis totais, flavonoides totais e antocianinas totais.

Tabela 2 – Análise de poliaminas nos vinhos tintos, rose e branco.

Tabela 3 – Análise dos polifenóis nos vinhos tintos, rose e branco.

Tabela 4 – Análise de isótopos estáveis dos açúcares dos vinhos tintos, rose e branco.

SÚMARIO

1. Introdução.....	11
2. Objetivo.....	16
3. Materiais e métodos.....	17
3.1. Amostras.....	17
3.2. Regiões.....	17
3.3. Análises bioquímicas.....	18
3.3.1. Análise de fenóis totais.....	18
3.3.2. Análise de flavonoides totais.....	18
3.3.3. Análise de antocianinas totais.....	18
3.3.4. Análise de antioxidantes totais.....	19
3.3.5. Extração e análises das poliaminas, aminoácidos e polifenóis	19
3.4. Índice de qualidade química.....	20
3.5. Análise isotópica.....	20
3.6. Análise estatística.....	21
4. Resultados e discussões.....	22
4.1. Análise dos fenóis totais, flavonoides totais, antocianinas totais e antioxidantes totais.....	22
4.2. Aminoácidos e monoaminas.....	23
4.3. Perfil dos compostos fenólicos.....	30
4.4. Análise isotópica.....	38
5. Conclusão.....	41
6. Referencias.....	42

1. Introdução

Uvas são alimentos consumidos por grande parte da população mundial. A demanda por produtos processados de uva tem ganhado espaço no mercado devido aos benefícios a saúde, além de ser uma forma de consumir o produto em diferentes épocas do ano. As uvas e seus produtos contêm ampla variedade de (poli)fenóis, substâncias com potencial antioxidante, relacionadas com atividades anti-oncogênica e anti-inflamatória, assim como o seu consumo pode diminuir eventos relacionados com aterosclerose e outras doenças vasculares (Georgiev et al. 2014). Os compostos presentes nas uvas brancas ou tintas, assim como em seus produtos, são principalmente flavonóis, procianidinas, antocianinas e ácidos fenólicos (Chedea, Braicu, and Socaciu 2010). Catequina, epicatequina, quercetina, antocianinas e procianidinas, além do resveratrol, (3,5,4'-trihidroxilstilbeno) (Wang et al. 2002) são os principais compostos encontrados em uvas tintas. Os polifenóis estão presentes não só na polpa (1%), mas aparecem em altos níveis nas sementes (65 %), caule (25 %) e na casca (14 %) (Mulero et al., 2015).

O vinho é o principal produto derivado da uva e mais apreciado por pessoas no mundo inteiro é consumido por quase toda a população mundial. Estudos epidemiológicos desenvolvidos sobre o consumo moderado de álcool revelam que este pode diminuir o risco de doenças cardiovasculares, reduzir o risco de mortalidade de homens de idade mais avançadas e de meia-idade e melhorar as funções cognitivas (Atero et al., 2015). Essa propriedade é atribuída a presença de compostos fenólicos, tais como flavonoides, antocianinas, entre outros (Gomez-Gomez et al. 2018; Gomez et al. 2020). Alguns compostos fenólicos têm sido estudados devido à atividade antioxidante em vinhos, como o resveratrol. Entretanto, uvas híbridas cultivadas no Brasil e utilizadas por diversas vinícolas na elaboração de vinhos, não contêm níveis significativos desse composto.

No Brasil, o cultivo de uvas híbridas vem ganhando destaque, devido principalmente à adaptabilidade e produtividade em diversas regiões. Diversos estudos têm demonstrado níveis consideráveis de antioxidantes, como os

compostos fenólicos e algumas aminas biogênicas (Gomez et al. 2020). O vinho também possui também alguns aminoácidos importantes para a síntese de compostos benéficos à saúde humana, como o triptofano, 5-hidroxitriptofano e triptamina (Strasser, Gostner, and Fuchs 2016), além de serotonina e dopamina. Dopamina e serotonina são neurotransmissores importantes para a regulação de algumas funções fisiológicas e sua deficiência está correlacionada à depressão (Yim 2016).

Alterações no conteúdo de antioxidantes durante o processamento e armazenamento de vinho têm sido investigados (Puértolas et al. 2010). Diversos estudos demonstram que o conteúdo de polifenóis pode ser influenciado por fatores bióticos e abióticos. Dentre os fatores abióticos, temperatura, pluviosidade, clima, solo, luminosidade, entre outros, afetam os teores de compostos fenólicos durante a produção. Além disso, os tipos de processamento para obtenção do vinho podem influenciar significativamente a composição polifenólica (Ancín-Azpilicueta et al., 2008; Guo et al., 2015; OIV, 2011).

Um dos principais fatores da melhora na qualidade do vinho é a condição climática do local, pois existe uma variação da quantidade de compostos atrativos da uva que variam com a quantidade de chuva, tempo de colheita e manipulação da colheita (Orduña, 2010), sem levar em consideração as técnicas utilizadas pelos produtores de vinho, que não costumam ter grandes variações de uma safra para a outra (Downey et al., 2006). Outro fator que varia muito de vinícola para vinícola é quanto aos tipos de uvas utilizados para elaborar o vinho (Bayrock & Ingledew, 2004), uma vez que cada genótipo tem seus compostos específicos, podendo assim ocorrer uma variação de sabor, acidez, e quantidade de compostos fenólicos (Monagas & Bartolomé, 2009), dando a característica própria ao vinho.

Os flavonoides são compostos de uma estrutura comum de dois anéis aromáticos de seis carbonos cada, ligados por uma ponte de três carbonos, formando a configuração C6-C3-C6. Este composto pode sofrer reações como oxidação, e formar outros compostos fenólicos, que incluem antocianinas, flavonóis, flavanóis e outros tipos. Alguns polifenóis não flavonoides podem ter uma estrutura de dois anéis aromáticos com seis carbonos cada, ligados por

uma estrutura de dois carbonos, mostrando a configuração C6-C2-C6, como encontrado no resveratrol, o qual pode ser encontrado como cis- ou trans-, ou ainda, livres ou ligados (Fraga et al., 2010, Scalbert, A., et al 2010).

Flavanóis estão presentes em uvas principalmente na forma de catequina, epicatequina e protoantocianidina. Essas substâncias se acumulam em sementes de uvas, mas também são encontrados nas bagas. Em uva brancas, os flavanóis representam cerca de 45% a 56% dos fenólicos totais, enquanto que em uvas tintas, representam entre 13 a 30% do total de compostos fenólicos (Cantos, Espín, and Tomás-Barberán 2002). Como segundo grupo mais abundante de flavonoides nas uvas estão os flavonóis, presentes como 3-O-glicosídeos nas cascas, porém também podem ser encontrados como agliconas (quercetina, kaempferol, miricetina, isorhametina) em vinhos e sucos, como resultado da hidrólise durante o processamento e armazenamento (Castillo-Muñoz et al. 2007).

Segundo Subramani (2002), os compostos fenólicos podem ser considerados nutrientes não biologicamente ativos, contudo, essenciais para a dieta dos seres humanos. Os compostos fenólicos são importantes na área da saúde, pois atuam como sequestrantes de alguns metais no organismo humano, formando um possível escudo para os radicais livres, (Sellappan, 2002). Os polifenóis não são produzidos pelo organismo humano, são sintetizados somente pelas plantas (Duthie et al., 2003).

Além dos compostos fenólicos considerados efetivos antioxidantes, os vinhos podem apresentar teores consideráveis de aminas biogênicas. As aminas biogênicas ocorrem em todas as células e estão relacionadas com diversos processos fisiológicos, como divisão celular, crescimento, amadurecimento, senescência, entre outros (Lima & Vianello, 2011). Algumas aminas ocorrem em alimentos processados ou não, como histamina e tiramina, as quais são relacionadas com condições higiênico-sanitárias e contaminação. Deste modo, são consideradas como marcador da qualidade dos alimentos (Preti et al., 2016b; Vinci & Antonelli, 2002).

Quando ingeridas em baixas concentrações, podem atuar como estabilizantes de pressão sanguínea, reguladores de pH, controladores de

temperaturas e melhora de neurotransmissão (Liu et al. 2020). Entretanto, o consumo excessivo de algumas dessas aminas, como histamina e tiramina podem promover problemas para a saúde, como cefaleias, irritações na pele, espirros, taquicardia, hipertensão, hipotensão e vômito (Guo et al. 2015), dependendo da concentração e do nível de suscetibilidade do organismo. Atualmente, alguns vinhos já têm sido elaborados com baixos níveis de histamina e tiramina, evitando processos alérgicos, permitindo aumento do número de consumidores. A presença dessas aminas biogênicas em produtos oriundos de uvas foi descrita pela OIV (2011), demonstrando a necessidade de estudos dos seus teores em bebidas derivadas de uvas. Dessa forma, estudo do conteúdo de aminas biogênicas é fundamental para a segurança alimentar.

Duas das mais importantes dessas aminas biogênicas são a dopamina e a serotonina. A dopamina está envolvida em diversos processos importantes no cérebro e no corpo humano, sendo seus receptores localizados em lugares diferentes no cérebro (Dalley et al., 2012). Tem papel estimulante e pode ser utilizada no combate a depressão, já que ela também é uma das responsáveis pelo sentimento de amor e alegria (van Gaalen et al., 2006). Outro fator que é vastamente estudado por pesquisadores é a escassez de dopamina correlacionada ao mal de Parkinson e à esquizofrenia, sendo que um dos principais tratamentos é o aumento de doses dessa catecolamina para diminuir os efeitos destas doenças (Cadet et al., 1998, Solanto et al., 2001).

A serotonina está correlacionada também ao controle de vários estímulos humanos, como por exemplo, a raiva e a impulsividade. Segundo Mann et al., (2001), baixos teores de serotonina e seus carreadores foram encontrados em autopsias de humanos que se suicidaram. Com baixos níveis de serotonina, o controle da impulsividade também diminuí, o que pode induzir ao suicídio (Klonsky and May, 2010).

Poucos países adotam os níveis de poliaminas na legislação como parâmetro de qualidade em alimentos, incluindo bebidas. Entretanto, em alguns países da Europa e nos Estados Unidos, muitas vinícolas já inserem no rótulo o teor de algumas aminas, como a histamina, que é causadora de diversas reações alérgicas, náuseas, enxaqueca, hipo e hipertensão, palpitações cardíacas e choque anafilático. (Marques, Leitão, and San Romão 2008).

Dessa forma, a composição e conteúdo dessas substâncias são fundamentais e devem ser incluídos como parâmetros de qualidade em alimentos.

Outra técnica utilizada por este trabalho foi a de isótopos estáveis esse método se dá pela diferença de razões isotópicas do Carbono, onde será analisado as duas formas alotrópicas estáveis ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) (Reid, O'Donnell, and Downey 2006). Sabe-se que as plantas de ciclo fotossintético do tipo C_3 como, por exemplo, a uva, maçã e laranja, têm um enriquecimento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ variante de -22,00 a -34,00 permil (‰), ao passo que as plantas do ciclo fotossintético do tipo C_4 como por exemplo a cana de açúcar (muito usada para adulterar bebidas alcoólicas) têm um enriquecimento isotópico variante de -9,00 a -16,00 permil (‰). Então, se houver uma variação fora dos números citados acima, significa que o vinho foi adulterado com outro tipo de álcool que não seja de sua própria fermentação (Koziet et al., 1993, Rossmann, 2001). Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade dos vinhos produzidos no interior do estado de São Paulo para verificar seus potenciais para a produção de alta qualidade dos vinhos, bem como se foram adulterados ou não, segundos as leis brasileiras, por meio de análises isotópicas e cromatográficas (i.e., compostos fenólicos e aminas).

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi realizar o perfil bioquímico dos vinhos adquiridos e analisar se seus compostos são benéficos ao consumo.

