UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Botucatu

FCA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
UNESP | BOTUCATU

HECTOR ALONZO GOMEZ GOMEZ

CARACTERÍSTICAS FITOQUÍMICAS DE SUCOS DE UVA E VINHOS TINTOS

Botucatu

2018

HECTOR ALONZO GOMEZ GOMEZ

CARACTERÍSTICAS FITOQUÍMICAS DE SUCOS DE UVA E VINHOS TINTOS

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Horticultura).

Orientadora: Marcia Ortiz Mayo Marques

Coorientadora: Giuseppina Pace Pereira Lima

Botucatu

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO – DIRETORIA TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP – FCA – LAGEADO – BOTUCATU (SP)

Gomez Gomez, Hector Alonzo, 1984-
G633c Características fitoquímicas de sucos de uva e vinhos tintos / Hector Alonzo Gomez Gomez. – Botucatu: [s.n.], 2018
116 p.: ils. color., grafs., tabs.

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2018
Orientadora: Marcia Ortiz Mayo Marques
Coorientadora: Giuseppina Pace Pereira Lima
Inclui bibliografia

1. Polifenóis. 2. Bioativos. 3. Aminas biogênicas. 4. Compostos voláteis. 5. *Vitis* spp. I. Marques, Marcia Ortiz Mayo. II. Lima, Giuseppina Pace Pereira. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agronômicas. IV. Título.

Elaborada por Ana Lucia G. Kempinas – CRB-8:7310

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte"

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Botucatu

FCA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
UNESP | BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Características Fitoquímicas de Sucos de Uva e Vinhos Tintos.

AUTOR: HECTOR ALONZO GÓMEZ GÓMEZ
ORIENTADORA: MÁRCIA ORTIZ MAYO MARQUES
COORIENTADORA: GIUSEPPINA PACE PEREIRA LIMA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em AGRONOMIA (HORTICULTURA), pela Comissão Examinadora:

Dr.ª MÁRCIA ORTIZ MAYO MARQUES
Centro de P&D de Recursos Genéticos Vegetais / Instituto Agronômico de Campinas

Prof. Dr. MARCO ANTONIO TECCHIO
Departamento de Horticultura / Faculdade de Ciências Agronômicas - UNESP - Botucatu/SP

Prof. Dr. IGOR OTAVIO MINATEL
Biotecnologia / Faculdade Sudoeste Paulista (FSP)

Prof. Dr. LEANDRO WANG HANTAO
Química Analítica / Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. RICARDO ALFREDO KLUGE
Ciências Biológicas / Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ)

Botucatu, 30 de maio de 2018.

A minha filha,

Jennifer Michell Gomez Hernandez,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, minha filha Jennifer Michell, a minha esposa Sindy Michell, aos meus pais Filadelfo Alonzo e Rubenia e aos meus irmãos e irmãs.

À UNA - Universidad Nacional de Agricultura, Honduras.

À AUIP - Asociación Universitária Iberoamericana de Postgrado e à UNESP - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".

As minhas orientadoras as professoras Marcia Ortiz Mayo Marques e Giuseppina Pace Pereira Lima e a Igor Otavio Minatel e a Cristine Borges.

A todos os colegas do laboratório de Química e Bioquímica Vegetal do Instituto de Biociencias da UNESP, Botucatu.

Aos colegas e o pessoal do laboratório de Fitoquímica do Instituto Agronomico de Campinas.

A Patricia Ritschel da EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Uva e Vinho).

Ao pessoal do laboratório do Centro de Isótopos Estáveis do Instituto de Biociencias da UNESP, Botucatu.

Aos participantes da banca examinadora da qualificação e defesa desta tesse.

Ao grupo de pesquisa de Viticultura que administra o professor Marco Tecchio.

Aos colegas e professores do Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Horticultura).

Todos colaboraram de forma direta para a realização do meu doutorado

“Que seu alimento seja o seu remédio, que seu remédio seja o seu alimento”
(Hipócrates).

RESUMO

O consumo de sucos de uva e vinhos tintos apresenta inúmeros benefícios para a saúde humana. Tem efeito comprovado contra doenças crônicas não transmissíveis, pois atuam como antioxidantes. O perfil fitoquímico determina a qualidade dessas bebidas; os compostos fenólicos fornecem principalmente a atividade funcional e pigmentação, as substâncias voláteis fornecem o aroma característico e as aminas biogênicas dependendo do tipo e o teor atuam como benéficas ou alergênicas para o ser humano. Atualmente o consumo dessas bebidas no Brasil apresenta um crescimento significativo e dessa forma, é de suma importância a viabilização de soluções tecnológicas para potencializar a cadeia produtiva da vitivinicultura brasileira. A introdução de novas cultivares com condições apropriadas para elaboração de sucos e vinhos de alta qualidade, alta pigmentação, alta produção e adequada adaptação aos diferentes climas brasileiros, por meio do melhoramento genético é fundamental para satisfazer os consumidores cada vez mais exigentes de produtos de qualidade. Neste estudo foram avaliados os constituintes bioativos (polifenóis e poliaminas), composição de aromas e a capacidade antioxidante de vinhos tintos e sucos elaborados a partir de cultivares de uvas híbridas (BRS Rúbea, BRS Cora, BRS Carmen, BRS Violeta, BRS Magna, BRS CC30, Seleção 13 e Seleção 34) e duas uvas hibridas cultivadas no Brasil (Bordô e Isabel). Além disso, foi realizada avaliação da concentração dos compostos fenólicos, aminas bioativas e análise isotópica (para detectar adulteração) em sucos e vinhos comerciais para avaliar a qualidade em função desses parâmetros. Nas amostras de bebidas de uvas hibridas, as concentrações encontradas para o perfil dos compostos fenólicos, assim como, para os fenóis totais e antocianinas totais, foram notavelmente maiores em vinhos do que em sucos, o que provavelmente explica a maior capacidade antioxidante dos vinhos. Dentre as amostras analisadas, as uvas BRS Violeta apresentam alto potencial para a elaboração dessas bebidas. Tanto em sucos, quanto em vinhos, putrescina e espermina foram as principais aminas encontradas, com níveis mais elevados em vinhos do que em sucos, enquanto que, aminas consideradas alergênicas, como histamina, tiramina e cadaverina foram encontradas em baixos níveis. Em relação ao aroma, os ésteres são as principais substâncias voláteis dos vinhos, enquanto que nos sucos, os níveis de álcoois foram maiores. Por outro lado, nas amostras comerciais, o perfil de fenóis e aminas biogênicas foi

influenciado pelo tipo de bebida (vinho ou suco), bem como, pelo conteúdo de uva usada na sua formulação. Com base nesses resultados, podemos concluir que os métodos de processamento de uva estão diretamente associados aos níveis de compostos bioativos e capacidade antioxidante no vinho tinto e no suco. As bebidas das cultivares de videiras hibridas analisadas demonstram que têm potencial interessante para a produção de suco e vinho de alta qualidade funcional, inclusive melhores que as bebidas distribuídas atualmente no mercado.

Palavras-chave: Polifenóis. Bioativos. Aminas biogênicas. Compostos voláteis. *Vitis* spp.

ABSTRACT

The consumption of grape juices and red wines presents many benefits for human health. It has a confirmed effect against non-transmissible chronic diseases, because they act as antioxidants. The phytochemical profile determines the quality of these beverages; the phenolic compounds provide mainly the functional activity and the pigmentation, the volatile substances provide the characteristic aroma and the biogenic amines, depending on the type and content, can be beneficial or harmful for the human being. Nowadays, the consumption of these beverages in Brazil presents a significant growth and, thus, it is of great importance the facilitation of technological solutions to enhance the productivity chain of the Brazilian viniculture. The introduction of new cultivars with appropriate conditions for elaborating juices and wines of high quality, high pigmentation, high production and adequate adaptation to the different Brazilian climates, with the use of genetic improvement, is fundamental to satisfaction the customers more and more demanding of quality products. In this study, we evaluated the bioactive constituents (polyphenols and polyamines), composition of aromas and antioxidant capacity of red wines and juices elaborated from hybrid grapes (BRS Rúbea, BRS Cora, BRS Carmen, BRS Violeta, BRS Magna, BRS CC30, Seleção 13 and Seleção 34) and two hybrid grapes cultivated in Brazil (Bordô and Isabel). In addition, we performed the evaluation of the phenolic compounds concentration, bioactive amines and isotopic analysis (to detect adulteration) in commercial juices and wines to evaluate the quality in function of these parameters. In hybrid grapes beverage samples, the concentrations found for the phenolic compounds profile, as well as for the total phenols and total anthocyanins, were notably higher in wines than in juices, which probably explains the higher antioxidant capacity of wines. Among the analyzed samples, the BRS Violeta grapes presented high potential for elaborating these beverages. Both in juices and in wines, putrescine and spermine were the main amines found, with higher biogenic amines levels in wine than in juice, while allergenic amines, such as histamine, tyramine and cadaverine were found in low levels. Regarding the aroma, the esters are the main volatile substances in the wines, while in the juices, the alcohols occurred in higher levels. In opposition, in the commercial samples, the phenols and biogenic amines profiles were affected by the type of beverage (wine or

juice), as well as by the content of grape used in its formulation. Based on these results, we can conclude that the grape processing methods are directly associated at bioactive compounds levels and to antioxidant capacity in the red wine and in the juice. The beverages of the hybrid vine cultivars analyzed demonstrate that they have an interesting potential for producing juice and wine of high functional quality, even better than the beverages currently distributed in the market.

Keywords: Polyphenols. Bioactives. Biogenic amines. Volatile compounds. *Vitis* spp.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO GERAL.....	17
	CAPÍTULO 1 - PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS E DOS AROMAS DE VINHOS TINTOS E SUCOS DE UVAS HIBRIDAS.	24
1.1	INTRODUÇÃO.....	25
1.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	28
1.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
	REFERÊNCIAS.....	54
	CAPÍTULO 2 - AMINAS BIOGÊNICAS E PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES EM VINHOS TINTOS E SUCOS DE UVAS HÍBRIDAS.....	59
2.1	INTRODUÇÃO.....	61
2.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	63
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
	REFERÊNCIAS.....	79
	CAPITULO 3 - BEBIDAS DERIVADAS DE UVA: DETECÇÃO DE ADULTERAÇÕES E SEU IMPACTO NA QUALIDADE.....	83
3.1	INTRODUÇÃO.....	84
3.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	86
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
	REFERÊNCIAS.....	104
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	107
	REFERÊNCIAS.....	109

INTRODUÇÃO GERAL

A uva (*Vitis* spp.) e os seus produtos, vinhos tintos e sucos, são cada vez mais consumidos pela sua relevância na promoção da saúde humana (TOALDO et al., 2015; BURIN et al., 2014). Muitas pesquisas têm sido feitas no campo da saúde e alimentação, e têm demonstrado uma relação direta entre a dieta e a saúde, principalmente em produtos ricos em compostos bioativos, por exemplo frutas, hortaliças e seus derivados (KIMOKOTI; MILLEN, 2016; DAUCHET; AMOUYEL; DALLONGEVILLE, 2009). Estes compostos químicos apresentam uma série de benefícios para o organismo, apresentando propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, anticancerígenas, antibacterianas, entre outros (CORREDOR et al., 2016; RENAUD; DE LORGERIL, 1992).

Os benefícios atribuídos aos produtos derivados da uva devem-se, principalmente, à diversidade de compostos presentes, sendo descritos em várias pesquisas (FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012; RODRIGUEZ-NARANJO et al., 2013; PARPINELLO et al., 2015). Os compostos fenólicos são os principais metabólitos especializados (também denominados de metabólitos secundários) de plantas presentes em *Vitis* spp., e estão direta ou indiretamente relacionados a qualidade e aos benefícios à saúde humana (GARRIDO; BORGES, 2013). Por exemplo, a classe dos flavonoides e estilbenos (SCHLACHTERMAN et al., 2008), o grupo das antocianinas (LEONG; BURRITT; OEY, 2016), e os ácidos fenólicos (ZANG et al., 2000), possuem ação comprovada contra diferentes transtornos no ser humano e presentes em derivados de uva (CORREDOR et al., 2016).