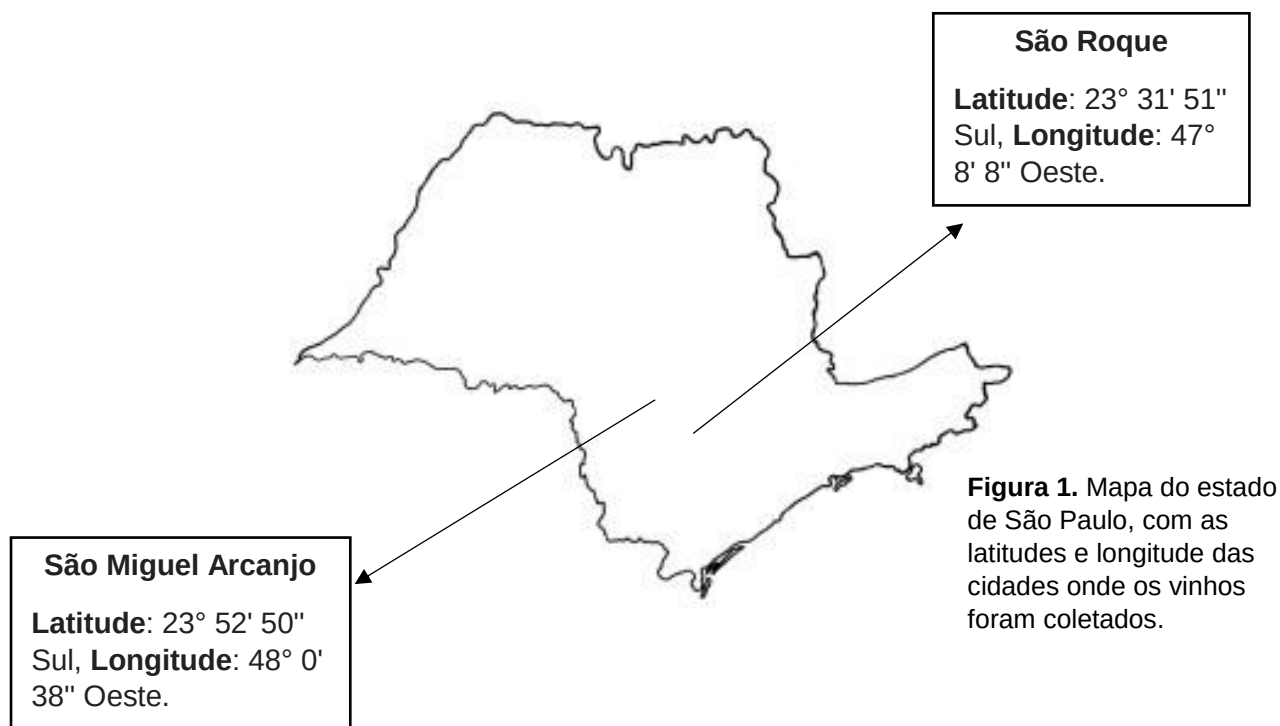
3. Materiais e métodos

3.1. Amostras

Foram utilizados vinhos produzidos no interior de São Paulo das regiões de São Miguel Arcanjo e São Roque (Figura 1). Os 30 vinhos comerciais analisados são da safra 2017/2018, elaborados com uvas 'Bordô', 'Cabernet Sauvignon', 'Máximo', 'Cabernet Franc', 'Shiraz', 'Niagara Rosada', 'Itália', 'Isabel Precoce', 'Violeta'. Além desses vinhos, analisamos também amostras elaboradas com misturas de 'Corbina' e 'Isabel precoce', 'Corbina' e Máximo', 'Isabel precoce' com 'Niagara Rosada' e 'Máximo' com 'Isabel Precoce'. Cada produtor doou três garrafas e os vinhos foram analisados em triplicata.

3.2. Regiões

O estudo foi conduzido com as safras 2017/2018 pelas regiões de São Roque e São Miguel Arcanjo (Figura 1) no estado de São Paulo. A cidade de São Roque está localizada na latitude: 23° 31' 51" Sul e longitude: 47° 8' 8" Oeste e tem o clima (Koppen-Geiger) classificado como Cfb, temperatura média de 17,9°C e pluviosidade média anual de 1391 mm. A região de São Miguel Arcanjo, SP, está localizada na latitude: 23° 52' 50" Sul, Longitude: 48° 0' 38" Oeste, com classificação climática de Köppen-Geiger - Cfb, temperatura média de 18,6°C e uma pluviosidade média anual de 1196 mm.



3.3. Análises bioquímicas

As análises dos compostos fenólicos (fenóis totais, flavonoides totais e antocianinas), aminas biogênicas e atividade antioxidante pelo método DPPH foram realizadas usando três vinhos brancos, quatro vinhos rose e 23 vinhos tintos.

3.3.1. Compostos fenólicos totais (TPC)

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método de Minussi et al (2003). Os resultados foram medidos em uma absorbância de 765 nm e comparados com uma curva de calibração, elaborada com ácido gálico (1 até 40 mg.L⁻¹) e expressos em mg de ácido gálico por litro (mg GAE.L⁻¹).

3.3.2. Flavonoides Totais (TP)

O conteúdo de flavonoides totais foi determinado utilizando o ensaio de cloreto de alumínio (Popova et al. 2004). Os resultados foram medidos em 425 nm e comparados com uma curva de calibração elaborada com quercetina e expressos por mg.L⁻¹.

3.3.3. Antocianinas Totais (AT)

O conteúdo de antocianinas totais foi determinado utilizando o método de pH-diferencial (Mónica Giusti and Wrolstad 2005). A solução aquosa de antocianinas foi adequadamente diluída com tampão de cloreto de potássio, pH

1,0 e tampão de acetato de sódio, pH 4,5 e as leituras realizadas nas absorvâncias de 520 nm e 700 nm após 60 min, e expressos em mg.L^{-1} .

3.3.4. Atividade antioxidante (DPPH)

A análise da atividade antioxidante usando o radical 2,2 – difenil – 1 – picrilhidrazil (DPPH) foi realizada a partir do método proposto por Brand-Williams et al. (1995), com o radical. Os resultados foram expressos em mg Trolox.mL^{-1} .

3.3.5. Extração e análise das aminas biogênicas, aminoácidos e polifenóis.

Todas as amostras foram feitas em triplicatas e extraídas de acordo com o método descrito por Lima et al. (2008). As amostras foram homogeneizadas em ácido perclórico (5% v.v⁻¹), por 30 minutos, a 4° C e centrifugadas a 8000 rpm, durante 20 minutos. Ao sobrenadante foi adicionado 4,5 mol.L^{-1} de carbonato de sódio e 9,3 mmol.L^{-1} de cloreto de dansila em acetona no sobrenadante. Após uma hora foi adicionado 0,87 mol.L^{-1} de prolina (99%). Após 60 minutos no escuro, foi adicionado aos tubos foi adicionado o tolueno para extração das aminas biogênicas. A fase hidrofóbica foi separada após secagem em linha de nitrogênio, as amostras foram ressuspensas em 1,5 mL de acetonitrila. Foram injetados 20 μL em HPLC (Ultimate 3000 BioRS, Dionex-Thermo Fisher Scientific Inc., EUA), acoplado em detector de matriz de diodos (ajustado para leituras a 225 nm), coluna ACE 5 C18 (Advanced Chromatography Technologies, Reino Unido) (5 μm , 25 cm $\times$ 4,6 mm) e fluxo gradiente de 0,7 mL / min, como estabeleceu Dadáková et al. (2009). O gradiente cromatográfico foi estabelecido para acetonitrila 100% (A) e acetonitrila 50% (B), seguindo o seguinte gradiente: 0-2 min, 40% A; 2-4 min, 60% de A; 4-8 min, 65% A; 8-12 min, 85% A; 12-15 min, 95% A; 15-21 min, 85% A; 21-22 min, 75% A; 22-25 min, 40% A. A identificação das aminas e aminoácidos foi realizada comparando o tempo de retenção e o espectro de UV de cada composto com o padrão comercial. Todos os resultados foram comparados com as curvas de calibração de cada padrão e expressos em mg.L^{-1} . Para os polifenóis foi filtrado o vinho em filtro para seringa de 0,45 μm direta em um vial de vidro para análise em HPLC.

3.4. Índice de qualidade Química

O índice de qualidade química, ou CQI, é um índice utilizado para indicar a qualidade do produto. O cálculo tem como base a quantidade de histamina, putrescina e cadaverina, dividido por espermina, espermidina, com o acréscimo de mais um, segundo a equação 1.

$$CQI = \frac{histamina+cadaverina+putrescina}{1+espermina+espermidina} \text{ equação 1}$$

Quanto maior o valor de CQI, menor a qualidade do produto, uma vez que o dividendo contém as aminas biogênicas que mais influenciam negativamente o alimento, dividido por duas poliaminas que possuem potenciais benéficos ao ser humano (MIETZ and KARMAS 1977), sendo o cálculo vinculado à deterioração de alimentos (Diamante et al. 2019).

3.5. Análise Isotópica

Esta análise se dá pela taxa de enriquecimento isotópico ($\delta^{13}\text{C}$), obtido pelo espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS) (Delta S-Finnigan MAT, Bremen, Alemanha). A relação de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se dá pelo padrão internacional de Pee Dee Belemnite (PDB), calculado pela equação 2:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{amostra, padrão}) = \frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} \times 1000 \text{ (equação 2).}$$

As amostras de vinhos foram seladas em cápsulas de 5,0 x 3,5 mm (Elemental Microanalysis) com 0,6 µL de vinho e injetadas em um Analisador Elemental (EA 1108-CHN-Fisons Instruments, Rodano, Itália) e queimados a 1020 °C para combustão e liberação de CO₂, sendo analisado e comparado com o padrão PDB para determinar o enriquecimento isotópico pelo IRMS.

Para extração dos açúcares para a análise de ^{13}C , a metodologia usada foi de acordo com Koziel et al. (1993). Uma alíquota de 100 mL dos vinhos foi centrifugada durante aproximadamente 10 minutos para remoção de sólidos insolúveis, adicionados 4 g de hidróxido de cálcio ao sobrenadante, seguidos por aquecimento a 90 °C, sendo centrifugadas novamente para remoção de resíduos contendo ácidos. Após este procedimento, acidificou o meio com ácido sulfúrico (1 mol.L⁻¹) até o pH de 5,0, elevado sua temperatura até 90 °C e

resfriado a 4 °C, durante o período de 12 horas, para remoção de sulfato de cálcio. A solução restante contendo o açúcar purificado foi analisado isotopicamente para determinação do ^{13}C .

3.6. Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de média (teste de Scott-Knott $p < 0,05$) foram feitos pelo software SISVAR. A Análise de componentes principais (PCA) foi feita pelo software XLSTAT versão 2020 (Addinsoft, França).

4. Resultados

4.1. Análise de Fenóis totais (TPC), Flavonoides totais (TP), Antocianinas Totais (TA) e atividade antioxidante (DPPH)

O vinho da uva 'Violeta' possui o maior teor de compostos fenólicos totais ($12553,9 \text{ mg.L}^{-1}$) comparado com os demais vinhos tintos, o qual contém o teor de flavonoides totais de $1051,4 \text{ mg/L}$, de antocianinas de $755,4 \text{ mg/L}$ e DPPH de $82,1 \text{ mg Trolox/mL}$ (Tabela 1). A uva 'Violeta' foi desenvolvida para agregar coloração (Camargo, Maia, and Nachtigal 2005) apresenta teores de antocianinas em torno de 1533 mg.L^{-1} (Rebello et al. 2013). Vinhos elaborados com uva 'Máximo' também se destacam pelo conteúdo de flavonoides totais ($941,9$ e $668,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e atividade antioxidante (DPPH) $55,3 \text{ mg Trolox.100/MI}$ (Tabela 3). Em sucos da uva 'Máximo' foram encontrados valores elevados de fenóis totais (TPC), flavonoides (TP) e antocianinas (TA)(da Silva et al. 2019), contudo devido as fermentações que ocorrem na produção dos vinhos o conteúdo de fenóis pode ser maior(Ubeda et al. 2020).

Os vinhos roses e brancos mostraram menores compostos fenólicos totais e flavonoides totais que os vinhos tintos, corroborando com a literatura (Zhijing et al. 2018). Todavia, o vinho rose elaborado com 'Niagara Rosada' mostrou valores interessantes de antocianinas totais ($225,5 \text{ mg.100mL}^{-1}$) e atividade antioxidante ($24,6 \text{ mg Trolox.100mL}^{-1}$), maiores que alguns vinhos tintos (tabela 1).

Em nenhum dos vinhos brancos foi detectado conteúdos de antocianinas e flavonoides maiores que os vinhos tintos ou roses. Por outro lado, vale destacar o nível de compostos fenólicos totais do vinho proveniente da uva 'Itália' ($2008,4 \text{ mg.100mL}^{-1}$), além da atividade antioxidante medida pelo DPPH ($14,9 \text{ mg Trolox.mL}^{-1}$) (Tabela 1).

Vinhos	Compostos Fenólicos Totais	Flavonoides totais	Antocianinas Totais	DPPH
tintos secos				
Bordô	6742,1	641,7	333,5	26,1
Cabernet Sauvign.	5298,4	471,3	67,6	18,3
Máximo	10297	941,9	194,7	55,3
Cabernet Franc.	6666,4	425,8	53,7	32,5
Sirah	7411	670,5	69,8	29,9
Corbina e Máximo	5939,2	548,2	62,6	24,8
Corbina e Isabel Precoce	5229,2	472,9	174,2	23
Violeta	12553,9	1051,7	755,4	82,1
Tintos Suaves				
Bordô	5973,8	519,95	135,65	36,3
Máximo	7012,75	668,2	285,35	36
Rosés suaves				
Niagara Rosada	2753	228,2	225,5	24,6
Isabel Precoce	1644,8	162,3	90,7	10,6
Isabel Precoce e Niagara Rosada	1575,5	228,2	6,4	15,2
Máximo e Isabel Precoce	2631,8	327	24	20,4
Branços Suaves				
Niagara Rosada	1385	93,5	1,6	3,1
Itália	2008,4	109,4	0,8	14,9
Isabel Precoce	1419,7	110,5	0,8	8,5

Tabela 1. Compostos fenólicos totais expresso em mg de ácido gálico por litro (mg GAE.L⁻¹), Flavonoides totais expresso em mg.L⁻¹, antocianinas totais expresso em mg.L⁻¹, DPPH expresso em mg Trolox.mL⁻¹.

4.2. Aminoácidos e monoaminas (neurotransmissores)

O estudo de aminoácidos e aminas bioativas em vinhos tintos, rose e branco mostraram variações em função do genótipo utilizado, bem como das misturas das diferentes uvas produzidas em região subtropical do Brasil (Gomez-Gomez 2020). Entre os vinhos tintos, tintos suaves produzidos com uvas do genótipo ‘Bordo’ contêm os maiores teores de triptofano e 5-hidroxitriptofano. Teores elevados de triptofano e 5-hidroxitriptofano em produtos derivados da uva ‘Bordo’ também foi descrito por Monteiro et al. (2020). Resultado interessante foi encontrado nos vinhos rose de ‘Niagara Rosada’, com valores de 56.70 mg/L e 78.76 mg/L de triptofano e 5-hidroxitriptofano, respectivamente (tabela 2), valores considerados altos para uma uva tipicamente de mesa. Outros estudos com ‘Niagara Rosada’ também demonstraram teores superiores de 5-hidroxitriptofano em relação à triptofano (Gomes et al., 2021).

Em todos os vinhos analisados, é clara a evidencia de maiores conteúdos de 5- hidroxitriptofano, comparado com triptamina, o que pode ser um indicativo da via de síntese de serotonina nestas uvas (tabela 2). Em animais, a via de síntese ocorre pela formação de 5-hidroxitriptofano a partir de triptofano, via triptofano hidroxilase (TPH), e após descarboxilação a formação de serotonina (Tanis et al., 2008). Em plantas, a via preferencial é pela enzima triptofano descarboxilase (TDC), quando o triptofano é descarboxilado para formar a triptamina e pela ação da triptamina-5-hidroxilase (T5H) para a síntese de serotonina (Kang et al., 2008). Entretanto, outros estudos demonstraram que pode ocorrer a síntese pela formação de 5-hidroxitriptofano (Diamante et al., 2019), como parece ser a via preferencial de síntese de serotonina nas uvas, como também encontrado por Gomes et al. (2021) em uvas 'Niagara Rosada'.

Serotonina é sintetizada a partir de triptofano e tem sido considerada potente antioxidante em plantas (Gomez et al., 2020) e em animais (Azouzi et al., 2017; Strasser et al., 2016). Em todos os vinhos comerciais analisados neste estudo foi detectada serotonina e os teores variaram em função do genótipo usado na elaboração do vinho. Entretanto, grandes variações foram observadas mesmo entre os genótipos, porém devido ao processo de vinificação, os vinhos secos tintos produzidos da uva 'Bordô' mostraram maiores teores de serotonina (1.80 mg/L) quando comparados com os vinhos tintos suaves produzidos do mesmo genótipo (0.51 mg/L). Vale destacar o conteúdo de serotonina nos vinhos rose e branco proveniente da uva 'Niagara Rosada' (3.29 mg/L), os quais foram superiores as demais bebidas analisadas. Outro dado relevante, é o conteúdo dessa amina em vinhos tintos secos em relação às demais aminas e aos demais vinhos, isto é, essa amina foi a que possui maior teor dentre as outras analisadas. Dopamina, molécula presente em plantas e animais, foi predominante nos vinhos tintos suaves elaborados com a uva 'Bordo' (1.37 mg/L), enquanto que vinhos tintos (secos ou suaves) elaborados com uva 'BRS Maximo' contém os menores teores dessa catecolamina (0.40 e 0.42 mg/L, respectivamente). Atualmente, muito tem sido discutido sobre a alimentação e a saúde, principalmente, em épocas de pandemia, como Covid-19 e estudos demonstram a necessidade de ingestão

de substâncias benéficas para a saúde mental, como a ingestão de neurotransmissores, incluindo serotonina e dopamina (Pashei., 2021).

Nos vinhos tintos, roses ou brancos, não foi detectada variação significativa em relação aos níveis de putrescina e o conteúdo foi abaixo de alguns estudos com vinhos brancos e tintos (Ordóñez et al., 2017). Resultados semelhantes quanto a significância dos dados podem ser descritos para cadaverina em vinhos roses e brancos, entretanto, comparando os vinhos tintos, o elaborado com 'Sirah' apresentou o maior conteúdo (1,01 mg/L) (tabela 2). Em vinhos croatas de diferentes regiões, o nível de cadaverina em vinhos atingiu 2.51 mg/L, resultado muito superior ao detectado neste estudo. Nenhum dos vinhos analisados atingiu limite superior em relação às aminas como putrescina e cadaverina, as quais têm sido relacionadas com baixa qualidade de algumas bebidas (Gomez et al., 2020) ou as condições sanitárias (Mitar et al., 2018). Alguns estudos relatam que essas diaminas estão entre as principais aminas que devem ser estudadas em vinhos (Pineda et al., 2012), pois geralmente são indicadoras de contaminação. Putrescina ocorre naturalmente em plantas e de acordo com Leitão et al. (2005), os vinhos podem conter essa diamina em função do seu teor nas uvas, ou pode ser produto da fermentação ou da presença de bactérias deteriorantes (Munoz-Esparza et al., 2019), indicando possível contaminação. Entretanto, apesar da possível contaminação, ambas diaminas foram descritas em diversos vinhos (Ramos et al., 2014), e de acordo com Landete et al. (2005) as diferenças dos níveis de putrescina, por exemplo, podem ser atribuídas ao genótipo, assim como, as condições de cultivo, as quais certamente irão influenciar os níveis de diversas aminas biogênicas.

Vinhos	Triptofano	5hidroxi	Triptamina	Serotonina	Dopamina	Putrescina	Cadaverina	Histamina	Tiramina	Espermidina	Espermina	CQI
Tintos Secos												
Bordô	39,52 d	58,58 d	1,26 ^{ns}	1,80 a	0,92 b	0,17 ^{ns}	0,54 c	0,65 b	0,51 c	0,55 b	0,28 f	1,50 c
Cabernet Sauvig.	31,81 e	46,65 e	0,82	1,02 c	1,04 b	0,22	0,47 d	0,31 c	0,17 g	0,06 f	0,27 f	1,23 d
Máximo	18,04 g	25,56 g	1,41	0,82 d	0,42 f	0,33	0,43 e	0,23 d	0,28 e	0,16 e	0,50 e	1,41 c
Cabernet Frank	25,23 f	36,56 f	1,02	0,69 e	0,74 c	0,19	0,49 d	0,11 g	0,21f	0,04 g	0,22 g	1,24 d
Syrah	25,19 f	34,84 f	2,00	1,45 b	0,54 e	0,24	1,01 a	0,92 a	0,24 f	0,21 c	1,23 a	1,62 b
Corbina + Máximo	46,52 c	64,28 c	1,39	1,79 a	0,52 e	0,20	0,16 i	0,02 h	0,31 e	0,16 e	0,12 h	1,95 a
Corbina + Isabel	55,40 b	76,30 b	1,83	1,02 c	0,71 d	0,28	0,61 b	0,15 f	0,45 d	0,19 d	0,93 c	0,90 e
Violeta	13,99 i	22,26 h	1,51	0,82 d	0,69 d	0,28	0,27 g	0,05 h	1,04 a	0,61 a	0,07 i	0,59 f
Tintos Suaves												
Bordô	69,10 a	100,23 a	0,91	0,51 f	1,37 a	0,28	0,30 f	0,19 e	0,60 b	0,20 c	0,78 d	0,75 e
Máximo	9,08 i	14,09 i	1,26	0,46 f	0,40 f	0,20	0,21 h	0,07 h	0,40 d	0,16 e	1,13 b	0,43 g
Rosés Suaves												
Isabel P. + Niagara R.	28,48 b	40,71 b	1,03 ^{ns}	0,07 b	0,47 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,02 b	0,20 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,14 c
Máximo + Isabel P.	12,35 c	16,94 c	1,08	0,31 b	0,27	0,22	0,10	0,01 b	0,13	0,14	0,05	1,08 b
Niagara Rosada	56,70 a	78,76 a	1,07	3,29 a	0,17	0,08	1,26	2,23 a	0,45	0,21	0,17	6,80 a
Isabel	25,47 b	36,68 b	0,94	0,15 b	0,03	0,07	0,06	0,02 b	0,34	0,11	0,02	0,60 b
Branços Suaves												
Niagara Rosada	32,27 ^{ns}	45,84 ^{ns}	0,79 ^{ns}	0,55 b	0,02 ^{ns}	0,09 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,01 b	0,19 b	0,05 b	0,005 b	2,86 ^{ns}
Itália	39,59	54,73	0,92	1,69 a	0,05	0,23	0,08	0,23 a	0,34 a	0,18 a	0,03 a	3,73
Isabel Precoce	34,47	49,30	0,73	0,40 b	0,04	0,10	0,05	0,01 b	0,16 c	0,04 b	0,0006 b	2,33

Tabela 1. Teores de aminoácidos e aminas biogênicas em vinhos, valores expressos em mg/L, teste de Scott-Knott p<0,05 comparando todos os tipos de vinhos com eles mesmos, as letras mostram os maiores valores e se possuem diferenças estatísticas.

Algumas aminas biogênicas podem ser consideradas danosas à saúde e são correlacionadas com intolerância ao vinho (Konakovsky et al., 2011), como é o caso da histamina e tiramina. Ambas as aminas ocorreram em maiores níveis entre os vinhos tintos elaborados com uvas ‘Sirah’ e ‘Violeta’ (0.92 e 1.04 mg/L, respectivamente). Vinho rose, apesar de conter níveis altos de triptophano e 5- hidroxitriptofano, contem teores maiores de histamina (2,23 mg/L) (tabela 2). Apesar destes valores se destacarem numa análise comparativa, o conteúdo ingerido pode não ser danoso para indivíduos menos sensíveis, embora vinho tinto de ‘Sirah’ apresenta também maiores teores de cadaverina. Os teores de histamina e tiramina estão próximos aos níveis descritos nos vinhos Chardonnay descritos por Bordiga et al. (2020) e abaixo do encontrado em sete vinhos australianos de alta qualidade (Konakovsky et al., 2011). Tanto putrescina como cadaverina, apesar de ocorrerem em baixas quantidades, podem potencializar o efeito negativo de histamina e tiramina, aminas consideradas as mais tóxicas pela European Food Safety Authority (EFSA, 2011).