A síntese ou presença destas substâncias nas uvas e seus derivados sofre influência de diversos fatores relacionados às práticas agrícolas utilizadas no cultivo da uva, a variedade utilizada, bem como ao tipo de processamento as quais foram submetidas (TOALDO et al., 2015; PARPINELLO et al., 2015). No caso de sucos de uvas híbridas os principais flavonoides descritos são o kaempferol, quercetina, catequina e rutina, encontrados numa faixa de 0,7-3,1 mg/L; 0,48-4,27 mg/L; 2,20-500 mg/L e 0,17-5,09 mg/L, respectivamente. O conteúdo de resveratrol em sucos produzidos no Brasil tem sido detectado desde 0,19 até 3,73 mg/L. Já a malvidina-3,5-diglicosídeo (principal antocianina) com valores até acima de 700 mg/L (TOALDO et al., 2015; NATIVIDADE et al., 2013; LIMA et al., 2015; SAUTTER et al., 2005). Em vinhos de uvas hibridas também têm sido encontrados valores de até 3,2

e 59,6 µmol/L de kaempferol e quercetina, respectivamente. O *trans*-resveratrol em vinhos produzidos no Brasil variando na faixa de 0,82 a 5,75 mg/L (SOUTO et al., 2001; LAGO-VANZELA et al., 2013; NIXDORF; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010), valores similares a vinhos de alta qualidade de países com tradição vinícola (PRETI; VIERI; VINCI, 2016).

Os compostos fenólicos kaempferol, catequina e quercetina presentes nos sucos e vinhos possuem propriedades antioxidantes, anti-inflamatória e inibem células cancerígenas (CHEN; CHEN, 2013; SCHLACHTERMAN et al., 2008). Estes benefícios são favorecidos quando presente o resveratrol, favorecendo a diminuição da pressão arterial, reprimindo a peroxidação lipídica, melhorando o estado oxidativo e reduzindo os níveis de lipídeos (IACOPINI et al., 2008; GRUJIC-MILANOVIC et al., 2017). De igual forma tem sido demonstrado que o ácido *p*-cumárico, substância encontrada em bebidas de uva, apresenta a capacidade de eliminar radicais livres e diminuir o colesterol LDL (ZANG et al., 2000).

As antocianinas, substâncias pertencentes à classe dos flavonoides são rapidamente absorvidas e possuem diferentes funções benéficas (FERNANDES et al., 2014). A malvidina-3-O-β-glicosídeo, possui propriedades anti-inflamatórias, ajuda no equilíbrio e na inibição das vias pró-inflamatórias, beneficiando a saúde cardiovascular (DECENDIT et al., 2013). A cianidina-3-O-glicosídeo, possui atividade benéfica contra várias doenças inflamatórias crônicas (FERRARI et al., 2016), antocianinas encontradas em bebidas de uvas hibridas (NIXDORF; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010; NATIVIDADE et al., 2013).

O perfil destes compostos presentes em uvas, vinhos e sucos desempenham um papel importante nas características sensoriais e são responsáveis por algumas das propriedades organolépticas como cor, aroma, sabor, amargor e adstringência (MCRAE et al., 2013; CLIFF; KING; SCHLOSSER, 2007). As antocianinas são os principais compostos presentes em vinhos tintos e sucos de uvas e exercem papel fundamental na qualidade sensorial e funcional destas bebidas (LEONG; BURRITT; OEY, 2016; CASASSA; BOLCATO; SARI, 2015). Estes fitoquímicos são pigmentos naturais responsáveis pelas cores azul, roxa ou vermelha das uvas, possuindo papel fundamental na qualidade funcional e expressão de cor dos derivados de *Vitis* spp. (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009). Parâmetros como luminosidade, croma, pureza e tonalidade são afetados pela concentração destes fenóis (LAGO-VANZELA et al., 2013), influenciando nas propriedades sensoriais e na aceitabilidade destas bebidas

pelo consumidor (CASASSA; BOLCATO; SARI, 2015). Devido a importância das antocianinas na pigmentação e nas características sensoriais destas bebidas, as vezes é necessário a realização de cortes de diferentes uvas tanto em vinhos (DOOLEY et al., 2012), quanto em sucos para melhorar a coloração. Esta técnica é bastante utilizada no Brasil, principalmente para sucos de uvas Isabel, Concord, Bordô, BRS Rúbea, BRS Cora, BRS Violeta, BRS Carmem e vinhos jovens (BORGES et al., 2011; NATIVIDADE et al., 2013).

O aroma é outra característica que possui um impacto significativo sobre o caráter do vinho e do suco, sendo um importante atributo sensorial. O perfil das substâncias químicas voláteis definem em grande parte as características do produto, exercendo papel fundamental na aparência, no aroma, no sabor e na percepção sensorial do produto, e são característicos de cada tipo de uva (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006). Estas bebidas são uma mistura muito complexa de substâncias voláteis que definem em grande parte as suas propriedades de aparência, aroma, sabor e sensação na boca (SWIEGERS et al., 2005; SLEGERS et al., 2015). Existem diferentes classes de substâncias que conferem o aroma característico dessas bebidas, dentre elas os álcoois, ésteres, ácidos, aldeídos e cetonas (WANG; GAMBETTA; JEFFERY, 2016).

Os ésteres são uma classe de substâncias voláteis abundantes nos derivados de uva e fornecem aromas frutados e florais aos vinhos, com baixo limiar de detecção (PINEAU et al., 2009). Os álcoois identificados em diferentes uvas estão relacionados a aromas herbáceos ou gramados (VIŞAN; DOBRINOIU; DĂNĂILĂ-GUIDEA, 2015), já os terpenos (monoterpenos e sesquiterpenos) estão relacionados a aromas de pimenta, morango, Lírio do Vale. A detecção destes compostos é variável entre as cultivares de uva e são usados como marcadores químicos para diferenciação de variedades (RAPP, 1998). A presença destes voláteis dependem de inúmeros fatores, sendo os mais importantes as características genéticas da uva utilizada no processamento (SUN et al., 2011), características edafoclimáticas da região de produção e safra (resultando em produtos com diferentes perfis de aroma a partir de uvas da mesma variedade) (KING et al., 2014). No caso dos vinhos o processo de fermentação implica na etapa de maior síntese de substâncias voláteis, além da etapa do envelhecimento (SCHUEUERMANN et al., 2016; SWIEGERS et al., 2005).

Outras substâncias presentes em vinhos tintos e sucos de uva são as aminas biogênicas (ABs), compostos nitrogenados de baixo peso molecular, podendo ser sintetizadas ou degradadas pelo metabolismo dos animais, plantas e micro-organismos, a partir de diferentes aminoácidos (TEN BRINK et al., 1990). Em plantas estão envolvidas em processos de senescências, desempenhando funções fisiológicas antagônicas com o etileno, e sendo de grande importância no amadurecimento dos frutos (PANDEY et al., 2000). Estes compostos amínicos estão presentes em alimentos de diferentes origens e em produtos derivados de uva (ELIASSEN et al., 2002). Vários fatores influenciam na composição das aminas, entre eles a variedade da uva (DEL PRETE et al., 2009), as condições higiênicas dos processamentos (CECCHINI; MORASSUT, 2010), a maturação dos frutos, o ano de safra (ORTEGA-HERAS et al., 2014), as condições climáticas da região produtora, entre outros (MOTA et al., 2009). No vinho, durante a fermentação as bactérias provocam descarboxilação de aminoácidos afetando o conteúdo de ABs (HENRÍQUEZ-AEDO et al., 2016). Além disso, o envelhecimento e temperatura de armazenamento do produto afetam o conteúdo e perfil destas aminas (GONZÁLEZ MARCO; ANCÍN AZPILICUETA, 2006), originando na maioria das vezes histamina, cadaverina, putrescina e tiramina, usadas como marcadores bioquímicos de qualidade (RODRIGUEZ-NARANJO et al., 2013).

As ABs podem afetar as características sensoriais do produto e as suas propriedades biológicas, sendo em alguns casos benéficas ou tóxicas para o consumidor (KALAČ, 2014). A putrescina (principal amina encontrada nos vinhos e sucos de uvas), espermina e espermidina possuem atividade na proliferação e diferenciação celular. Estas aminas possuem carga positiva e são capazes de interagir com substâncias com carga negativas (ácidos nucleicos, proteínas e fosfolipídios) atuando na estabilização de membranas, DNA e RNA, fato fundamental para manter a funcionalidade da célula e o crescimento (DAVIDSON et al., 1999; BETTUZZI et al., 1999).

A histamina é a amina que mais afeta as funções biológicas no ser humano. O seu consumo pode provocar diversos sintomas de alergia (MAINTZ; NOVAK, 2007), motivo pelo qual em alguns países já existem legislações limitando a concentração deste composto em vinhos (BUSTO, 1996). A putrescina e a tiramina também são catabolizadas pela mesma enzima, gerando competição com a histamina. Altas concentrações destas substâncias, potencializam os efeitos da

histamina e da cadaverina (MAINTZ; NOVAK, 2007; TIL et al., 1997). A dopamina é um neurotransmissor envolvido no comportamento, que resulta em deficiências cognitivas ou motora (COOLS, 2008). No caso do consumo de vinho, o etanol incrementa a síntese da dopamina, o que conduz a formação de hidroxitirosol, potente antioxidante (DE LA TORRE et al., 2006). Além disso, a serotonina também é um neurotransmissor e está envolvida no controle do apetite e da saciedade (VOIGT; FINK, 2015).

Em termos gerais a putrescina é a AB encontrada em maior concentração, tanto em vinhos tintos, quanto em sucos de uva, com valores de até 122 mg/L. Em vinhos tintos tem sido reportado a presença da espermidina (até 13,07 mg/L) e espermina (até 1,37 mg/L), aminas envolvidas na divisão celular. As aminas alergênicas, histamina, cadaverina e tiramina, têm sido encontradas com valores máximos de 27,00, 3,27 e 3,3 mg/L, respectivamente, valores que poderiam significar risco para o consumidor (KONAKOVSKY et al., 2011; ELIASSEN et al., 2002; SOUZA et al., 2005; PRETI; VIERI; VINCI, 2016; BOVERCID et al., 2006). Em sucos de uva têm sido encontradas altas concentrações de espermidina (13,07 mg/L) e, geralmente, concentrações menores a 1 mg/L de histamina, cadaverina e tiramina (HAJOS et al., 2000; CUNHA; FARIA; FERNANDES, 2011).

Esse amplo perfil de bioativos presentes em sucos de uva e vinhos tintos determinam a qualidade funcional e autenticidade desses alimentos, no entanto se produz perda da particularidade e características dessas bebidas quando são adicionadas outras substâncias diferentes da matéria-prima verdadeira (ROSSMANN, 2001). A adulteração de sucos de frutas adoçados pode ocorrer por adição de açúcar de cana-de-açucar, principalmente para atingir o teor de sólidos solúveis, acima dos limites preconizados pela legislação brasileira, enquanto que para os sucos integrais a adição de açúcar é proibida. A averiguação de adulteração pode ser realizada por meio da metodologia da razão isotópica do carbono ($^{13}C/^{12}C$) (FIGUEIRA, 2010). No caso de bebidas autênticas de uva, planta frutífera de ciclo fotossintético C3, terão um valor isotópico diferente daquelas que foram adicionadas com açúcar de cana (planta C4), possibilitando a detecção e a quantificação de adulteração e por tanto da sua qualidade, metodologia recomendada pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV, 2011).

Por outro lado, é importante lembrar que a viticultura brasileira, se consolidou só no século XIX, com a introdução da cultivar de uva americana Isabel (*Vitis*

labrusca x Vitis vinifera) (PROTAS, 2002). Na atualidade esta atividade está passando por uma transformação, pois trata-se de uma atividade importante para a sustentabilidade de pequenas propriedades de agricultura familiar nas regiões vitivinícolas e é caracterizado pela diversidade de uvas processadas, condições climáticas, solos, mercados, consumidores, cadeias produtivas entre outros fatores (CAMARGO et al. 2010). Está se tornando igualmente relevante no que refere-se ao desenvolvimento de algumas regiões, com a geração de emprego em grandes empreendimentos, que produzem uvas de mesa e para processamento, além de estar fortemente ligada ao turismo nas principais regiões produtoras de uva do país (DE MELLO, 2017; DE MELLO, 2016a).

O mercado de vinhos e sucos representa um aporte significativo na economia do Brasil. No ano 2016, somente no estado do Rio Grande do Sul, que representa mais de 90% da produção do país, houve uma produção de 86.319.015 litros somente de vinhos de mesa (de uvas americanas ou hibridas) e 229.438.723 litros de suco, sendo Isabel, Concord e Bordô as principais cultivares utilizadas destacando cada uma nas características de produtividade, aroma e cor respectivamente, assim como algumas uvas hibridas recém desenvolvidas com grande sucesso no processamento (Camargo et al. 2010).