Entre os vinhos tintos, os maiores níveis de espermidina foram detectados naqueles elaborados por ‘Violeta’ (0,61 mg/L), enquanto que ‘Shiraz’, contém os maiores teores de espermina (1,23 mg/L). O conteúdo de espermidina é maior que espermina na maioria dos vinhos analisados, independente do genótipo usado para elaboração. Alguns estudos demonstram que em produtos de origem de plantas contêm maiores teores de espermidina, quando comparado com espermina (Bauza et al., 2007). Vale ressaltar que ambas poliaminas podem agir como antioxidantes, eliminando radicais livres podendo ser importante para a manutenção da qualidade do produto (Munoz-Esparza et al., 2019),.

Para melhor visualização dos resultados, analisamos os resultados através da técnica de multivariada (PCA, análise de componentes principais) dos vinhos tintos, roses e brancos separadamente, em relação ao perfil de aminas detectado via HPLC (Figuras 2, 3 e 4). Nos vinhos tintos, PC1 (componente principal um) e PC2 (componente principal dois) explicaram 48,87 % da variância dos dados, devido provavelmente, aos vinhos serem elaborados com diferentes genótipos e técnicas de vinificação (Fig. 2). Foi notado que os

vinhos tintos secos e suaves apresentam maiores conteúdos de amins quando comparados aos vinhos brancos (tabela 2), assim como descrito em outros estudos (Konakovsky et al., 2011, Martuscelli et al., 2013). A fermentação malolática, que converte ácido málico em ácido lático, ocorre frequentemente em vinhos tintos, na qual o contato com a casca é prolongado, diferente do que acontece na maioria dos vinhos brancos. A fermentação que a bactéria do ácido lático faz, produz amins biogênicas, elevando o conteúdo nos vinhos tintos e roses quando comparados aos os vinhos brancos (Konakovsky et al., 2011).

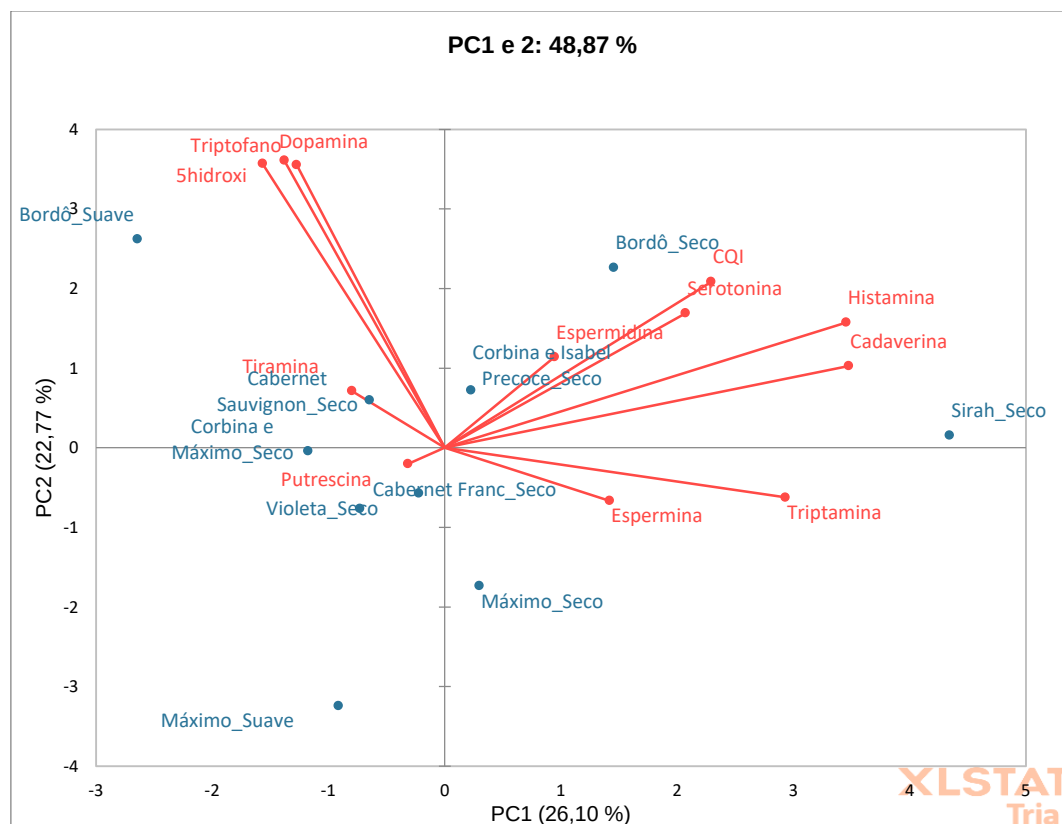


Figura 2. Análise dos principais componentes (PCA) das poliaminas dos vinhos tintos.

Os vinhos elaborados com ‘Sirah’ e ‘Bordô’ agruparam-se na PC1+ e PC2+. Vinhos ‘Syrah’, apesar do teor de espermina (1,23 mg/L), também apresentaram maior conteúdo de cadaverina (1,01 mg/L) e histamina (0,92 mg/L), amins que podem promover danos a saúde, contudo valores relevantes de serotonina (tabela 2). Por outro lado, apesar dos baixos níveis de espermina (0,28 mg/L), os vinhos ‘Bordo’ apresentam níveis consideráveis de histamina (0,65 mg/L). Vinhos elaborados com uvas ‘Violeta’ mostram valores altos de putrescina (0,28 mg/L) e tiramina (1,02 mg/L), sendo agrupados na

PC1-. Vinhos tintos suaves elaborados com uvas 'Bordo' foram agrupados na PC1- e PC2+, devido ao conteúdo de triptofano (69,10 mg/L), 5-hidroxitriptofano (100,23 mg/L) e dopamina (1,37 mg/L) (Fig. 2).

Vinhos roses elaborados com uvas 'Niagara Rosada' apresentaram os maiores conteúdos de aminoácidos e aminas determinados nesse estudo, exceto putrescina (Tabela 2 e Fig. 2). Devido a esse resultado, esses vinhos foram agrupados isoladamente na PC1+ e PC2-. Vale ressaltar que esses vinhos apresentaram conteúdos de cadaverina (1,26 mg/L), histamina (2,23 mg/L) e tiramina (0,45 mg/L), além de altos níveis de serotonina (3,29 mg/L), valores mais elevados que os demais genótipos, mostrando um grande fator positivo. Entre os vinhos brancos, aqueles elaborados com uvas 'Italia' foram agrupados na PC1+, que explica 84,50 % dos dados (Figura 3, Tabela 1).

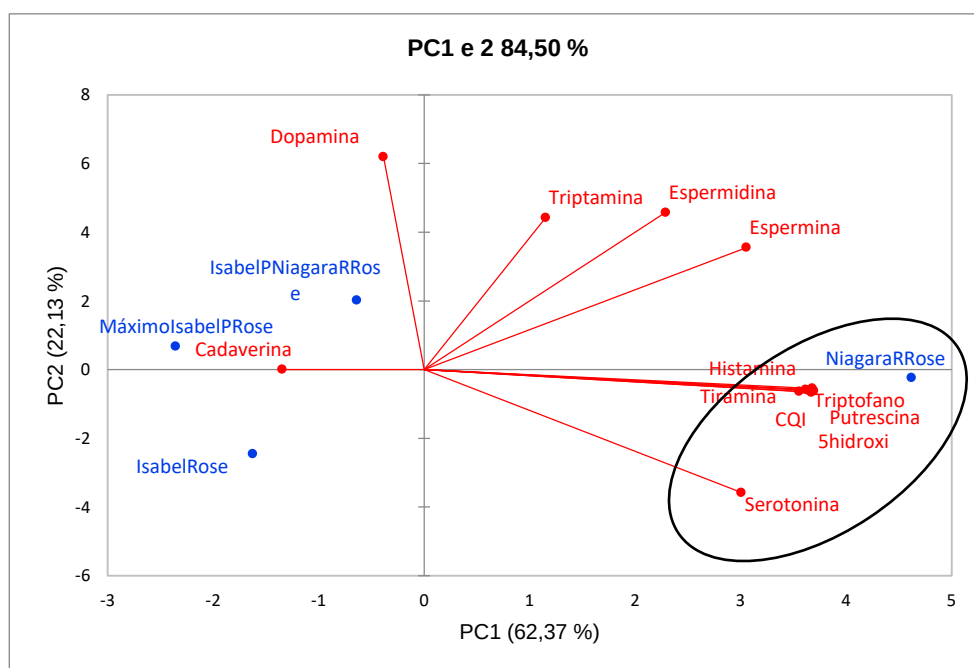


Figura 3. Análise dos principais componentes (PCA) das poliaminas dos vinhos rose.

Os resultados obtidos mostram que o teor das aminas biogênicas pode ter sido influenciado pelas condições de vinificação como a temperatura, grau alcoólico e concentrações de aminoácidos, de todas as formas, individualmente e em forma de compostos. Estudos observaram que as concentrações de aminas biogênicas dependem diretamente com as condições de produção do vinho (Garcia-Marino et al., 2010, Sass-Kiss et al., 2000), e o

pH está diretamente ligado com a produção de amins biogênicas no vinho. Logo todos os vinhos tintos, por possuírem uma maior taxa de fermentação malolática, têm seus pH geralmente maiores que o dos vinhos brancos. Consequentemente, os teores de amins biogênicas em vinhos brancos são menores que os dos vinhos tintos (Garcia-Marino et al., 2010).

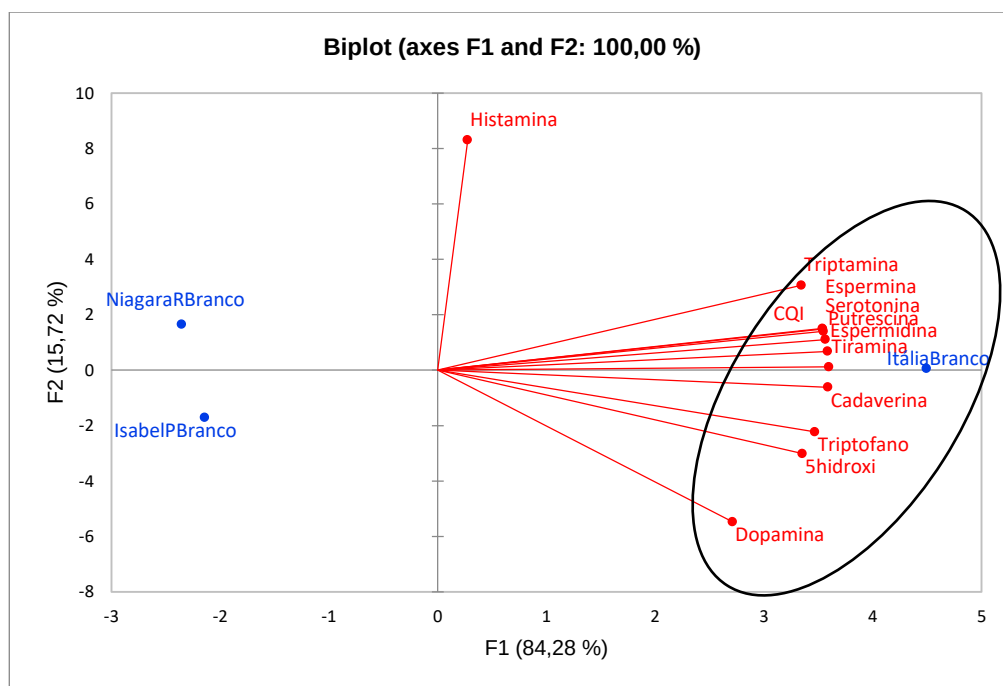


Figura 4. Análise dos principais componentes (PCA) das poliaminas dos vinhos brancos.

Em estudos prévios, alguns autores já identificaram as diferenças no conteúdo de amins biogênicas em vinhos tintos, branco e rose, pela diferença de técnica de vinificação (Tassoni, Tango, & Ferri, 2013).

Da mesma forma, os iniciadores do processo de fermentação malolática devem ser considerados para o processo de vinificação, sendo encorajado à adição dos mesmos (Lopez et al., 2011). Contudo, nenhuma referência foi encontrada sobre as interações entre os fatores examinados neste estudo.

4.3. Perfil de compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são substancias naturais compostas por grupamentos de hidróxidos ligados à um anel aromático ou anel benzeno. Sendo encontrados em muitos vegetais e frutas, incluindo seus derivados como é o caso do vinho (Gutiérrez-Escobar et al., 2021). Seus teores variam de

região para região, de acordo com o clima local, processo de produção e tipos de agentes que possam acometer a planta (doenças, fungos, insetos e etc).

Vinhos	Gallic	P-Coumaric	Caffeic	trans-ferulic	trans-cinamic	Chlorogenic	Rutin	Quercetin	3-O-metilquercetin	Kaempferol
Tintos Secos										
Bordô	3,44 b	0,73 b	2,77 a	2,52 b	0,05 ^{ns}	6,10 d	0,48 d	0,20 ^{ns}	0,17 c	0,17 b
Cabernet Sauvig.	4,76 b	0,15 e	0,34 e	0,55 g	0,04	1,70 g	0,39 e	0,16	0,01 e	0,02 c
Máximo	3,31 b	1,12 a	1,05 c	2,26 c	0,06	7,82 c	0,31 f	0,15	0,12 d	0,22 b
Cabernet Frank	8,33 a	0,43 d	0,18 f	0,44 h	0,06	1,44 h	0,66 b	0,15	0,01 e	0,02 c
Syrah	4,03 b	0,22 e	0,77 d	2,20 c	0,06	6,28 d	0,56 c	0,16	0,30 b	0,31 a
Corbina + Máximo	4,23 b	0,24 e	0,86 d	0,89 f	0,04	4,37 e	0,71 b	0,09	0,04 e	0,03 c
Corbina + Isabel	3,32 b	0,52 c	0,36 e	1,69 d	0,06	12,64 b	0,84 a	0,07	0,01 e	0,01 c
Violeta	2,97 b	0,66 b	0,26 f	3,34 a	0,07	19,36 a	0,37 e	0,16	0,39 a	0,06 c
Tintos Suaves										
Bordô	3,21 b	0,67 b	1,77 b	1,49 e	0,04	3,67 f	0,36 e	0,13	0,20 c	0,33 a
Máximo	2,69 c	0,73 b	0,98 c	1,17 f	0,09	4,34 e	0,24 f	0,11	0,06 d	0,12 c
Rosés Suaves										
Isabel P. + Niagara R.	1,73 ^{ns}	0,14 d	0,33 d	0,34 d	0,10 a	1,78 c	0,24 ^{ns}	0,06 ^{ns}	0,02 b	0,001 c
Máximo + Isabel P.	2,11	0,43 b	0,75 c	0,89 b	0,10 a	1,31 d	0,22	0,06	0,04 a	0,02 b
Niagara Rosada	2,96	0,52 a	2,63 a	0,94 a	0,03 b	4,94 a	0,27	0,07	0,001 c	0,06 a
Isabel	2,55	0,20 c	1,63 b	0,55 c	0,10 a	1,89 b	0,21	0,04	0,02 b	0,003 c
Branços Suaves										
Niagara Rosada	1,77 ^{ns}	0,58 a	1,44 b	0,29 a	0,14 ^{ns}	1,22 b	0,21 ^{ns}	0,04 ^{ns}	0,003 ^{ns}	0,01 b
Itália	1,58	0,28 b	0,37 c	0,10 b	0,14	11,33 a	0,21	0,04	0,004	0,30 a
Isabel Precoce	1,83	0,59 a	1,57 a	0,26 a	0,14	1,16 b	0,21	0,04	0,003	0,03 b
Vinhos	3-hydroxtirosol	trans-resveratrol	Luteolina	Catechin	Cyanidin 3,5-diglucoside	Delphinidin 3-O-glucoside	Cyanidin 3-O-glucoside	Malvidin 3,5-diglucoside	Peonidin 3-O-glucoside	Malvidin 3-O-glucoside
Tintos Secos										
Bordô	0,33 c	0,0029 b	0,44 a	1,86 e	3,29 b	1,18 c	0,31 b	27,78 a	0,14 b	0,76 e
Cabernet Sauvig.	0,52 b	0,0026 b	0,06 b	1,66 f	0,54 f	0,56 e	0,13 d	1,36 g	0,21 a	2,17 a

Máximo	0,36 c	0,0097 b	0,05 b	1,70 f	1,99 c	1,29 b	0,32 b	13,87 c	0,28 a	1,68 c
Cabernet Frank	0,40 c	0,1609 a	0,05 b	2,26 d	0,36 h	0,62 e	0,11 d	0,95 h	0,22 a	1,88 b
Syrah	0,45 b	0,0027 b	0,09 b	2,54 c	0,46 g	0,37 f	0,10 d	1,18 g	0,15 b	1,07 d
Corbina + Máximo	0,35 c	0,0028 b	0,05 b	0,63 h	0,31 h	0,18 g	0,10 d	2,26 f	0,08 b	0,65 f
Corbina + Isabel	0,16 e	0,0028 b	0,08 b	0,88 g	1,07 d	0,90 d	0,22 c	12,75 d	0,14 b	2,06 b
Violeta	0,29 d	0,0036 b	0,14 b	1,91 e	58,63 a	4,45 a	0,43 a	21,23 b	0,12 b	0,27 h
Tintos Suaves										
Bordô	0,37 c	0,0028	0,06 b	4,74 a	0,66 e	0,24 g	0,13 d	11,86 d	0,08 b	0,38 g
Máximo	1,38 a	0,0030	0,05 b	3,45 b	1,04 d	0,89 d	0,23 c	7,72 e	0,22 a	1,50 c
Rosés Suaves										
Isabel P. + Niagara R.	0,06 b	0,0025 b	0,04 b	2,52 a	Nd	Nd	Nd	Nd	0,07 ^{ns}	Nd
Máximo + Isabel P.	0,05 b	0,0025 b	0,04 b	2,53 a	0,02 b	0,01 b	0,01 ^{ns}	0,36 b	0,05	0,17 b
Niagara Rosada	2,66 a	0,4883 a	0,11 a	1,76 b	0,50 a	0,12 a	0,04	5,60 a	0,05	0,25 a
Isabel	0,05 b	0,0025 b	0,04 b	2,53 a	Nd	Nd	0,03	0,36 b	0,05	0,17 b
Branços Suaves										
Niagara Rosada	0,40 b	0,0025 ^{ns}	0,05 b	4,96 ^{ns}	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Itália	0,76 a	0,0025	0,08 a	4,92	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Isabel Precoce	0,40 b	0,0025	0,05 b	4,87	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd

Tabela 2. Teores de polifenóis nos vinhos, valores expressos em mg/L, teste de Scott-Knott $p < 0,05$ comparando todos os tipos de vinhos com eles mesmos, as letras mostram os maiores valores e se possuem diferenças estatísticas.

Os vinhos secos produzidos com a uva do genótipo 'Bordô' apresentaram teores elevados em praticamente todos os compostos fenólicos analisados, os vinhos provenientes da uva 'BRS Violeta' mostraram altos teores de ácido clorogênico (19,36 mg/L), ácido que auxilia no controle da diabetes inibindo a translocase glicose-6-fosfato-1 e reduzindo o gradiente de sódio que faz o transporte da glicose no organismo (K.W. Ong et al 2013), vinhos elaborados de violeta também apresentaram teores elevados de 3-o-metilquercetina e ácido trans-ferulico. Outros destaques citando o mesmo ácido foi no vinho branco produzido com uvas 'Itália' (11,33 mg/L), pelo blend de 'Corbina com Isabel Precoce' (12,64 mg/L) e 'Niagara Rosada' (4.98 mg/L), para os vinhos rose (tabela 2).

Outro ácido muito importante da manutenção da vida é o ácido gálico que possui propriedades anticarcinogênica, antimicrobial, antimutagênicas, antiangiogênicas e anti-inflamatórias (Dludla et al. 2019), e o vinho proveniente do genótipo 'Cabernet Frank' mostrou o maior teor de ácido gálico dentre os analisados (8,33 mg/L), possuindo um teor muito maior quando comparado com o vinho da uva 'Cabernet Sauvignon' (4,76 mg/L) o vinho que possui o segundo maior teor do ácido dentre os vinhos analisados (tabela 1). Entre os vinhos brancos, todos mostraram baixos valores de ácido gálico, mostrando a importância da casca no processo de produção.

Além disso, os ácidos gálico, ferúlico, caféico, clorogênico, e a catequina são responsáveis por auxiliar as antocianinas que compõem a pigmentação dos vinhos como, por exemplo, a peonidina, cianidina e malvidina, as antocianinas são muito susceptíveis a degradação e sabe-se que a estabilidade das cores é diretamente ligada com o pH, temperatura, presença de enzimas, luz e outros fatores (Eiro & Heinonen. 2002). Essa característica de auxiliar na coloração do vinho chama-se copigmentação e é muito importante para à viticultura, foi observado que, vinhos com altos teores de antocianinas possuem também valores elevados desses ácidos indicando que os teores desses ácido podem estar diretamente ligados com o tipo de vinho de vinho produzido (tinto, branco ou rose) (Liao et al., 1992), uma vez que as uvas 'BRS Violeta' e 'Máximo' foram originalmente produzidas para dar coloração

aos sucos, logo podem possuir altos teores de ácidos benéficos ao ser humano.

Dois outros importantes polifenóis encontrados neste estudo, foram a quercetina e kaempferol, cujo papéis na saúde humana são de auxiliar na ação anti-inflamatória, fortalecer o sistema imunológico e ação anti-carcinogênica (Dabeek et al., 2019), uma de suas vias metabólicas é através da respiração celular da planta (fotossíntese) (Agati et al., 2012) com o auxílio de uma enzima chamada flavonol sintetase a partir da molécula de dihidrokaempferol para o kaempferol e dihidroquercetina para a molécula de quercetina. Ambos os processos estão ligados à intensidade luminosa que a planta recebe durante seu cultivar, estudos mostram que o kaempferol e quercetina estão ligados ao excesso de intensidade luminosa (raios UV) ou a falta de intensidade luminosa, sendo os dois compostos sintetizados na casca da uva (Mattivi et al., 2006). Dentre os vinhos tintos e secos o cultivar de 'Sirah' produziu a maior quantidade de kaempferol (0,31 mg/L) e a segunda maior de quercetina (0,16 mg/L) e também o segundo maior teor de seu derivado metilado a metilquercetina (0,30 mg/L) Sendo a uva 'Violeta' o destaque em todos os compostos fenólicos (tabela 1). Outros dois fatores que podem ser ressaltados é que o vinho suave da uva 'Bordô' possui um teor maior de kaempferol (0,33 mg/L) quando comparado com o vinho proveniente da uva 'Sirah', podendo estar correlacionado ao fato dos vinhos suaves serem produzidos com uma maior quantidade de açúcares, quando comparado com vinhos secos, e a mesma ideia possivelmente pode valer para o vinho branco proveniente da uva 'Itália' (0,30 mg/L)(tabela 2).