No entanto, o mercado nacional dos vinhos é dominado principalmente pelos vinhos importados. Dessa forma, é necessário buscar alternativas para atingir todo o mercado nacional e incrementar as exportações desses produtos. No caso dos sucos, a situação é similar, nos últimos anos foi o produto processado mais importante nas exportações, embora tenha ocorrido diminuição nas exportações. Mesmo assim, o mercado continua em expansão (DE MELLO; MACHADO, 2016; DE MELLO, 2016a; DE MELLO, 2016b).

Considerando a importância econômica da vitivinicultura para o país e à crescente demanda pelo consumidor por alimentos e/ou bebidas de boa qualidade, com propriedades bioativas, é necessário a busca por novas alternativas tecnológicas para satisfazer e ganhar novos mercados e competir com produtos de alta qualidade. Uma dessas opções é o melhoramento genético que permite obter novos materiais de uva para mesa e para processamento (elaboração de sucos e vinhos) com boa produtividade, adaptabilidade climática as diferentes regiões vitivinícolas do país e, principalmente, a capacidade em produzir bebidas com características e perfil diferenciado, com alta qualidade e capazes de satisfazer os

consumidores mais exigentes. Assim, com a obtenção de um produto com essas características, teremos condições de aumentar a competitividade nacional e internacional.

Diante da importância das substâncias bioativas da uva e produtos derivados (suco e vinho) para a saúde humana e na qualidade o presente estudo teve como objetivos:

Geral

Analisar a composição química de sucos e vinhos tintos produzidos no Brasil.

Específicos

Caracterizar e quantificar o perfil de compostos fenólicos de sucos e vinhos tintos produzidos na região Sul do Brasil.

Caracterizar a composição química do aroma de vinhos tintos e sucos produzidos na região Sul do Brasil.

Quantificar as aminas biogênicas presentes nos sucos e vinhos tintos produzidos na região Sul do Brasil.

Comparar o conteúdo de polifenóis e aminas biogênicas e verificar adulteração e qualidade de sucos e vinhos tintos nacionais comerciais.

CAPÍTULO 1 - PERFIL DE COMPOSTOS FENÓLICOS E DOS AROMAS DE VINHOS TINTOS E SUCOS DE UVAS HIBRIDAS

Autor: Hector Alonzo Gomez Gomez

RESUMO

O vinho tinto e o suco de uva, representam matrizes alimentícias com grande diversidade de compostos fitoquímicos. Os polifenóis possuem diferentes ações sobre a fisiologia do ser humano, pois atuam como antioxidantes, anticancerígenos, cardioprotetores, anti-inflamatórios e neuroprotetores. Concomitantemente, as substâncias voláteis fornecem a estas bebidas aromas frutados, herbáceos, florais, entre outros, que influenciam na qualidade dos derivados de uva e aceitação das bebidas por parte dos consumidores. Neste trabalho, foi avaliado o perfil de compostos fenólicos, parâmetros de cor e o perfil dos aromas em sucos de uva e vinhos tintos elaborados a partir de uvas híbridas. Os resultados mostram que em relação a cor, os sucos e vinhos apresentaram valores característicos de bebidas de alta qualidade. No perfil dos compostos fenólicos, sucos (1025,64 mg/L) e vinhos (1167,55 mg/L) elaborados com uvas BRS Violeta apresentaram as maiores concentrações. Os compostos majoritários, em ambas as amostras, foram cianidina-3,5-diglucosideo, catequina, rutina, ácido gálico e malvidina-3,5-diglucosídeo. Em suco elaborado a partir da uva BRS Magna, a concentração de fenóis foi alta (864,86 mg/L no total), assim como o teor de *trans*-resveratrol (0,06 mg/L). O vinho elaborado com a uva Seleção 13 apresentou altas concentrações de malvidina-3,5-diglicosídeo, catequina e cianidina-3,5-diglicosídeo. As amostras de suco e vinho produzidos a partir da uva Isabel apresentaram os menores teores dos compostos fenólicos, influenciado principalmente pelas baixas concentrações de antocianinas, com impacto para os parâmetros de cor. Os ésteres foram os principais grupos identificados na análise do aroma dos vinhos e o octanoato de etila foi o composto majoritário, enquanto que nos sucos, os álcoois ocorreram em maiores níveis e o *n*-hexanol foi a substância mais abundante.

Palavras-chave: Antocianinas. Substâncias voláteis. *Vitis* spp. Princípios ativos.

PHENOLIC COMPOUNDS AND AROMA PROFILES OF HYBRID GRAPES RED WINES AND JUICES

ABSTRACT

The red wine and grape juice represent food matrixes with great diversity of phytochemical compounds. The polyphenols have different actions on the human physiology, because they act as antioxidant, anti-carcinogenic, cardioprotector, anti-inflammatory and neuroprotector molecules. Concomitantly, the volatile substances provide to these beverages fruity, herbal, floral and other types of aromas, which influence on the quality of the grape derivatives and on the acceptance by the consumers. In this study, we evaluated the phenolic compounds profile, color parameters and the profile of aroma in grape juices and red wines elaborated from hybrid grapes. The results show that, regarding the color, the juices and wines presented values characteristic of high quality beverages. In the phenolic compounds profile, juices (1025.64 mg/L) and wines (1167.55 mg/L) elaborates with BRS Violeta grapes presented the highest concentrations. The majoritarian compounds, in both samples, were cyaniding-3,5-diglucoside, catechin, rutin, gallic acid and malvidin-3,5-diglucoside. In juice elaborated from the BRS Magna grape, the phenols concentration was high (864.86 mg/L total), as well as the trans-resveratrol content (0.06 mg/L). The wine elaborated with the Seleção 13 grape presented high concentrations of malvidin-3,5-diglucoside, catechin and cyaniding-3,5-diglucoside. The juice and wine samples produced from the Isabel grape presented the lowest phenolic compounds content, mainly influenced by the low concentrations of anthocyanins, with impact on the color parameters. The esters were the main group identified in the aroma analysis of the wines and the ethyl octanoate was the majoritarian compound, while in the juices, the alcohols occurred in higher levels and the n-hexanol was the most abundant substance.

Keywords: Anthocyanins. Volatile substances. *Vitis* spp. Active principles.

1.1 INTRODUÇÃO

A produção de uvas e o consumo de sucos e vinhos vem aumentado nos últimos anos (de Mello, 2017). No Brasil as uvas labruscas (*Vitis labrusca* L.) e

hibridas representam a maior porcentagem das uvas produzidas e processadas para elaboração de vinhos e sucos (Nixdorf & Hermosín-Gutiérrez, 2010). No caso da indústria de sucos e de vinhos jovens, tradicionalmente, são utilizadas as uvas Isabel pela disponibilidade de matéria prima, no entanto, tem coloração e teor de açúcar baixo, razão pela qual são usadas em combinação com outras cultivares como a Concord e a Bordô e outras uvas hibridas (Camargo et al. 2010; Ritschel et al., 2012). No entanto, procura-se novos materiais, por meio do desenvolvimento de novas cultivares, com alta capacidade de produção, com boas características de adaptabilidade as condições climáticas do país, boas aptidões para o processamento (elaboração de vinho e suco), com boas características de qualidade e de efeito benéfico à saúde.

Estudos tem demonstrado que as substâncias presentes nos sucos protegem as células do estresse oxidativo, reduz os níveis de colesterol LDL, reduz o dano oxidativo do DNA e inibe a peroxidação lipídica (Leong, Burritt, & Oey, 2016; Corredor et al., 2016; Toaldo et al., 2015). No caso do vinho, o consumo moderado diminui o envelhecimento, reduz a incidência do câncer (Covas, Gambert, Fitó, & de la Torre, 2010), reduz o colesterol LDL e aumenta o HDL, diminuindo a incidência de problemas cardiovasculares pela melhora nos níveis de lipídeos (Levantesi et al., 2013), enquanto o etanol presente facilita a absorção e contribui para a biodisponilidade dos polifenóis (Iriti & Varoni, 2014). Os benefícios são devidos, principalmente, ao perfil de compostos fenólicos de grande diversidade de ações fisiológicas (Rodrigo, Miranda, & Vergara, 2011).

O vinho tinto e o suco contêm várias classes de polifenóis que atuam sinergicamente com demonstrada atividade biológica e atuando sinergicamente, enquanto o estilbeno resveratrol reprime a peroxidação lipídica, reduz os níveis de lipídeos, melhora o estresse oxidativo (Grujic-Milanovic et al., 2017). Os flavonoides, como as catequinas, o kaempferol, a epicatequina, a quercetina e a rutina possuem forte atividade antiradical, anticâncer, e reduzem o risco de doenças cardiovasculares (Chen & Chen, 2013; Schlachterman et al., 2008; Koga & Meydani, 2001).

De igual forma, as antocianinas presentes nos vinhos tintos e nos sucos de uva, são responsáveis pelas características de pigmentação do produto e possuem comprovada função biológica (Fernandes et al., 2014). A malvidina-3-O-β-glicosídeo, a principal antocianina presente em uvas, é um potente agente anti-inflamatório

(Decendit et al., 2013) e em conjunto com a peonidina reduz a expressão de genes inflamatórios (Mackert & McIntosh, 2016), a cianidina-3-O-glicosídeo melhora a resistência à insulina através da ativação de genes antioxidantes celulares e citoprotectores (Fratantonio et al., 2017) e possui atividade antitumoral (Sun et al., 2012).

A pelargonidina melhora o déficit da memória auxiliando em problemas da doença de Alzheimer (Son et al., 2014), e fornece benefícios potenciais contra a aterosclerose (Sohanaki et al., 2016). A delfinidina tem funções como agente quimioterapêutico para prevenir o desenvolvimento e progressão de células cancerígenas (Lim, Jeong, & Song, 2016). Os ácidos fenólicos também possuem comprovada atividade biológica que protegem o ser humano de diversas doenças relacionadas ao estresse oxidativo (Zang et al., 2000)(Asci et al., 2017) além de estarem envolvidos na proteção das antocianinas, exercendo papel fundamental na manutenção da cor (Roidoung, Dolan, & Siddiq, 2016; Gris, Ferreira, Falcão, & Bordignon-Luiz, 2007).

Os compostos aromáticos são outras classes de compostos que também influenciam na qualidade das bebidas. Fatores como a origem genética das uvas (Sun et al., 2011), a presença de microrganismos nativos da região de produção da matéria-prima (Wang, Kang, Xu, & Li, 2011), o processo de fermentação e envelhecimento que foram submetidos os vinhos, influenciam na síntese de diferentes substâncias voláteis com impacto nas propriedades aromáticas das bebidas (Swiegers, Bartowsky, Henschke, & Pretorius, 2005). As substâncias aromáticas são classificadas em diferentes grupos químicos fornecendo, cada um, aromas característicos das bebidas (Slegers, Angers, Ouellet, Truchon, & Pedneault, 2015).

Os ésteres são substâncias identificadas em altas concentrações em sucos e vinhos e exercem um impacto fundamental no aroma frutado nos derivados de uva (Pineau, Barbe, Leeuwen, & Dubourdieu, 2009), enquanto os monoterpenos são relacionados a odores de Lírio do Vale e pimenta (Ribéreau-Gayon, Glories, Maujean, & Dubourdieu, 2006). Estes compostos são usados para caracterizar vinhos varietais produzidos, a partir de diferentes variedades de uva (Rapp, 1998). Os álcoois contribuem para os aromas herbáceos (González-Barreiro, Rial-Otero, Cancho-Grande, & Simal-Gándara, 2015). Além destes compostos, outros voláteis

como as cetonas, aldeídos e ácidos também exercem papel fundamental nas características de aroma das bebidas (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Portanto, visando contribuir para a qualidade e o potencial bioativo de sucos e vinhos tintos elaborados a partir de uvas hibridas cultivadas na região sul do Brasil, os objetivos desta pesquisa foram avaliar os parâmetros de cor, caracterizar o perfil dos compostos fenólicos e a composição química dos aromas.

1.2 MATERIAL E MÉTODOS

1.2.1 Amostras

Amostras de vinhos e sucos foram elaborados no laboratório de microvinificação da Embrapa Uva e Vinho (Bento Gonçalves - RS, Brasil), safra 2015/2016. Na tabela 1 encontra-se demonstrada as características genéticas das uvas utilizadas.

Os sucos foram elaborados a partir das uvas Bordô, Isabel, BRS Concord clone 30 (BRS CC30), BRS Rúbea, BRS Cora, BRS Carmen, BRS Violeta e BRS Magna pelo método tubo em tubo, conforme descrito: 200 kg de uvas selecionadas foram desengaçadas e aquecidas em tanque a 65-80°C por 2 horas com casca.

Tabela 1 - Características genéticas das uvas usadas para a elaboração de sucos e vinhos tintos

Uva	Espécies de origem	Cruzamento
Bordô (Ives)	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	*V. vinifera* X *V. labrusca*
Isabel	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	*V. vinifera* X *V. labrusca*
BRS CC30*	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	Mutação Concord (Catawba x *Vitis labrusca*)
BRS Rúbea	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	Niágara Rosada X Bordô
BR Cora	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X Muscat Belly A
BRS Carmen	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X Muscat Belly A
BRS Violeta	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X IAC 1398-21 (Traviú)
BRS Magna	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X IAC 1398-21 (Traviú)
Seleção 13	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	Grand Noir de la Calmete X Concord
Seleção 34	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X Othello

Fonte: (EMBRAPA, 2018; VIVC, 2018). *BRS Concord clone 30.

Após a separação do mosto da parte sólida, a mistura foi acondicionada em tanque frio para precipitação por 24 horas, a seguir o líquido foi transferido para outro tanque aquecido a 60°C, pasteurizado no tubo de troca térmica (tubo em tubo até 85°C) e envasado.

Os vinhos foram produzidos com as uvas Isabel, BRS CC30, BRS Rúbea, BRS Cora, BRS Carmen, BRS Violeta, BRS Magna, Seleção 13, (Sel13) e Seleção 34 (Sel34) pelo processo de microvinificação como descrito: 50 kg de uvas selecionadas foram desengaçadas, esmagadas e adicionado ao mosto o metabissulfito de potássio a seguir a levedura (PDM) foi inoculada em tanque a temperatura de 25-28 °C. Após 24 horas a mistura foi mantida em maceração (4 dias em contato a parte sólida da uva com o mosto), a seguir efetuada a separação do bagaço do liquido (descuba), se necessário, corrigido o teor de açúcar para resultar em teor alcoólico de 11,5% de etanol v/v (não ultrapassando o 3%), fermentação malolática (60 dias), estabilização em câmara fria 0°C (mínimo 20 dias), correção com metabissulfito de potássio, conservação e envasado até à análise.

1.2.2 Solventes, reagentes químicos e padrões comerciais

Os reagentes, cloreto de potássio, acetato de sódio, ácido fosfórico e padrões dos compostos fenólicos (ácido gálico, catequina, ácido *trans*-cinâmico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido *p*-cumarico, ácido *trans*-ferúlico, *trans*-resveratrol, rutina, quercetina, luteolina, 3-O-metilquercetina, kaempferol, cianidina-3,5-diglicosídeo, delfinidina-3-O-glicosídeo, cianidina-3-O-glicosídeo, pelargonidina-3-O-glicosídeo, malvidina-3,5-diglicosídeo, peonidina-3-O-glicosídeo e malvidina-3-O-glicosídeo). Os padrões dos compostos fenólicos foram adquiridos da Sigma-Aldrich com pureza ≥ 95% e a acetonitrila, grau HPLC, foram obtidos da Tedia (Tedia, Brasil).

1.2.3 Análise de qualidade e parâmetros de cor

Os parâmetros de qualidade dos sucos foram obtidos a partir da análise de sólidos solúveis (SS) (em ºBrix, refractômetro digital Atago RX5000, Atago Co. Ltd., Itabashi-Ku, Tóquio, Japão) e acidez titulável (AT), seguindo as metodologias descritas na Organização Internacional da Vinha e do Vinho (2011).

Para suco e vinho os valores da cor dos parâmetros CIELAB, luminosidade (L*), vermelho-verde (a*), amarelo-azulado (b*), croma (C*) e o ângulo da tonalidade (h*) foram medidos a partir dos comprimentos de onda 450, 520, 570 e 630 nm,

usando colorímetro (CR-400, Minolta, Tokyo, Japan), de acordo com um método proposto por Ayala, Echávarri, & Negueruela (1997). Além da determinação de antocianinas monoméricas totais em vinhos e sucos de uva via espectrofotometria.

1.2.4 Antocianinas monoméricas

O teor das antocianinas monoméricas totais foi determinado através do método pH diferencial (Giusti & Wrolstad, 2001), utilizando soluções tampão de cloreto de potássio (pH 1,0) e acetato de sódio (pH 4,5). A absorbância foi medida no comprimento de onda de 510 nm e 700 nm em espectrofotômetro (Amersham-Pharmacia Biotech Ultrospec-2000). Os conteúdos de antocianinas foram expressos em mg/L de malvidina-3,5-diglicosídeo.

1.2.5 Analises dos compostos fenólicos por Cromatografia Líquida de Ultra-Alta Eficiência (CLUE): ácidos fenólicos, antocianinas, *trans*-resveratrol e flavonóis

A separação, identificação e quantificação dos compostos fenólicos nos sucos e vinhos foram realizadas por Cromatografia Líquida de Ultra-Alta Eficiência (CLUE) de acordo com Natividade et al. (2013), com modificações.

Amostras de suco e vinho foram filtradas através de filtros de membrana (PTFE, 0,45 µm, Millipore, Massachusetts, EUA) e injetadas (20 µL) num sistema CLUE (Ultimate 3000 BioRS, Dionex-Thermo Fisher Scientific Inc., USA), equipado com detector de arranjo de diodos (DAD) e coluna Acclaim ™ RSLC 120 C18 (Thermo Scientific™, USA) (2,2 µm, 2,1 × 50 mm) e mantida a temperatura de 40 °C. A eluição das substâncias foi feita por gradiente com fluxo de 0,8 mL/min, com leituras em comprimento de onda de 280 nm, 320 nm, 360 nm e 520 nn. A fase móvel foi consistida por solução de ácido fosfórico 0,85% (solvente A) e acetonitrila 100% (solvente B), de acordo com o seguinte sistema de gradiente: 100% do solvente A e ajustada para 96% do solvente A e 4% do solvente B em 2,5 min; 92% do solvente A e 8% do solvente B em 7,5 min; 88% do solvente A e 12% do solvente B em 15 min; 85% do solvente A e 15% do solvente B em 18 min; 80% do solvente A e 20% do solvente B em 20 min; 75% do solvente A e 25% do solvente B em 21 min; 65% do solvente A e 35% do solvente B em 22 min; 35% do solvente A e 65% do

solvente B em 24 min; 35% do solvente A e 65% do solvente B em 25 min; 65% do solvente A e 35% do solvente B em 25 min e 100% solvente A e 0% do solvente B em 28 min.

A identificação das substâncias foi realizada através da comparação dos seus tempos de retenção e do espectro de Ultra-Violeta com padrões comerciais: ácido gálico, catequina, ácido *trans*-cinâmico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido *p*-cumárico, ácido *trans*-ferúlico, *trans*-resveratrol, rutina, quercetina, luteolina, 3-O-metilquercetina, kaempferol, cianidina-3,5-diglicosídeo, delfinidina-3-O-glicosídeo, cianidina-3-O-glicosídeo, pelargonidina-3-O-glicosídeo, malvidina-3,5-diglicosídeo, peonidina-3-O-glicosídeo e malvidina-3-O-glicosídeo, adquiridos da Sigma-Aldrich com pureza ≥ 95%. A quantificação das substâncias foi realizada pelo método de padrão externo e as curvas de calibração preparadas com os padrões comerciais. As análises foram realizadas em triplicata.

1.2.6 Extração dos aromas e identificação das substâncias

As substâncias voláteis dos aromas das amostras de vinhos tintos e sucos foram capturadas por meio da técnica da microextração em fase sólida (SPME). As condições de captura dos aromas foram previamente otimizadas: 10 mL de amostra (vinho ou suco) foi acondicionado em frasco de vidro de 35 mL com tampa rosqueável e septo e adicionado 3,0 gramas de NaCl. A solução foi mantida sob agitação, com barra magnética, a temperatura de 30°C por 30 minutos. A seguir, a fibra de SPME (CAR/DVB/PDMS, Supelco) foi exposta ao headspace por oito minutos. A fibra foi retraída e dessorvida a 220ºC em cromatógrafo a gás acoplado à Espectrômetro de Massas (CG-EM, Shimadzu, QP-5000), operando por impacto de elétrons (70 eV), gás de arraste: hélio, split: 1/20; fluxo: 1mL/min, injetor a 240 °C e detector a 230 °C. A separação das substâncias foi realizada em coluna cromatográfica DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) com temperatura programada de 35°C a 240°C, 3°C/min. Após cada análise a fibra era condicionada em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (CG/DIC, Shimadzu, modelo 2010). As análises foram feitas em triplicata para cada amostra.

A identificação das substâncias foi realizada por meio da comparação de seus espectros de massas e índice de retenção (IR), com a biblioteca do CG/EM (Wiley 139, Nist 62) (NIST, 2018) e literatura (Adams, 2007).

1.2.7 Análise estatística

A média e desvio padrão para cada tipo de amostra foram calculados. A análise de variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey ao nível de 5% foram realizadas utilizando STATGRAPHICS Centurion. A análise dos componentes principais e a análise de cluster foi realizada utilizando o software XLSTAT - versão 2017 (Addinsoft, França).

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1 Análise de qualidade: sólidos solúveis, acidez titulável e parâmetros de cor em sucos e vinhos

Os resultados de sólidos solúveis (ºBrix), acidez titulável (AT) e relação de sólidos solúveis/acidez titulavel (SS/AT) para sucos são apresentados na Tabela 2. Os valores obtidos para estes três parâmetros de qualidade apresentaram diferenças significativas nas amostras de suco ($p<0,05$). Para SS o valor médio encontrado foi de 16,52; AT de 0,76% e a relação SS/AT de 23,15. Considerando todos os sucos analisados, estes resultados foram maiores do que o preconizado pela legislação brasileira que estabelece um mínimo de 14, 0,41% e 15 respectivamente (Brasil, 2000). Devido a uma menor variabilidade nos SS e maior em AT, o valor de SS/AT, valor que representa o equilíbrio entre o sabor ácido e doce do suco e influencia diretamente na preferência dos sucos pelos consumidores, é afetado principalmente pela acidez fornecida pelos ácidos orgânicos presentes nos sucos.

Por outro lado, estes valores para SS são similares aos descritos para sucos produzidos a partir de uvas hibridas (10-21,5 ºBrix) (Burin et al., 2010), de igual forma para AT (0,68-1,06) e SS/AT (19,8-29,9) quando comprados a sucos de uvas hibridas (Lima et al., 2014). Os resultados obtidos para estes sucos são indicadores de sucos de alta qualidade sensorial, destacando sobre todas as amostras nestes parâmetros o suco de BRS Magna e da uva Isabel que resultaram com a menor acidez e valores acima de 30 para a relação de SS/AT, se diferenciando do resto das amostras ($p<0,05$).

Os parâmetros de cor em sucos e vinhos são apresentados na Tabela 3. Nas amostras de suco nota-se diferenças significativas entre os dados obtidos ($p<0,05$), apresentando, em geral, valores de luminosidade próximos do preto (valor médio de L* de 10,60, na escala aonde 0 é preto e 100 é o branco). As amostras resultaram com cores intensas, obtendo baixos valores para croma em média de 4,45, demostrando baixa pureza de cor.

Tabela 2 - Sólidos solúveis (SS), acidez titulável (AT) e relação entre SS/AT de sucos de uvas hibridas brasileiras e introduzidas

Suco	SS	AT (%)	SS/AT
Bordô	15,23 ± 0,06 ^{d}	0,96 ± 0,00 ^{ab}	15,86 ± 0,07 ^{e}
Isabel	18,40 ± 0,00 ^{a}	0,60 ± 0,00 ^{de}	30,91 ± 0,00 ^{a}
BRS CC30*	15,20 ± 0,00 ^{d}	1,02 ± 0,01 ^{a}	14,88 ± 0,11 ^{e}
BRS Rúbea	15,20 ± 0,00 ^{d}	0,62 ± 0,00 ^{d}	24,43 ± 0,17 ^{cd}
BRS Cora	17,03 ± 0,49 ^{b}	0,94 ± 0,00 ^{b}	18,15 ± 0,50 ^{e}
BRS Carmen	17,10 ± 0,00 ^{b}	0,73 ± 0,01 ^{c}	23,35 ± 0,36 ^{d}
BRS Violeta	17,47 ± 0,06 ^{b}	0,64 ± 0,01 ^{d}	27,22 ± 0,56 ^{bc}
BRS Magna	16,50 ± 0,00 ^{c}	0,55 ± 0,06 ^{e}	30,39 ± 3,32 ^{ab}

SS (°Brix)*:* Sólidos solúveis, AT (%): Acidez titulável expresso em gramas de ácido tartárico/100 mL, SS/AT: Relação entre sólidos solúveis totais e acidez titulável. Medias com letras diferentes na mesma coluna são estatisticamente diferentes (Teste de Tukey, $p<0,05$). (*) BRS Concord clone 30.