Para melhor visualização dos resultados, analisamos os resultados através da técnica de análise dos componentes principais componentes (PCA) dos vinhos tintos, roses e brancos separadamente, em relação ao perfil de amins detectado via HPLC (Figuras 5, 6 e 7). Nos vinhos tintos, PC1 (componente principal um) e PC2 (componente principal dois) explicaram 52,74 % da variância dos dados. Foi notado que os vinhos tintos secos e suaves e os vinhos rose apresentam mais compostos. Pois eles possuem antocianinas que confere cor aos vinhos, moléculas que os vinhos brancos não possuem. Nos vinhos tintos, pode se observar que os compostos correlacionados foram o

kaempferol, catequina, ácido cafeico e quercetina todos localizados em PC1+ e PC2+, juntamente com os vinhos secos das uvas 'Bordô' e 'Máximo' e o vinho suave da uva 'Bordô', sendo que o vinho suave está próximo à catequina e kaempferol que são substâncias produzidas a partir da via metabólica da respiração (Agati et al., 2012) e possuindo os maiores teores dos compostos (4,74 mg/L e 0,33 mg/L respectivamente). Já o vinho suave da uva 'Máximo' apresentou certa correlação com a catequina, entretanto ele apresentou o maior teor de 3-hidroxitirosol (1,38 mg/L) mostrando uma predominância em outra via metabólica.

O vinho proveniente da uva 'Violeta', localizado em PC1+ e PC2-, ficou correlacionado com a maioria das moléculas de pigmentação dos vinhos, reforçando seu potencial de dar cor aos produtos, funcionalidade inicial deste genótipo (EMBRAPA, 2006). Já os vinhos finos provenientes das uvas 'Cabernet Sauvignon' e 'Cabernet Franc' se encontram no quadrante PC1- e PC2-, correlacionados com ácido gálico, resveratrol, e malvidina 3-O-glucósido, corroborando com estudos previamente realizados, onde os teores destes compostos são maiores nestes cultivares devido à espessura da casca (E. Obreque-Slier et al., 2012).

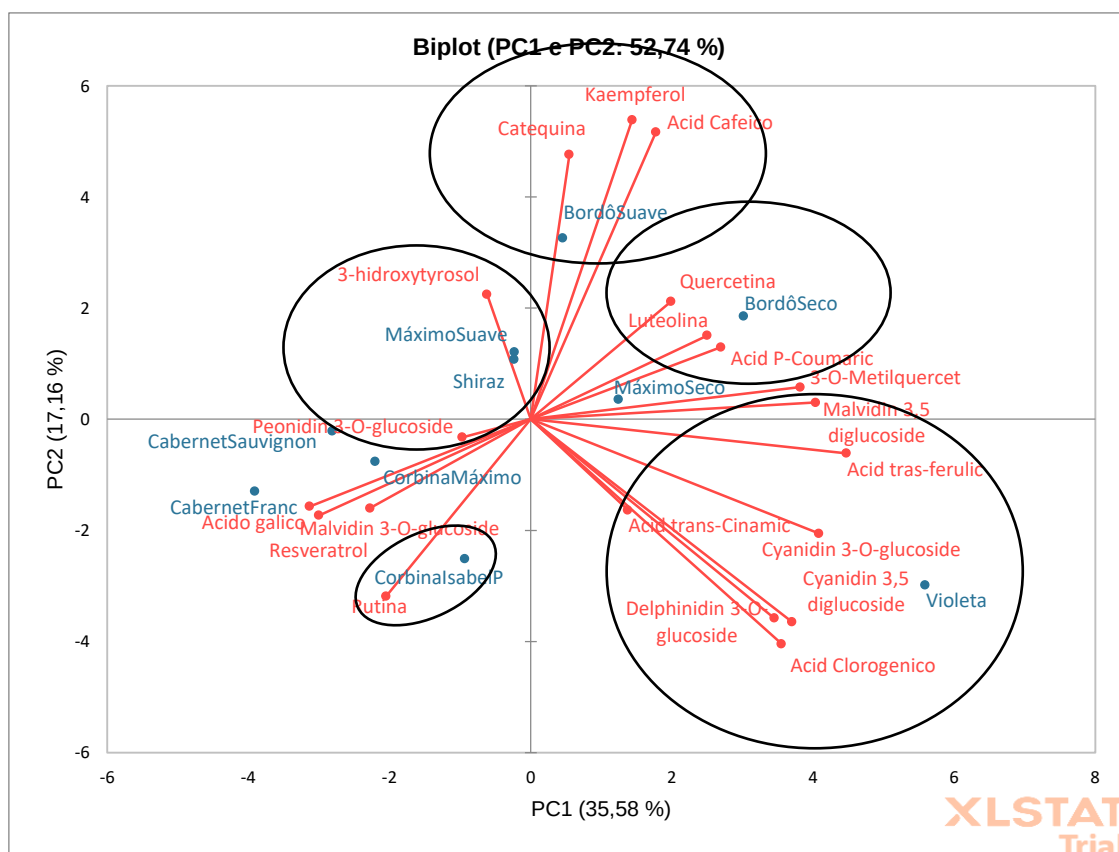


Figura 5. Analise dos principais componentes (PCA) de polifenóis dos vinhos tintos.

Já o vinho do blend de ‘Corbina’ e ‘Isabel Precoce’ localizado no mesmo quadrante supracitado, demonstrou ter maior níveis de rutina (0,84 mg/L) (Fig. 5 e tabela 2).

Em vinhos rose (Figura 6. Tabela 2) elaborado com uvas ‘Niagara Rosada’ apresentaram os maiores conteúdos de quase todos os componentes deste estudo, exceto ácido trans-cinamico, delphinidina 3-O-glucósido, catequina, 3-O-metilquercetina e peonidina 3-O-glucósido (tabela 2). Devido a esse resultado, o vinho foi agrupado isoladamente em PC1+ e PC2-, sendo que o outro composto não citado encontra-se em PC1+ (Fig. 6).

Vale ressaltar que apesar dos menores níveis do vinho proveniente do cultivar ‘Niagara Rosada’ dos compostos localizados no quadrante PC1-, apenas no composto 3-O-metilquercetina ocorre uma diferença grande quando comparado entre os vinhos deste estudo, 0,001 mg/L para o vinho elaborado com ‘Niagara Rosada’ e 0,04 mg/L para o vinho proveniente do blend de uvas ‘Máximo com Isabel Precoce’, devido o fator do vinho produzido com ‘Niagara Rosada’ ser o que possui maior teor em quase todos os compostos, os componentes explicaram um total de 87,70% dos dados.

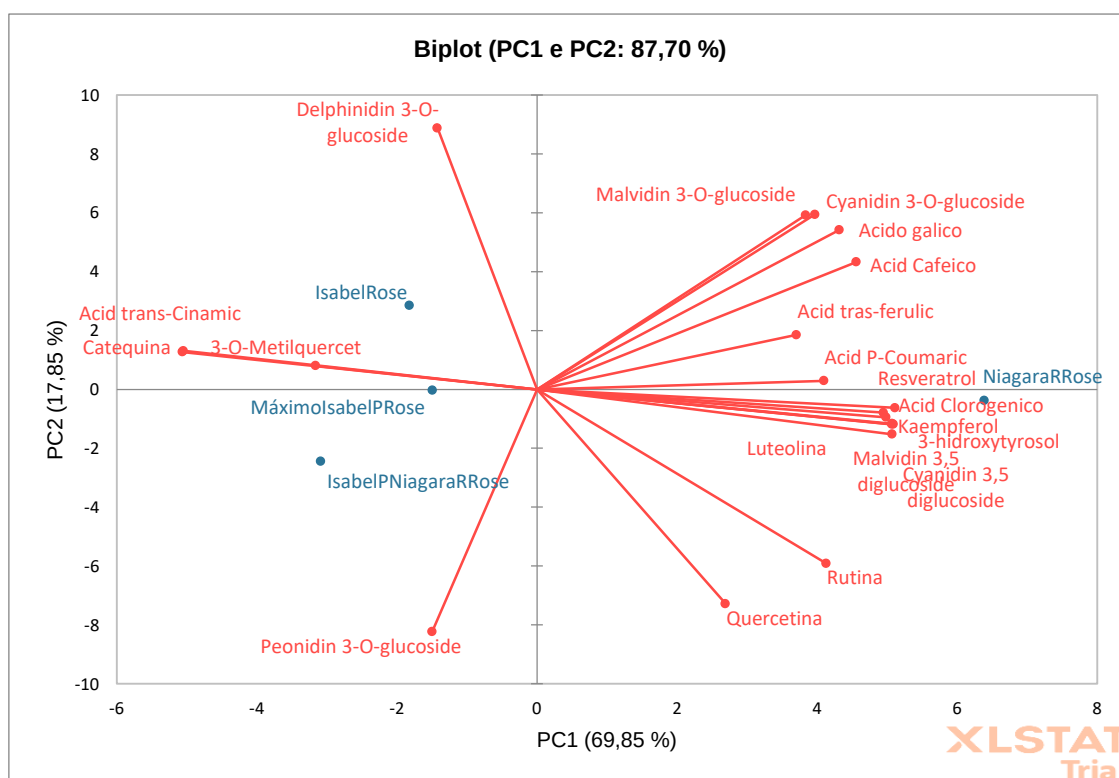


Figura 6. Analise dos principais componentes (PCA) de polifenóis dos vinhos rose.

Dentre os vinhos brancos, o que se destaca é o vinho produzido com uva 'Itália', possuindo os maiores teores em diversos compostos e localizados no quadrante PC1-, e dentre todos os compostos vale ressaltar o maior teor de ácido clorogênico encontrado no vinho (11,33 mg/L), uma vez que, os vinhos brancos são produzidos sem contato nenhum com a casca, os mesmos tem menores tendências em obterem altos teores de polifenóis durante o processo de produção, corroborando com a literatura (Fuhrman et al., 2001), entretanto o teor de ácido clorogênico é maior que a grande maioria dos vinhos tintos, o componente principal PC1, explica 78,16% dos dados e a somatória 100% dos dados, vinhos elaborados de Niágara Rosada se destacaram nos teores de p-Coumarico e trans ferulico. (Figura 7, Tabela 2).

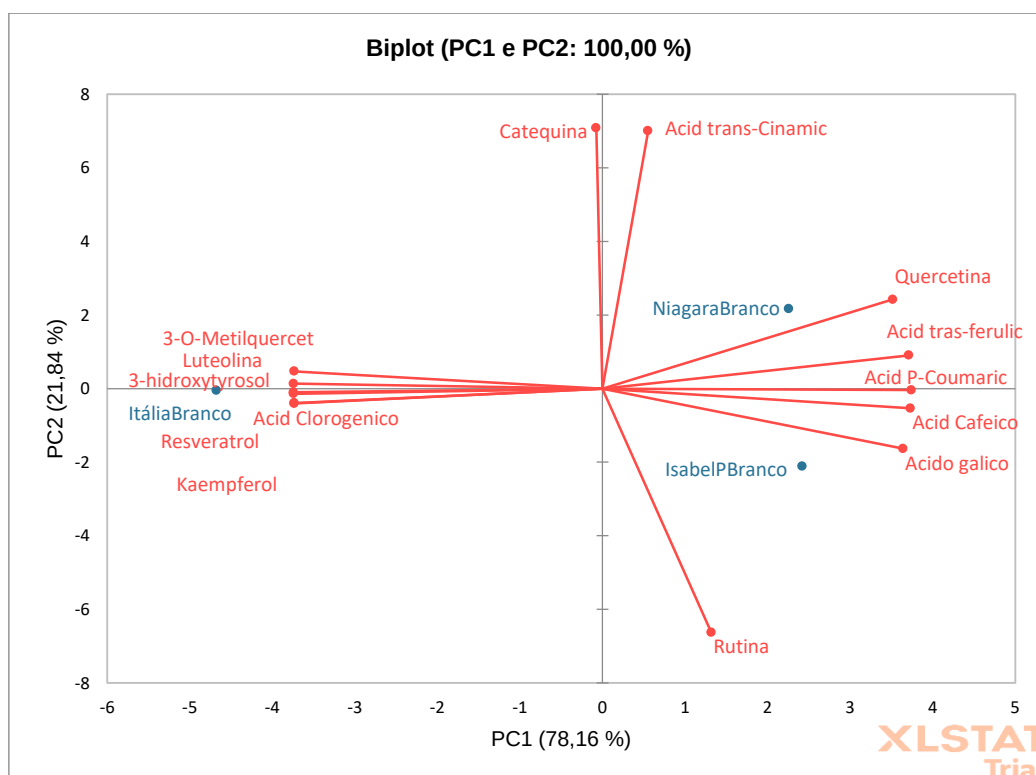


Figura 7. Análise dos principais componentes (PCA) de polifenóis dos vinhos brancos.