Por outro lado, em relação ao valor do ângulo de matiz (h* em média 0,98) concordaram com a cor avermelhada típico de sucos de uva tinta. Os sucos das uvas Isabel e BRS CC30 se diferenciaram das demais amostras ($p<0,05$), pois apresentaram os maiores valores para croma e b*. Essas amostras foram as que resultaram em menor teor de antocianinas totais, caso contrário dos sucos de BRS Magna, BRS Cora e Bordô e BRS Violeta (Tabela 4). O suco de BRS Violeta se destacou por apresentar menor valor em L* e croma ($p\geq0,05$) e os maiores teores de antocianinas totais (Tabela 4). Estes valores demonstram o efeito destes compostos fenólicos nas propriedades de cor em sucos de uva, destacando o suco de BRS Magna com menores teores de antocianinas totais ($p<0,05$), no entanto com valores de cor diferentes das uvas usadas tradicionalmente na indústria de suco ($p<0,05$).

Os parâmetros cromáticos dos vinhos tiveram tendência similar aos sucos, apresentando valores diferentes ($p<0,05$) demostrando o efeito do cultivar nestas caraterísticas. Os resultados obtidos para croma foram relativamente baixos, com uma média de 8,32 indicando alta saturação e baixa pureza de cor. Na luminosidade foram próximas do preto, com um valor médio de 10,49 e no caso da tonalidade todos os vinhos resultaram com as características destas bebidas feitas a partir de uvas hibridas, localizam-se com um valor médio para o ângulo de 0,52, positivos

para todas as amostras. No entanto, a BRS Violeta apresentou uma tonalidade diferenciada em relação as outras amostras, característica observável no espectro visível, influenciado possivelmente pelos altos teores de antocianinas totais (Tabela 5). Destaca-se os vinhos dos cultivares BRS Violeta, BRS Cora, Sel13 e BRS Magna que resultaram ser as mais saturadas e similares estatisticamente para luminosidade, com o maior afastamento da cor branca.

Tabela 3. Análise de cor de amostras de sucos e vinhos de uvas hibridas

Suco	**L***	**a***	**b***	**h***	**Croma**
Bordô	9,32 ± 1,07 ^{b}	2,83 ± 0,92 ^{bcd}	2,75 ± 0,12 ^{b}	0,77 ± 0,14 ^{a}	3,95 ± 0,74 ^{bc}
Isabel	10,43 ± 2,81 ^{ab}	7,97 ± 2,68 ^{a}	3,87 ± 0,27 ^{a}	0,45 ± 0,11 ^{a}	8,86 ± 0,00 ^{a}
BRS CC30**	13,27 ± 1,26 ^{a}	5,34 ± 1,15 ^{ab}	4,29 ± 0,34 ^{a}	0,68 ± 0,07 ^{a}	6,85 ± 1,10 ^{ab}
BRS Rúbea	9,75 ± 1,38 ^{ab}	3,36 ± 0,46 ^{bc}	2,90 ± 0,06 ^{b}	0,71 ± 0,06 ^{a}	4,43 ± 0,37 ^{bc}
BRS Cora	10,93 ± 0,58 ^{ab}	0,01 ± 0,14 ^{cd}	2,44 ± 0,07 ^{b}	1,57 ± 1,76 ^{a}	2,44 ± 0,07 ^{c}
BRS Carmen	10,12 ± 0,60 ^{ab}	2,96 ± 1,44 ^{bcd}	2,66 ± 0,14 ^{b}	0,73 ± 0,24 ^{a}	3,98 ± 1,04 ^{bc}
BRS Violeta	9,06 ± 0,99 ^{b}	0,11 ± 0,27 ^{cd}	2,58 ± 0,03 ^{b}	1,53 ± 1,72 ^{a}	2,58 ± 0,04 ^{c}
BRS Magna	11,91 ± 1,03 ^{ab}	-0,40 ± 0,17 ^{d}	2,54 ± 0,08 ^{b}	-1,41 ± 0,06 ^{a}	2,57 ± 0,08 ^{c}
Vinho	**L***	**a***	**b***	**h***	**Croma**
Isabel	12,88 ± 0,39 ^{ab}	16,35 ± 0,59 ^{a}	7,82 ± 0,17 ^{b}	0,45 ± 0,01 ^{b}	18,12 ± 0,58 ^{a}
BRS CC30**	14,08 ± 0,47 ^{a}	17,33 ± 0,95 ^{a}	8,58 ± 0,22 ^{a}	0,46 ± 0,01 ^{b}	19,34 ± 0,94 ^{a}
BRS Rúbea	9,88 ± 1,16 ^{b}	11,35 ± 1,80 ^{b}	4,65 ± 0,34 ^{c}	0,39 ± 0,03 ^{b}	12,27 ± 1,79 ^{b}
BRS Cora	9,90 ± 1,68 ^{b}	0,67 ± 0,58 ^{d}	2,93 ± 0,07 ^{de}	1,34 ± 0,19 ^{a}	3,00 ± 0,17 ^{d}
BRS Carmen	9,27 ± 2,59 ^{b}	5,72 ± 1,61 ^{c}	3,35 ± 0,08 ^{d}	0,53 ± 0,11 ^{b}	6,63 ± 1,43 ^{c}
BRS Violeta	9,58 ± 1,00 ^{b}	-0,81 ± 0,13 ^{d}	2,65 ± 0,01 ^{e}	-1,27 ± 0,04 ^{c}	2,77 ± 0,03 ^{d}
BRS Magna	9,89 ± 1,25 ^{b}	1,447 ± 0,70 ^{d}	2,84 ± 0,12 ^{e}	1,10 ± 0,21 ^{a}	3,18 ± 0,30 ^{d}
Seleção 13	8,96 ± 1,65 ^{b}	1,02 ± 0,39 ^{d}	2,58 ± 0,04 ^{e}	1,19 ± 0,13 ^{a}	2,77 ± 0,17 ^{d}
Seleção 34	9,96 ± 1,15 ^{b}	5,88 ± 1,28 ^{c}	3,36 ± 0,09 ^{d}	0,52 ± 0,08 ^{b}	6,77 ± 1,14 ^{c}

L*: Luminosidade, a*: Vermelho, b*: Azulado, h*: Ângulo de tonalidade, C*: croma. Medias com letras diferentes na mesma coluna são estatisticamente diferentes para suco e para vinho (Teste de Tukey HSD, p<0,05). (**) BRS Concord clone 30.

Os vinhos de BRS Concord clone 30 (BRS CC30) e Isabel, apresentaram os maiores valores de luminosidade e croma superior das demais, indicando amostras menos saturadas e cores mais puras. Os parâmetros de cor, tanto para os sucos, quanto para os vinhos, são determinados pelo material vegetal, pelas condições climáticas na região, práticas na cultura, assim como a vinificação ou elaboração dos sucos.

1.3.2 Perfil de compostos fenólicos de vinhos tintos e de sucos de uvas hibridas

O perfil dos compostos fenólicos e antocianinas totais dos sucos de uvas hibridas são apresentados na Tabela 4. As concentrações dos compostos fenólicos

e antocianinas totais variaram significativamente nos sucos ($p<0,05$). No geral, as bebidas (sucos e vinhos) elaboradas a partir das uvas desenvolvidas geneticamente no Brasil, mostraram o maior teor de compostos fenólicos, quando comparado com sucos das uvas já adaptadas (Bordô, Isabel, BRS CC30). A análises demonstram concentrações significativamente diferentes de polifenóis nas várias classes de substâncias identificadas, obtendo em sucos de uvas Isabel os menores teores (429,27 mg/L) e maiores na amostra de BRS Violeta (1167,67 mg/L). O suco da Isabel (uva altamente produzida no Brasil e utilizada como a base na indústria de sucos) contém 37% do valor dos fenóis encontrados na BRS Violeta, uva hibrida de grande potencial.

Em todas as amostras foram encontradas altas concentrações de ácidos fenólicos, correspondendo a classe de metabólitos mais abundante (em torno do 50% do total). Nos sucos, os ácidos gálicos e clorogênico foram as substâncias mais abundantes. Estes compostos bioativos possuem comprovadas atividades benéficas a saúde humana (Asci et al., 2017; Meng, Cao, Feng, Peng, & Hu, 2013), tendo na amostra de uva Isabel o menor teor para o primeiro e o maior para o segundo, respectivamente. O estilbeno *trans*-resveratrol foi encontrado em baixa concentração nas amostras, destacando sobre todas as amostras o suco de BRS Magna. Esses resultados confirmam os estudos em sucos brasileiros, nos quais tem sido encontrado baixos teores deste bioativo (em algumas amostras ausente e encontrado até 0,05 mg/L) (Natividade et al., 2013).

A rutina e catequina foram os flavonóis majoritários em sucos de uvas híbridas, fenólicos com alta atividade antioxidante (Iacopini, Baldi, Storchi, & Sebastiani, 2008; Schlachterman et al., 2008). Nas bebidas feita de uva BRS Violeta e BRS Magna o conteúdo de catequina foi similar ao encontrado em sucos de uvas hibridas, com valores entre 3.31-249.03 mg/L, descrevendo as maiores concentrações também em sucos de BRS Violeta (Natividade et al., 2013). Valores altos de antocianinas também foram verificados e com perfil diferenciado, com concentrações correspondentes em uma faixa de 12-48% do total entre os sucos ($p<0,05$), observando-se diferenças marcantes no perfil de antocianinas, como mostrado no cromatograma da Figura 1. A cianidina-3,5 diglicosíde*o* (BRS Violeta, BRS Cora, BRS Magna e BRS Rúbea) e a malvidina-3,5 diglicosídeo (BRS Magna, Bordô, BRS Violeta, BRS Carmen e BRS Rúbea), antocianinas diglicosiladas características de uvas de origem americana ou hibridas, foram as mais abundantes

Tabela 4 - Compostos fenólicos (mg/L) de sucos de uvas e hibridas

Composição	Bordô	Isabel	BRS CC30*	BRS Rúbea	BRS Cora	BRS Carmen	BRS Violeta	BRS Magna
Antocianinas								
Cianidina-3,5-dig.	43,47 ± 2,85 ^{d}	-	46,16 ± 7,50 ^{d}	69,22 ± 1,89 ^{c}	107,28 ± 5,83 ^{b}	35,55 ± 0,64 ^{d}	239,56 ± 9,90 ^{a}	76,62 ± 5,56 ^{c}
Delfinidina-3-O-g.	29,09 ± 1,22 ^{d}	25,42 ± 0,09 ^{ed}	35,10 ± 0,75 ^{c}	26,71 ± 0,59 ^{de}	51,76 ± 2,15 ^{a}	22,77 ± 0,08 ^{d}	45,62 ± 2,09 ^{b}	29,02 ± 0,28 ^{d}
Cianidina-3-O-g.	2,40 ± 0,41 ^{b}	1,09 ± 0,06 ^{b}	8,70 ± 2,45 ^{a}	-	2,25 ± 0,34 ^{b}	0,58 ± 0,17 ^{b}	-	-
Pelargonidina-3-O-g.	-	-	0,43 ± 0,08 ^{a}	-	0,33 ± 0,04 ^{b}	-	-	-
Malvidina-3,5-dig.	139,96 ± 29,98 ^{ab}	9,85 ± 0,63 ^{c}	5,85 ± 1,81 ^{c}	107,92 ± 4,25 ^{b}	2,33 ± 0,22 ^{c}	116,08 ± 1,14 ^{b}	129,21 ± 8,35 ^{ab}	162,10 ± 18,94 ^{a}
Peonidina-3-O-g.	0,98 ± 0,10 ^{b}	2,25 ± 0,15 ^{a}	0,35 ± 0,06 ^{de}	0,59 ± 0,12 ^{cd}	0,76 ± 0,09 ^{bc}	0,21 ± 0,12 ^{e}	0,89 ± 0,23 ^{bc}	1,03 ± 0,09 ^{b}
Malvidina-3-O-g.	6,64 ± 0,48 ^{b}	9,95 ± 0,43 ^{a}	3,58 ± 0,04 ^{cd}	4,08 ± 0,08 ^{cd}	3,46 ± 0,01 ^{d}	4,21 ± 0,27 ^{c}	3,60 ± 0,04 ^{cd}	3,95 ± 0,10 ^{cd}
Flavonóis								
Rutina	35,96 ± 9,94 ^{ab}	29,52 ± 1,82 ^{bc}	32,52 ± 2,60 ^{b}	20,53 ± 0,18 ^{cd}	44,10 ± 1,66 ^{a}	15,55 ± 0,04 ^{d}	30,81 ± 2,27 ^{bc}	30,29 ± 1,80 ^{bc}
Quercetina	5,89 ± 1,33 ^{bc}	2,31 ± 0,10 ^{e}	3,11 ± 0,09 ^{de}	4,36 ± 0,23 ^{cd}	3,24 ± 0,12 ^{de}	7,64 ± 0,09 ^{a}	5,71 ± 0,19 ^{bc}	6,34 ± 0,76 ^{ab}
3-O-metil quercetina	3,18 ± 0,70 ^{a}	0,41 ± 0,09 ^{d}	1,15 ± 0,47 ^{cd}	1,76 ± 0,08 ^{bc}	0,57 ± 0,12 ^{d}	3,16 ± 0,10 ^{a}	2,47 ± 0,41 ^{ab}	1,11 ± 0,24 ^{d}
Kaempferol	6,87 ± 0,57 ^{b}	3,97 ± 0,35 ^{cd}	9,30 ± 0,66 ^{a}	0,60 ± 0,09 ^{e}	3,44 ± 0,28 ^{d}	1,17 ± 0,15 ^{e}	4,91 ± 0,56 ^{c}	0,98 ± 0,05 ^{e}
Ácidos fenolicos								
Gálico	114,64 ± 12,00 ^{c}	46,35 ± 5,35 ^{d}	287,03 ± 5,32 ^{a}	128,92 ± 7,44 ^{c}	194,88 ± 11,45 ^{b}	107,21 ± 5,21 ^{c}	194,17 ± 12,24 ^{b}	197,49 ± 24,09 ^{b}
Trans-cinâmico	7,02 ± 1,30 ^{a}	2,69 ± 0,08 ^{b}	0,71 ± 0,02 ^{d}	5,74 ± 0,23 ^{a}	2,54 ± 0,51 ^{bc}	1,06 ± 0,60 ^{cd}	2,27 ± 0,07 ^{bcd}	7,10 ± 0,53 ^{a}
Cafeico	12,04 ± 0,80 ^{ab}	12,97 ± 0,89 ^{a}	11,41 ± 1,06 ^{ab}	13,12 ± 1,68 ^{a}	11,36 ± 0,81 ^{ab}	7,88 ± 0,81 ^{c}	10,79 ± 0,59 ^{ab}	9,54 ± 0,24 ^{bc}
Clorogênico	77,75 ± 5,57 ^{cde}	137,31 ± 10,00 ^{a}	66,07 ± 2,35 ^{e}	96,94 ± 2,84 ^{b}	71,10 ± 2,36 ^{de}	43,99 ± 0,33 ^{f}	91,20 ± 2,58 ^{bc}	84,21 ± 5,99 ^{bcd}
p-cumárico	21,14 ± 1,56 ^{de}	12,83 ± 3,36 ^{f}	11,06 ± 1,60 ^{f}	26,25 ± 0,54 ^{bc}	25,25 ± 1,44 ^{cd}	20,26 ± 0,74 ^{e}	30,53 ± 1,63 ^{b}	36,16 ± 0,38 ^{a}
Trans-ferúlico	5,09 ± 0,18 ^{a}	3,72 ± 0,03 ^{c}	3,06 ± 0,01 ^{d}	3,95 ± 0,012 ^{bc}	3,12 ± 0,04 ^{d}	4,08 ± 0,06 ^{b}	3,92 ± 0,05 ^{bc}	3,89 ± 0,07 ^{bc}
Estilbenos								
Trans-resveratrol	0,05 ± 0,00 ^{b}	0,05 ± 0,00 ^{b}	0,05 ± 0,00 ^{b}	0,05 ± 0,00 ^{b}	0,05 ± 0,02 ^{b}	0,05 ± 0,00 ^{b}	0,05 ± 0,00 ^{b}	0,06 ± 0,00 ^{a}
Flavonas								
Luteolina	3,27 ± 0,62 ^{b}	1,70 ± 0,11 ^{d}	1,88 ± 0,22 ^{d}	2,03 ± 0,31 ^{cd}	1,32 ± 0,04 ^{d}	3,00 ± 0,24 ^{bc}	4,77 ± 0,24 ^{a}	5,21 ± 0,55 ^{a}
Flavan-3-ol								
Catequina	135,63 ± 33,66 ^{cd}	82,98 ± 10,06 ^{ef}	179,59 ± 19,93 ^{abc}	117,54 ± 6,80 ^{de}	159,38 ± 10,24 ^{bcd}	61,60 ± 2,28 ^{f}	225,20 ± 20,18 ^{a}	209,82 ± 21,06 ^{ab}
Total antocianinas	**222,56 ± 33,48 ^{bc}**	**48,55 ± 1,33 ^{f}**	**100,17 ± 7,11 ^{e}**	**208,51 ± 4,93 ^{cd}**	**168,17 ± 8,34 ^{d}**	**179,40 ± 1,01 ^{cd}**	**418,88 ± 20,19 ^{a}**	**272,72 ± 24,60 ^{b}**
Total flavonóis	**51,90 ± 11,82 ^{a}**	**36,20 ± 1,93 ^{bc}**	**46,09 ± 3,75 ^{ab}**	**27,26 ± 0,41 ^{c}**	**51,34 ± 1,98 ^{a}**	**27,52 ± 0,08 ^{c}**	**43,90 ± 3,17 ^{ab}**	**38,71 ± 2,64 ^{abc}**
Total ác. fenólicos	**237,68 ± 8,60 ^{de}**	**215,87 ± 18,98 ^{ef}**	**379,35 ± 8,38 ^{a}**	**274,93 ± 9,72 ^{cd}**	**308,25 ± 6,88 ^{bc}**	**184,48 ± 5,28 ^{f}**	**332,88 ± 13,40 ^{b}**	**338,39 ± 30,72 ^{ab}**
Estilbenos	**0,05 ± 0,00 ^{b}**	**0,05 ± 0,00 ^{b}**	**0,05 ± 0,00 ^{b}**	**0,05 ± 0,00 ^{b}**	**0,05 ± 0,02 ^{b}**	**0,05 ± 0,00 ^{b}**	**0,05 ± 0,00 ^{b}**	**0,06 ± 0,00 ^{a}**
Flavonas	**3,27 ± 0,62 ^{b}**	**1,70 ± 0,11 ^{d}**	**1,88 ± 0,22 ^{d}**	**2,03 ± 0,31 ^{cd}**	**1,32 ± 0,04 ^{d}**	**3,00 ± 0,24 ^{bc}**	**4,77 ± 0,24 ^{a}**	**5,21 ± 0,55 ^{a}**
Flavan-3-ol	**135,63 ± 33,66 ^{cd}**	**82,98 ± 10,06 ^{ef}**	**179,59 ± 19,93 ^{abc}**	**117,54 ± 6,80 ^{de}**	**159,38 ± 10,24 ^{bcd}**	**61,60 ± 2,28 ^{f}**	**225,20 ± 20,18 ^{a}**	**209,82 ± 21,06 ^{ab}**
Total	**651,04 ± 78,52 ^{c}**	**385,30 ± 12,13 ^{d}**	**707,08 ± 16,04 ^{c}**	**630,28 ± 17,19 ^{c}**	**688,04 ± 11,48 ^{c}**	**456,01 ± 7,77 ^{d}**	**1025,64 ± 42,43 ^{a}**	**864,86 ± 79,35 ^{b}**
Antocianinas totais	**251,32 ± 6,48 ^{c}**	**76,04 ± 31,50 ^{e}**	**53,21 ± 4,68 ^{e}**	**219,73 ± 15,41 ^{c}**	**269,69 ± 19,53 ^{c}**	**165,18 ± 24,87 ^{d}**	**551,34 ± 12,76 ^{a}**	**441,41 ± 15,31 ^{b}**

g: glicosídeo. Medias com letras diferentes na mesma linha são estatisticamente diferentes, Teste de Tukey HSD, ($p<0,05$). (*) BRS Concord clone 30. (-): ausente.

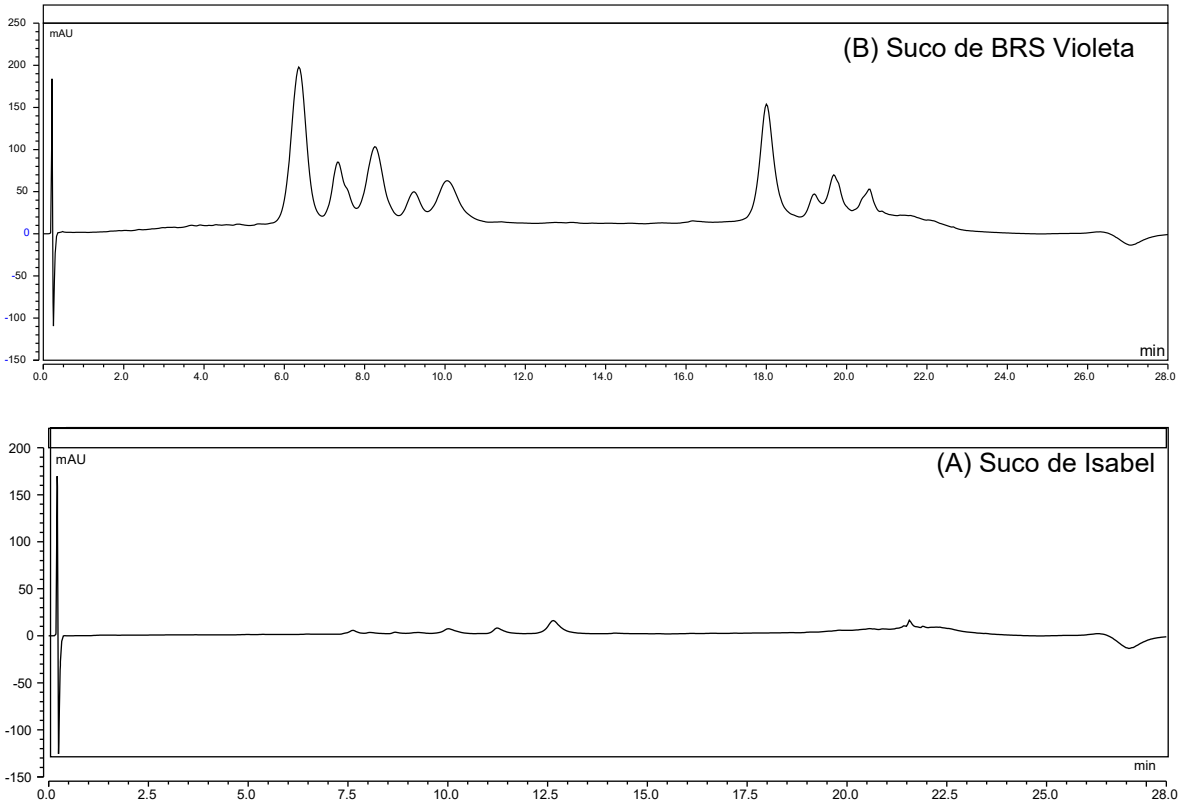
Tabela 5 - Compostos fenólicos (mg/L) de vinhos tintos de uvas hibridas