4.4. Análise Isotópica

A análise isotópica foi feita para verificar se houve adulteração nos vinhos em relação à adição de açúcares. A legislação Brasileira para produção de vinhos (Lei Nº 7,678, de novembro de 1988) prevê que os vinhos devem conter pelo menos 70% de açúcares da própria planta (proveniente de plantas

C3). Menores valores são considerados adulterações dos produtos, por isso os dados já foram convertidos para porcentagem. Detectou-se cinco vinhos com adulterações, os vinhos tintos das uvas, 'Máximo' das uvas 'Corbina e Máximo', 'Corbina e Isabel Precoce', o vinho rose das uvas 'Isabel precoce e Niagara rosada' e o vinho branco da uva 'Isabel Precoce'. Nota-se que vinhos que mostraram maiores teores de aminoácidos, serotonina e dopamina, não apresentaram adulteração de açúcares.

Apenas no vinho da uva 'Shiraz' não foi detectada adição de açúcares proveniente de plantas C4 (cana-de-açúcar na maioria dos casos). Em todos os outros a adição ocorreu e pode ocasionar uma alteração de qualidade (Gomez-Gomez et al., 2018).

Amostras	%C3
Vinhos tintos secos	
Bordo	74,28
Cabernet Sauvignon	91,97
Máximo	87,41
Cabernet Franc	97,91
Shirah	100
Corbina e Máximo	58,98
Corbina e Isabel Precoce	59,16
Violeta	74,23
Vinhos tinto suaves	
Bordô	78,17
Máximo	63,44
Rose suave	
Niagara Rosada	83,59
Isabel Precoce	81,71
Isabel Precoce e Niagara Rosada	58,15
Máximo e Isabel Precoce	76,34
Branco Suave	
Niagara Rosada	71,58
Itália	73,5
Isabel Precoce	69,41

Tabela 4. Análise isotópica dos vinhos, com a porcentagem de quanto foi encontrado de açúcares de fonte C3, proveniente das uvas.

5. Conclusões

Este trabalho mostrou que os vinhos analisados apresentam baixo conteúdo de aminas biogênicas como histamina e tiramina, as quais podem causar danos à saúde, demonstrando níveis aceitáveis para consumo e comercialização dos produtos. Mesmo os vinhos detectados com adulterações em relação à adição de açúcar de plantas C4 não apresentam teores elevados de aminas biogênicas, indicando possível segurança de consumo.

Vinhos tintos elaborados da uva 'Bordô', apresentam teores superiores de aminas importantes para a saúde humana como serotonina e dopamina, além de elevados teores de seus aminoácidos precursores (i.e., triptofano e 5-hidroxitriptofano). Além disso, esses vinhos também se destacam nos teores de compostos fenólicos, destacando o potencial antioxidante destas bebidas. Vinhos roses de 'Niágara Rosada' também se destacaram no teor de serotonina, bem como de seus aminoácidos precursores inclusive, níveis mais elevados que a própria Bordô. Cabe destacar, que vinhos elaborados da uva Violeta também apresentam teores superiores de compostos fenólicos, principalmente de antocianinas, demonstrando a importância das uvas 'Violeta' para a elaboração de vinhos com maior coloração.

Os vinhos elaborados com uva 'Violeta' apresentou baixos teores de aminoácidos, serotonina e dopamina, bem como teores moderados de aminas biogênicas. Contudo, os níveis de compostos fenólicos, principalmente de antocianinas, foram superiores quando comparados com outros vinhos tintos, demonstrando a importância das uvas 'Violeta' para a elaboração de vinhos com maior coloração.

6. Referencias

- Adiloğlu, Sevinç, I, Chaochao Yu, Rui Chen, Juan Jinxing Li, Juan Jinxing Li, Martin Drahansky, M. .. Paridah, Amin Moradbak, A. .. Mohamed, Hongqhan abdulwahab taiwo Owolabi, FolaLi, Mustapha Asniza, Shawkataly H. .. Abdul Khalid, Taruna Sharma, Neeraj Dohare, Meena Kumari, Upendra Kumar Singh, Abbul Bashir Khan, Mahendra S. Borse, Rajan Patel, Angela Paez, Anna Howe, Degussa Goldschmidt, Chemical Corporation, John Coates, and Further Reading. 2012. "We Are IntechOpen , the World ' s Leading Publisher of Open Access Books Built by Scientists , for Scientists TOP 1 %." *Intech i(tourism)*:13.
- Agustini, Bruna Carla, Daniel Braga de Lima, and Tania Maria Bordin Bonfim. 2014. "Composição de Aminoácidos e Aminas Bioativas Em Vinhos Comuns Brasileiros." *Acta Scientiarum - Health Sciences* 36(2):225–33.
- Ancín-Azpilicueta, Carmen, Ana González-Marco, and Nerea Jiménez-Moreno. 2008. "Current Knowledge about the Presence of Amines in Wine." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 48(3):257–75.
- Arango, Victoria, Mark D. Underwood, Maura Boldrini, Hadassah Tamir, Suham A. Kassir, Shu Chi Hsiung, Jason J. X. Chen, and J. John Mann. 2001. "Serotonin 1A Receptors, Serotonin Transporter Binding and Serotonin Transporter mRNA Expression in the Brainstem of Depressed Suicide Victims." *Neuropsychopharmacology* 25(6):892–903.
- Azouzi, S., Santuz, H., Morandat, S., Pereira, C., Cote, F., Hermine, O., El Kirat, K., Colin, Y., Le Van Kim, C., Etchebest, C., Amireault, P., 2017. Antioxidant and membrane binding properties of serotonin protect lipids from oxidation. *Biophys. J.* 112, 1863–1873. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2017.03.037>.
- Bauza, T., Kelly, M. T., Blaise, A., 2007. Study of polyamines and their precursor amino acids in Grenache noir and Syrah grapes and wine of the Rhone Valley. *Food Chem.* 105(1), 405–413.
- Beneduce, L., A. Romano, V. Capozzi, P. Lucas, L. Barnavon, B. Bach, P. Vuchot, F. Grieco, and G. Spano. 2010. "Biogenic Amine in Wines." *Annals*

of Microbiology 60(4):573–78.

Cadet, Jean Lud, and Christie Brannock. 1998. “Invited Review Free Radicals and the Pathobiology of Brain Dopamine Systems.” *Neurochemistry International* 32(2):117–31.

Camargo, Umberto Almeida, João Dimas Garcia Maia, and Jair Costa Nachtigal. 2005. “BRS Violeta: Nova Cultivar de Uva Para Suco e Vinho de Mesa.” *Comunicado Técnico* 63:1–8.

Cantos, Emma, Juan Carlos Espín, and Francisco A. Tomás-Barberán. 2002. “Varietal Differences among the Polyphenol Profiles of Seven Table Grape Cultivars Studied by LC-DAD-MS-MS.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(20):5691–96.

Castillo-Muñoz, Noelia, Sergio Gómez-Alonso, Esteban García-Romero, and Isidro Hermosín-Gutiérrez. 2007. “Flavonol Profiles of *Vitis Vinifera* Red Grapes and Their Single-Cultivar Wines.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(3):992–1002.

Chedea, Veronica Sanda, Cornelia Braicu, and Carmen Socaciu. 2010. “Antioxidant/Prooxidant Activity of a Polyphenolic Grape Seed Extract.” *Food Chemistry* 121(1):132–39.

Costantini, Antonella, Enrico Vaudano, Laura Pulcini, Tommaso Carafa, and Emilia Garcia-Moruno. 2019. “An Overview on Biogenic Amines in Wine.” *Beverages* 5(1):19.

Diamante, Marla Silvia, Cristine Vanz Borges, Mônica Bartira da Silva, Igor Otavio Minatel, Camila Renata Corrêa, Hector Alonzo Gomez Gomez, and Giuseppina Pace Pereira Lima. 2019. “Bioactive Amines Screening in Four Genotypes of Thermally Processed Cauliflower.” *Antioxidants* 8(8):1–15.

van Gaalen, Marcel M., Reinout van Koten, Anton N. M. Schoffemeer, and Louk J. M. J. Vanderschuren. 2006. “Critical Involvement of Dopaminergic Neurotransmission in Impulsive Decision Making.” *Biological Psychiatry* 60(1):66–73.

García-Marino, M., Trigueros, A., & Escribano-Bailón, T. (2010). Influence of

- oenological practices on the formation of biogenic amines in quality red wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 455–462. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.02.003>.
- Georgiev, Vasil, Anthony Ananga, and Violeta Tsoleva. 2014. “Recent Advances and Uses of Grape Flavonoids as Nutraceuticals.” *Nutrients* 6(1):391–415.
- Gomes, E.P., Vanz Borges, C., Monteiro, G.C., Filiol Belin, M.A., Minatel, I.O., Pimentel, A. Jr., Tecchio, M.A. & Lima, G.P.P. 2021 P reharvest salicylic acid treatments improve phenolic compounds and biogenic amines in ‘Niagara Rosada’ table grape *Postharvest Biol. Technol.* 176 111505
- Gomez-Gomez, Hector Alonzo, Cristine Vanz Borges, Igor Otavio Minatel, Aline Carbonera Luvizon, and Giuseppina Pace Pereira Lima. 2018. “Heath Benefits of Dietary Phenolic Compounds and Biogenic Amines.” 1–25.
- Gomez, Hector Alonzo Gomez, Marcia Ortiz Mayo Marques, Cristine Vanz Borges, Igor Otavio Minatel, Gean Charles Monteiro, Patricia Silva Ritschel, Mauro Celso Zanús, Marla Silvia Diamante, Ricardo Alfredo Kluge, and Giuseppina Pace Pereira Lima. 2020. “Biogenic Amines and the Antioxidant Capacity of Juice and Wine from Brazilian Hybrid Grapevines.” *Plant Foods for Human Nutrition* 75(2):258–64.
- Guo, Yan Yun, Yan Ping Yang, Qian Peng, and Ye Han. 2015. “Biogenic Amines in Wine: A Review.” *International Journal of Food Science and Technology* 50(7):1523–32.
- Jacoby, J. H., R. A. Howd, M. S. Levin, and R. J. Wurtman. 1976. “Mechanisms by Which Quipazine, a Putative Serotonin Receptor Agonist, Alters Brain 5-Hydroxyindole Metabolism.” *Neuropharmacology* 15(9):529–34.
- Javelle, Florian, Amit Lampit, Wilhelm Bloch, Peter Haussermann, Sheri L. Johnson, and Philipp Zimmer. 2020. “Effects of 5-Hydroxytryptophan on Distinct Types of Depression: A Systematic Review and Meta-Analysis.” *Nutrition Reviews* 78(1):77–88.
- Kalač, Pavel, and Petra Krausová. 2005. “A Review of Dietary Polyamines: Formation, Implications for Growth and Health and Occurrence in Foods.” *Food Chemistry* 90(1–2):219–30.

- Klonsky, E. David, and Alexis May. 2010. "Rethinking Impulsivity in Suicide." *Suicide and Life-Threatening Behavior* 40(6):612–19.
- Konakovsky, V., M. Focke, K. Hoffmann-Sommergruber, R. Schmid, O. Scheiner, P. Moser, R. Jarisch, and W. Hemmer. 2011. "Levels of Histamine and Other Biogenic Amines in High-Quality Red Wines." *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment* 28(4):408–16.
- Koziet, J., A. Rossmann, G. J. Martin, and P. R. Ashurts. 1993. "Determination of Carbon-13 Content of Sugars of Fruit and Vegetable Juices." *Analytica Chimica Acta* 271(1):31–38.
- Landete, J. M., M. E. Arena, I. Pardo, M. C. Manca de Nadra, and S. Ferrer. 2008. "Comparative Survey of Putrescine Production from Agmatine Deamination in Different Bacteria." *Food Microbiology* 25(7):882–87.
- Leitão, Maria C., Ana P. Marques, and Maria V. San Romão. 2005. "A Survey of Biogenic Amines in Commercial Portuguese Wines." *Food Control* 16(3):199–204.
- Lima, Giuseppina P. P., and Fabio Vianello. 2011. "Review on the Main Differences between Organic and Conventional Plant-Based Foods." *International Journal of Food Science and Technology* 46(1):1–13.
- Lima, Giuseppina Pace Pereira, Suraya Abdallah Da Rocha, Massanori Takaki, Paulo Roberto Rodrigues Ramos, and Elizabeth Orika Ono. 2008. "Comparison of Polyamine, Phenol and Flavonoid Contents in Plants Grown under Conventional and Organic Methods." *International Journal of Food Science and Technology* 43(10):1838–43.
- Liu, Yang, Fuliang Han, Yangjie Liu, and Wanni Wang. 2020. "Determination of Biogenic Amines in Wine Using Modified Liquid-Liquid Extraction with High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detector." *Food Analytical Methods* 13(4):911–22.
- López, Rosa, Carmen Tenorio, Ana Rosa Gutiérrez, Teresa Garde-Cerdán, Patrocinio Garijo, Lucía González-Arenzana, Isabel López-Alfaro, and Pilar Santamaría. 2012. "Elaboration of Tempranillo Wines at Two Different PHs.