Composição	Isabel	BRS CC30*	BRS Rúbea	BRS Cora	BRS Carmen	BRS Violeta	BRS Magna	Sel13	Sel34
Antocianinas									
Cianidina-3,5-dig.	-	55,14 ± 2,21 ^{de}	164,95 ± 17,57 ^{c}	213,81 ± 8,83 ^{bc}	39,84 ± 1,53 ^{ef}	544,01 ± 49,12 ^{a}	76,35 ± 9,15 ^{de}	100,80 ± 1,43 ^{d}	227,82 ± 15,46 ^{b}
Delfinidina-3-O-g.	25,95 ± 1,40 ^{d}	36,60 ± 1,30 ^{c}	36,58 ± 1,33 ^{c}	48,77 ± 1,58 ^{a}	23,38 ± 0,27 ^{d}	51,18 ± 3,69 ^{a}	25,12 ± 0,52 ^{d}	42,37 ± 2,67 ^{a}	37,67 ± 1,67 ^{ac}
Cianidina-3-O-g.	0,44 ± 0,28 ^{b}	6,38 ± 0,44 ^{a}	1,29 ± 0,21 ^{b}	1,44 ± 0,07 ^{b}	-	-	-	8,93 ± 3,03 ^{a}	-
Pelargonidina-3-O-g.	-	0,32 ± 0,04 ^{b}	0,90 ± 0,09 ^{b}	0,84 ± 0,14 ^{b}	-	-	-	-	5,93 ± 1,16 ^{a}
Malvidina-3,5-dig.	41,50 ± 3,73 ^{d}	8,72 ± 0,74 ^{d}	6,19 ± 1,41 ^{d}	7,89 ± 1,20 ^{d}	201,67 ± 9,39 ^{b}	285,12 ± 24,55 ^{a}	115,03 ± 29,71 ^{c}	310,79 ± 22,68 ^{a}	42,09 ± 6,78 ^{d}
Peonidina-3-O-g.	2,79 ± 0,30 ^{b}	0,33 ± 0,04 ^{c}	0,77 ± 0,19 ^{c}	0,95 ± 0,40 ^{c}	0,49 ± 0,33 ^{c}	0,64 ± 0,34 ^{c}	0,32 ± 0,07 ^{c}	8,47 ± 0,11 ^{a}	0,81 ± 0,32 ^{c}
Malvidina-3-O-g.	28,41 ± 1,98 ^{a}	3,96 ± 0,11 ^{d}	3,41 ± 0,03 ^{d}	3,61 ± 0,04 ^{d}	6,55 ± 0,28 ^{c}	3,77 ± 0,08 ^{d}	3,72 ± 0,07	22,94 ± 0,70 ^{b}	4,78 ± 0,09 ^{cd}
Flavonóis									
Rutina	9,33 ± 0,14 ^{e}	12,43 ± 0,31 ^{d}	15,71 ± 0,16 ^{c}	22,67 ± 1,86 ^{ab}	10,10 ± 0,20 ^{de}	16,62 ± 0,65 ^{c}	12,17 ± 0,21 ^{d}	25,25 ± 1,63 ^{a}	22,31 ± 1,15 ^{b}
Quercetina	2,31 ± 0,14 ^{e}	2,41 ± 0,02 ^{de}	2,85 ± 0,11 ^{de}	3,44 ± 0,10 ^{cd}	6,11 ± 0,57 ^{a}	5,79 ± 0,59 ^{a}	5,12 ± 0,63 ^{ab}	4,10 ± 0,20 ^{bc}	2,67 ± 0,30 ^{de}
3-O-metil quercetina	0,46 ± 0,12 ^{bc}	0,23 ± 0,04 ^{c}	0,13 ± 0,02 ^{c}	0,47 ± 0,36 ^{bc}	0,52 ± 0,19 ^{bc}	0,52 ± 0,11 ^{bc}	0,14 ± 0,01 ^{c}	1,87 ± 0,28 ^{a}	0,79 ± 0,22 ^{b}
Kaempferol	1,75 ± 0,55 ^{cd}	4,61 ± 1,13 ^{ab}	0,67 ± 0,05 ^{d}	2,88 ± 0,25 ^{bc}	4,53 ± 1,53 ^{ab}	3,03 ± 0,89 ^{bc}	0,34 ± 0,02 ^{d}	5,25 ± 0,19 ^{a}	3,25 ± 0,50 ^{abc}
Ácidos fenolicos									
Gálico	50,01 ± 2,11 ^{e}	149,22 ± 12,28 ^{c}	102,49 ± 7,12 ^{d}	169,41 ± 18,01 ^{c}	18,85 ± 0,68 ^{f}	68,15 ± 3,39 ^{e}	20,66 ± 0,54 ^{f}	198,58 ± 7,87 ^{b}	242,63 ± 15,86 ^{a}
Trans-cinâmico	1,24 ± 0,08 ^{cd}	0,28 ± 0,03 ^{e}	6,24 ± 0,81 ^{a}	0,67 ± 0,02 ^{de}	0,82 ± 0,05 ^{de}	1,21 ± 0,08 ^{cd}	1,71 ± 0,37 ^{c}	0,95 ± 0,02 ^{cde}	3,00 ± 0,02 ^{b}
Cafeico	14,09 ± 0,75 ^{cd}	12,72 ± 1,64 ^{de}	20,01 ± 0,75 ^{b}	8,11 ± 0,11 ^{f}	3,89 ± 0,85 ^{g}	3,87 ± 0,78 ^{g}	15,40 ± 0,54 ^{c}	24,56 ± 0,64 ^{a}	10,52 ± 0,69 ^{e}
Clorogênico	34,90 ± 0,51 ^{e}	46,69 ± 1,34 ^{d}	55,59 ± 3,33 ^{bc}	58,86 ± 1,79 ^{ab}	39,42 ± 0,35 ^{e}	47,82 ± 3,63 ^{d}	54,62 ± 1,08 ^{bc}	51,32 ± 2,05 ^{cd}	62,24 ± 1,43 ^{a}
p-cumárico	15,98 ± 0,96 ^{cd}	7,69 ± 0,63 ^{fg}	31,40 ± 4,84 ^{a}	23,12 ± 1,59 ^{b}	4,00 ± 0,41 ^{g}	10,84 ± 1,35 ^{def}	18,60 ± 0,51 ^{bc}	10,52 ± 0,55 ^{ef}	14,18 ± 0,93 ^{cde}
Trans-ferúlico	3,11 ± 0,03 ^{de}	3,20 ± 0,02 ^{d}	3,24 ± 0,03 ^{d}	4,26 ± 0,07 ^{b}	3,02 ± 0,00 ^{e}	3,05 ± 0,01 ^{de}	3,45 ± 0,09 ^{c}	3,48 ± 0,13 ^{c}	4,88 ± 0,07 ^{a}
Estilbenos									
Trans-resveratrol	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,01 ^{a}
Flavonas									
Luteolina	3,18 ± 0,96 ^{bc}	1,33 ± 0,07 ^{d}	1,15 ± 0,06 ^{d}	1,74 ± 0,15 ^{d}	2,25 ± 0,17 ^{cd}	1,96 ± 0,40 ^{cd}	3,17 ± 0,47 ^{bc}	6,76 ± 0,80 ^{a}	4,46 ± 0,46 ^{b}
Flavan-3-ol									
Catequina	193,82 ± 15,95 ^{c}	204,39 ± 19,32 ^{bc}	236,34 ± 33,50 ^{abc}	287,54 ± 20,60 ^{a}	81,23 ± 0,50 ^{d}	119,96 ± 6,36 ^{d}	117,00 ± 7,12 ^{d}	252,56 ± 30,47 ^{ab}	203,57 ± 9,60 ^{bc}
Total antocianinas	**99,10 ± 6,23 ^{e}**	**111,44 ± 4,13 ^{e}**	**214,08 ± 20,04 ^{d}**	**277,31 ± 11,21 ^{cd}**	**271,93 ± 11,74 ^{cd}**	**884,73 ± 73,53 ^{a}**	**220,54 ± 26,43 ^{d}**	**494,30 ± 26,36 ^{b}**	**319,10 ± 19,52 ^{c}**
Total flavonóis	**13,85 ± 0,61 ^{d}**	**19,68 ± 1,40 ^{c}**	**19,36 ± 0,11 ^{c}**	**29,46 ± 1,46 ^{b}**	**21,26 ± 1,41 ^{c}**	**25,96 ± 2,09 ^{b}**	**17,77 ± 0,85 ^{c}**	**36,46 ± 1,64 ^{a}**	**29,01 ± 0,79 ^{b}**
Total ác. fenólicos	**119,31 ± 2,65 ^{d}**	**219,79 ± 15,52 ^{c}**	**218,97 ± 15,70 ^{c}**	**264,43 ± 14,77 ^{b}**	**70,00 ± 0,80 ^{e}**	**134,94 ± 3,72 ^{d}**	**114,44 ± 1,26 ^{d}**	**289,41 ± 8,59 ^{b}**	**337,45 ± 13,62 ^{a}**
Estilbenos	**0,05 ± 0,00 ^{a}**	**0,05 ± 0,00 ^{a}**	**0,05 ± 0,00 ^{a}**	**0,05 ± 0,00 ^{a}**	**0,05 ± 0,00 ^{a}**	**0,05 ± 0,00 ^{a}**	**0,05 ± 0,00 ^{a}**	**0,05 ± 0,00 ^{a}**	**0,05 ± 0,01 ^{a}**
Flavonas	**3,18 ± 0,96 ^{bc}**	**1,33 ± 0,07 ^{d}**	**1,15 ± 0,06 ^{d}**	**1,74 ± 0,15 ^{d}**	**2,25 ± 0,17 ^{cd}**	**1,96 ± 0,40 ^{cd}**	**3,17 ± 0,47 ^{bc}**	**6,76 ± 0,80 ^{a}**	**4,46 ± 0,46 ^{b}**
Flavan-3-ol	**193,82 ± 15,95 ^{c}**	**204,39 ± 19,32 ^{bc}**	**236,34 ± 33,50 ^{abc}**	**287,54 ± 20,60 ^{a}**	**81,23 ± 0,50 ^{d}**	**119,96 ± 6,36 ^{d}**	**117,00 ± 7,12 ^{d}**	**252,56 ± 30,47 ^{ab}**	**203,57 ± 9,60 ^{bc}**
Total	**429,27 ± 23,76 ^{f}**	**556,63 ± 39,17 ^{e}**	**689,91 ± 66,30 ^{d}**	**860,49 ± 28,93 ^{c}**	**446,67 ± 12,72 ^{f}**	**1167,55 ± 77,60 ^{a}**	**472,93 ± 20,81 ^{F}**	**1079,49 ± 26,00 ^{b}**	**893,59 ± 26,22 ^{c}**
Antocianinas totais	**109,99 ± 11,19 ^{d}**	**89,73 ± 6,36 ^{d}**	**527,68 ± 40,50 ^{c}**	**498,46 ± 15,93 ^{c}**	**780,95 ± 63,71 ^{b}**	**1226,25 ± 66,59 ^{a}**	**835,97 ± 31,03 ^{b}**	**499,57 ± 34,67 ^{c}**	**753,95 ± 12,30 ^{b}**

g: glicosídeo. Medias com letras diferentes na mesma linha são estatisticamente diferentes, Teste de Tukey HSD, (p<0,05). (*) BRS Concord clone 30. (-): ausente

nos sucos, seguido da delfinidina-3-O-glucósido. Níveis similares para antocianinas tem sido descrito para sucos de uvas de Bordô e Isabel (Toaldo et al., 2015), de igual forma outros estudos também descrevem resultados semelhantes para sucos da uva BRS Violeta (Natividade et al., 2013).

Figura 1 - Cromatogramas das antocianinas de suco da uva Isabel (A) e suco da uva BRS Violeta (B) a 520 nm



Sucos de uva Isabel e o de BRS CC30 (uvas introduzidas no Brasil) contêm concentrações mais baixas de antocianinas individuais, porém observa-se maiores teores em malvidina-3-O-glicosídeo (9,95 ± 0,43 mg/L) e a cianidina-3-O-glicosídeo (8,70 ± 2,45 mg/L), respectivamente, quando comparadas com as demais amostras de suco (Tabela 4). Os menores teores de antocianinas totais estão de acordo aos encontrados na literatura para sucos de uva Isabel e hibridas (Lima et al., 2014). Contrariamente, em sucos das uvas hibridas BRS Violeta e BRS Magna são observados os maiores teores de antocianinas individuas e totais, bebidas com alta pigmentação, refletindo também nas caraterísticas cromáticas.