- Influence on Biogenic Amine Contents.” *Food Control* 25(2):583–90.
- López, R., López-Alfaro, I., Gutiérrez, A.R., Tenorio, C., Garijo, P., González-Arenzana, L. and Santamaría, P. (2011), Malolactic fermentation of Tempranillo wine: contribution of the lactic acid bacteria inoculation to sensory quality and chemical composition. *International Journal of Food Science & Technology*, 46: 2373-2381. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02759.x>
- Mangani, Silvia, Simona Guerrini, Lisa Granchi, and Massimo Vincenzini. 2005. “Putrescine Accumulation in Wine: Role of *Oenococcus Oeni*.” *Current Microbiology* 51(1):6–10.
- Mitar, Ivana, Ivica Ljubenkov, Nikolina Rohtek, Ante Prkić, Ivana Anđelić, and Nenad Vuletić. 2018. "The Content of Biogenic Amines in Croatian Wines of Different Geographical Origins" *Molecules* 23, no. 10: 2570. <https://doi.org/10.3390/molecules23102570>
- Marcobal, A., M. C. Polo, P. J. Martín-Álvarez, and M. V. Moreno-Arribas. 2005. “Biogenic Amine Content of Red Spanish Wines: Comparison of a Direct ELISA and an HPLC Method for the Determination of Histamine in Wines.” *Food Research International* 38(4):387–94.
- Marques, Ana P., Maria C. Leitão, and Maria V. San Romão. 2008. “Biogenic Amines in Wines: Influence of Oenological Factors.” *Food Chemistry* 107(2):853–60.
- Martuscelli, M., G. Arfelli, A. C. Manetta, and G. Suzzi. 2013. “Biogenic Amines Content as a Measure of the Quality of Wines of Abruzzo (Italy).” *Food Chemistry* 140(3):590–97.
- MIETZ, JOHN L., and ENDEL KARMAS. 1977. “Chemical Quality Index of Canned Tuna As Determined By High-Pressure Liquid Chromatography.” *Journal of Food Science* 42(1):155–58.
- Minussi, Rosana C., Massimo Rossi, Luciano Bologna, Lívia Cordi, Domenico Rotilio, Gláucia M. Pastore, and Nelson Durán. 2003. “Phenolic Compounds and Total Antioxidant Potential of Commercial Wines.” *Food Chemistry* 82(3):409–16.

- Mónica Giusti, M., and Ronald E. Wrolstad. 2005. "Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy." *Handbook of Food Analytical Chemistry* 2–2:19–31.
- Monteiro, G.C., Minatel, I.O., Junior, A.P., Gomez-Gomez, H.A., de Camargo, J.P.C., Diamante, M.S., Pereira Basílio, L.S., Tecchio, M.A., Pereira Lima, G.P., 2021. Bioactive compounds and antioxidant capacity of grape pomace flours. *LWT*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110053>.
- Muñoz-Esparza NC, Latorre-Moratalla ML, Comas-Basté O, Toro-Funes N, Veciana-Nogués MT and Vidal-Carou MC (2019) Polyamines in Food. *Front. Nutr.* 6:108. doi: 10.3389/fnut.2019.00108
- Ordóñez, J. L., Callejon, R. M., Troncoso, A. M., & García-Parrilla, M. C. (2017). Evaluation of biogenic amines profile in opened wine bottles: Effect of storage conditions. *Journal of Food Composition and Analysis*, 63(May 2016), 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.07.042>
- Palego, Lionella, Laura Betti, Alessandra Rossi, and Gino Giannaccini. 2016. "Tryptophan Biochemistry: Structural, Nutritional, Metabolic, and Medical Aspects in Humans" edited by A. Conigrave. *Journal of Amino Acids* 2016:8952520.
- Paley, Elena L. 2019. "Diet-Related Metabolic Perturbations of Gut Microbial Shikimate Pathway-Tryptamine-TRNA Aminoacylation-Protein Synthesis in Human Health and Disease." *International Journal of Tryptophan Research* 12.
- Pashaei, Y. (2021). Drug repurposing of selective serotonin reuptake inhibitors: Could these drugs help fight COVID-19 and save lives? *Journal of Clinical Neuroscience*, 88, 163–172. doi:10.1016/j.jocn.2021.03.010
- Pineda, A., Carrasco, J., Pena-Farfal, C., Henriquez-Aedo, K., & Aranda, M. (2012). Preliminary evaluation of biogenic amines content in Chilean young varietal wines by HPLC. *Food Control*, 23(1), 251-257.
- Popova, A., M. Christov, S. Raicheva, and E. Sokolova. 2004. "Adsorption and Inhibitive Properties of Benzimidazole Derivatives in Acid Mild Steel Corrosion." *Corrosion Science* 46(6):1333–50.

- Preti, Raffaella, Roberta Bernacchia, and Giuliana Vinci. 2016. "Chemometric Evaluation of Biogenic Amines in Commercial Fruit Juices." *European Food Research and Technology* 1–9.
- Puértolas, E., N. López, S. Condón, I. Álvarez, and J. Raso. 2010. "Potential Applications of PEF to Improve Red Wine Quality." *Trends in Food Science and Technology* 21(5):247–55.
- Ramos R.M., I.M. Valente, J.A. Rodrigues, Analysis of biogenic amines in wines by salting-out assisted liquid–liquid extraction and high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection, *Talanta* 124 (2014) 146–151.
- Rauscher-Gabernig, Elke, Robert Gabernig, Werner Brueller, Roland Grossgut, Friedrich Bauer, and Peter Paulsen. 2012. "Dietary Exposure Assessment of Putrescine and Cadaverine and Derivation of Tolerable Levels in Selected Foods Consumed in Austria." *European Food Research and Technology* 235(2):209–20.
- Rebello, Ligia Portugal Gomes, Ellen Silva Lago-Vanzela, Milene Teixeira Barcia, Afonso Mota Ramos, Paulo César Stringheta, Roberto Da-Silva, Noelia Castillo-Muñoz, Sergio Gómez-Alonso, and Isidro Hermosín-Gutiérrez. 2013. "Phenolic Composition of the Berry Parts of Hybrid Grape Cultivar BRS Violeta (BRS Rubea×IAC 1398-21) Using HPLC-DAD-ESI-MS/MS." *Food Research International* 54(1):354–66.
- Reid, Linda M., Colm P. O'Donnell, and Gerard Downey. 2006. "Recent Technological Advances for the Determination of Food Authenticity." *Trends in Food Science and Technology* 17(7):344–53.
- Rossmann, Andreas. 2001. "Determination of Stable Isotope Ratios in Food Analysis." *Food Reviews International* 17(3):347–81.
- S. Fujisawa, M. Ishihara and Y. Kadoma. 2005. "Antioxidant Activity of Diphenylamine–Related Compounds as Scavengers of Carbon Radicals." (January 2005).
- Sharma, Aruna, Rudy J. Castellani, Mark A. Smith, Dafin Fior Muresanu, Prasanta Kumar Dey, and Hari Shanker Sharma. 2019. "Chapter One - 5-Hydroxytryptophan: A Precursor of Serotonin Influences Regional Blood-

- Brain Barrier Breakdown, Cerebral Blood Flow, Brain Edema Formation, and Neuropathology.” Pp. 1–44 in *New Therapeutic Strategies for Brain Edema and Cell Injury*. Vol. 146, edited by H. S. Sharma and A. B. T.-I. R. of N. Sharma. Academic Press.
- Shaw, Kelly A., Jane Turner, and Chris Del Mar. 2002. “Tryptophan and 5-Hydroxytryptophan for Depression.” *Cochrane Database of Systematic Reviews* (1).
- da Silva, Marlon Jocimar Rodrigues, Carla Valéria da Silva Padilha, Marcos dos Santos Lima, Giuliano Elias Pereira, Waldemar Gastoni Venturini Filho, Mara Fernandes Moura, and Marco Antonio Tecchio. 2019. “Grape Juices Produced from New Hybrid Varieties Grown on Brazilian Rootstocks – Bioactive Compounds, Organic Acids and Antioxidant Capacity.” *Food Chemistry* 289:714–22.
- Smit, A. Y., W. J. du Toit, and M. du Toit. 2008. “Biogenic Amines in Wine: Understanding the Headache.” *South African Journal of Enology and Viticulture* 29(2):109–27.
- Solanto, Mary V. 2002. “Dopamine Dysfunction in AD/HD: Integrating Clinical and Basic Neuroscience Research.” *Behavioural Brain Research* 130(1):65–71.
- Soufleros, E., Marie-Lyse Barrios, and A. Bertrand. 1998. “Correlation Between the Content of Biogenic Amines and Other Wine Compounds.” *American Journal of Enology and Viticulture* 49(3):266 LP – 278.
- Strasser, Barbara, Johanna M. Gostner, and Dietmar Fuchs. 2016. “Mood, Food, and Cognition: Role of Tryptophan and Serotonin.” *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care* 19(1):55–61.
- Tanis, Jessica E.; James J Moresco, Robert A Lindquist, Michael R Koelle, Regulation of Serotonin Biosynthesis by the G Proteins $G\alpha_o$ and $G\alpha_q$ Controls Serotonin Signaling in *Caenorhabditis elegans*, *Genetics*, Volume 178, Issue 1, 1 January 2008, Pages 157–169,
- Tassoni, A., Tango, N., & Ferri, M. (2013). Comparison of biogenic amine and polyphenol profiles of grape berries and wines obtained following

- conventional, organic and biodynamic agricultural and oenological practices. *Food Chemistry*, 139, 405–413.
- Til, H. P., H. E. Falke, M. K. Prinsen, and M. I. Willems. 1997. “Acute and Subacute Toxicity of Tyramine, Spermidine, Spermine, Putrescine and Cadaverine in Rats.” *Food and Chemical Toxicology* 35(3–4):337–48.
- Ubeda, Cristina, Ruth Hornedo-Ortega, Ana B. Cerezo, M. Carmen Garcia-Parrilla, and Ana M. Troncoso. 2020. “Chemical Hazards in Grapes and Wine, Climate Change and Challenges to Face.” *Food Chemistry* 314:126222.
- Vinci, G., and M. L. Antonelli. 2002. “Biogenic Amines: Quality Index of Freshness in Red and White Meat.” *Food Control* 13(8):519–24.
- Wang, Yan, Florentina Catana, Yanan Yang, Robin Roderick, and Richard B. Van Breemen. 2002. “An LC-MS Method for Analyzing Total Resveratrol in Grape Juice , Cranberry Juice , and in Wine An LC-MS Method for Analyzing Total Resveratrol in Grape Juice , Cranberry Juice , and in Wine.” 431–35.
- Yim, Jong Eun. 2016. “Therapeutic Benefits of Laughter in Mental Health: A Theoretical Review.” *Tohoku Journal of Experimental Medicine* 239(3):243–49.
- Zhijing, Ye, Amin Shavandi, Roland Harrison, and Alaa El Din A. Bekhit. 2018. “Characterization of Phenolic Compounds in Wine Lees.” *Antioxidants* 7(4):1–13.