Em sucos elaborados no Brasil a catequina foi encontrada em altas concentrações (até 500 mg/L), o *trans*-resveratrol em sucos brasileiros de 0,19 até 3,73 mg/L e a malvidina-3,5-diglicosídeo com teores acima de 700 mg/L (Toaldo et

al., 2015; Natividade et al., 2013; Lima et al., 2015; Sautter et al., 2005). Os resultados encontrados nesse estudo apresentam maiores concentrações de algumas antocianinas que os descrito em sucos de BRS Cora, BRS Violeta, BRS Magna e Isabel precoce (Lima et al., 2014), mas de forma geral os resultados da composição fenólica são consistentes com reportes prévios do perfil fenólico de sucos de uvas hibridas. Estas diferenças, possivelmente, são atribuídas à variação das condições climáticas da região de produção.

O perfil dos compostos fenólicos e das antocianinas totais de vinhos tintos é apresentado na Tabela 5. Diferenças significativas ($p<0,05$) entre os fenóis avaliados foram observados para a maioria dos vinhos elaborados com uvas hibridas. A maior classe de compostos encontrados nesses vinhos foram as antocianinas, principais pigmentos encontrados nas uvas e derivados, com valores entre 20-75% do total dos compostos analisados. Esses vinhos contêm a cianidina-3,5-diglicosídeo e malvidina-3,5-diglicosídeo como as mais representativas, similares aos descritos em vinhos de uvas hibridas (Nixdorf & Hermosín-Gutiérrez, 2010).

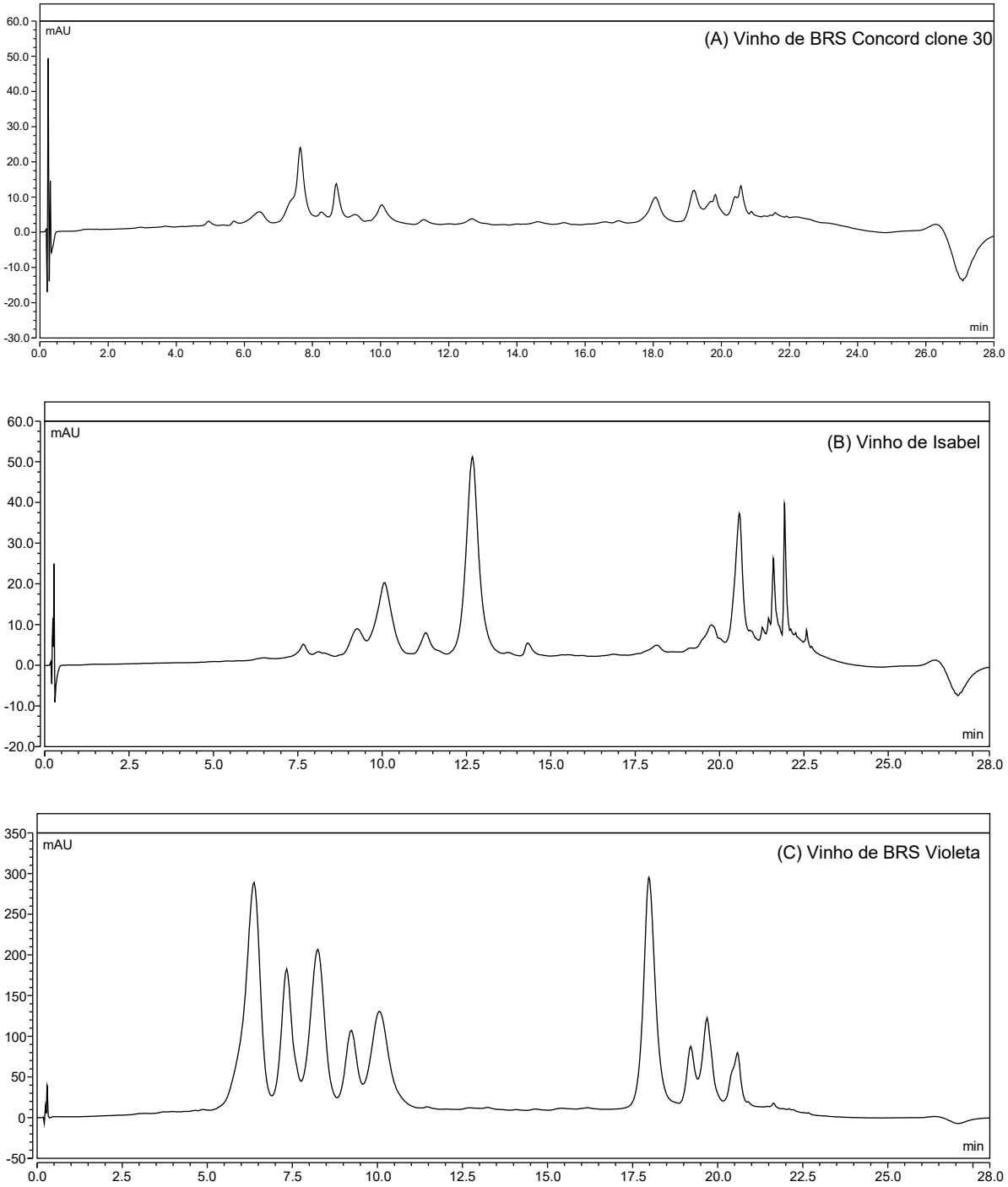
Estes resultados são interessantes para essas bebidas pelas funções na pigmentação, como antioxidantes, anti-inflamatória (Decendit et al., 2013) e também estão envolvidas na prevenção de problemas relacionados à resistência à insulina (Fratantonio et al., 2017). No entanto, a pelargonidina-3-O-glicosídeo e peonidina-3-O-glicosídeo foram encontradas em menor abundancia. Estes resultados já eram esperados, pois vinhos elaborados com uvas não viníferas ou hibridas possuem, geralmente, maior abundância de antocianinas diglicosiladas e as monoglicosiladas principalmente em vinhos de uvas viníferas (Burns et al., 2002).

Nas antocianinas, se destaca sobre todas as amostras o vinho de BRS Violeta pelo alto teor tanto individuais quanto no teor de antocianinas totais e em alta proporção também nos vinhos de Sel13 e Sel34, propriedades destas uvas que demostram o alto potencial para a elaboração de vinhos tintos de alta qualidade. Por outro lado, os vinhos de BRS CC30 e Isabel resultaram nos menores teores destes pigmentos, com perfis diferentes das outras amostras, como por exemplo para a BRS Violeta, conforme demonstrado nos cromatogramas da Figura 2.

A segunda classe de compostos mais abundantes foi a dos ácidos fenólicos variando de 11-40% nas amostras e os mais representativos foram o ácido gálico e o ácido clorogênico. Teores interessantes para essas bebidas, uma vez que evidencias, recentes, demostram a suas atividades antioxidante e anti-inflamatória

(Asci et al., 2017) e no metabolismo da glicose e lipídios (Meng et al., 2013), assim como, na copigmentação e proteção das antocianinas e estabilidade da cor destes produtos (Roidoung et al., 2016; Brouillard & Dangles, 1994). O vinho de BRS Violeta (uva hibrida) apresentou os maiores valores de antocianinas (%) e as meno-

Figura 2 - Cromatogramas do perfil de antocianinas de vinho da uva de BRS Concord clone 30 (A), Isabel (B) e vinho de BRS Violeta (B) a 520 nanometros



res porcentagens de ácidos fenólicos. Contrariamente, o vinho de uva BRS CC30 (clone de uva Concord), apresentou a menor porcentagem em antocianinas e o maior em ácidos fenólicos, com similar tendência para o vinho de uva Isabel.

Estes resultados comprovam que nas uvas com os maiores teores de moléculas simples (ácidos fenólicos), produzidas sob a mesmas condições, as vias biossintéticas não possuem a mesma resposta na formação de moléculas de maior complexidade ou direcionam o seu metabolismo para a síntese de outros fitoquimicos (Narduzzi, Stanstrup, & Mattivi, 2015; Dixon & Paiva, 1995). Por outro lado, como o principal composto fenólico individual presente foi a catequina, flavonoide mais abundante em uva (Xia et al., 2010), com valores entre 10,27% (BRS Violeta) e 45,15% (Isabel) do total dos compostos, valores destacados para estas bebidas pelos efeitos comprovados deste bioativo na prevenção de câncer (Schlachterman et al., 2008) e na estabilidade da pigmentação (Brouillard & Dangles, 1994). Obteve-se a maior porcentagem desta substância nos vinhos com o menor teor de antocianinas, resultados que comprovam que a catequina (flavan-3-ols) compartilha a via metabólica com as antocianinas e estas competem durante a processo de acumulação (Narduzzi et al., 2015).

Também os flavonóis rutina (12,17-25,25 mg/L) e quercetina (2,31- 6,11 mg/L) foram encontrados em altos teores com resultados diferentes para as amostras ($p<0,05$). No entanto, o *trans*-resveratrol (estilbeno), substância com alta atividade benéfica a saúde (Schlachterman et al., 2008), ocorreu em baixas concentrações e não apresentou diferenças significativas entre as amostras ($p\geq0,05$). Estes resultados são promissores para estas amostras, uma vez que, estas substâncias apresentam efeitos anti-radicais, atuando inclusive de forma sinérgica (Iacopini et al., 2008; Schlachterman et al., 2008). Os valores obtidos são atraentes para estas amostras e estão em concordância com os descritos para derivados de uvas hibridas, maiores que os descritos de derivados de uvas viníferas (de Souza Dias, Silva, & David, 2013; Caliari, Burin, Rosier, & BordignonLuiz, 2014).

O *trans*-resveratrol em vinhos de *V. vinífera* produzidos na região sul do Brasil tem sido encontrados em teores em até 6,17 mg/L e catequina cerca de 90 mg/L valores similares a vinhos de alta qualidade de países com tradição vinícola (Belmiro, Pereira, & Paim, 2017; Souto et al., 2001). Na literatura, existem poucos relatos da composição fenólica de vinhos elaborados de uvas não viníferas, porem há alguns estudos demostrando o potencial de vinhos de uva Isabel (Nixdorf &

Hermosín-Gutiérrez, 2010) e vinhos da uva hibrida BRS Violeta (Lago-Vanzela et al., 2014) produzidos no Brasil. Em relação à diferença no conteúdo desses bioativos nos sucos e nos vinhos analisados, nossos resultados demonstram o potencial de avanço do uso das uvas hibridas, as quais obtiveram as maiores concentrações dos principais fenóis que serão refletidos nos benefícios biológicos para o consumidor.

1.3.3 Composição química do aroma de sucos e vinhos tintos de uvas hibridas

Foram identificados 31 compostos voláteis em sucos de uvas hibridas, compreendidos em sete diferentes classes químicas (Tabela 6). Considerando todos os sucos, a classe dos álcoois foi a mais representativa com 32,25%, enquanto os ésteres foi a segunda com 29,03%; em menor proporção foram encontrados também monoterpenos (12,90%), cetonas (9,67%) aldeídos (6,45%), alcenos (6,45%) e ácidos (3,22%). No suco de BRS CC30 com o maior número de substâncias voláteis identificadas confirma estudos prévios que destacam a uva Concord principalmente como referência do aroma e sabor nestas bebidas (Camargo et al. 2010). De igual forma se destaca o suco da uva hibrida BRS Magna, com o maior numero de substância detectadas, resultando com um perfil aromático diferenciado. Com exceção dos sucos elaborados a partir das uvas BRS Rúbea e BRS Cora, os demais apresentaram como substância majoritária o *n*-hexanol (álcool) com maiores proporção relativa variando entre 10,84-42,33%, substância amplamente identificada em uvas e derivados e associada a aromas gramados e herbáceos, sendo um dos compostos potencialmente mais importantes para o aroma (González-Barreiro et al., 2015).

Os sucos de BRS Violeta e BRS Magna apresentaram as maiores proporções relativas entre as amostras analisadas ($p<0,05$). Estes resultados concordam com os relatados na literatura para sucos de uvas nos quais foram encontrados níveis altos desta substância (Slegers et al., 2015; Zoecklein, Wolf, Pélanne, Miller, & Birkenmaier, 2008). Altas porcentagens também foram observadas para os álcoois 2-*E*-hexanol (etil-propil-carbinol) com os maiores valores ($p<0,05$) nos sucos de BRS Violeta, BRS Magna e Isabel. O 3-*E*-hexanol, álcool relacionado a gosto de vegetação foi encontrado também em altas proporções relativas nos sucos, principalmente no de BRS Cora e BRS Carmen (Vişan, Dobrinoiu, & Dănăilă-Guidea,

2015) e em menor porcentagem, porem significativo, foi o valor encontrado para a substância o 2-etil-hexanol tendo o suco de BRS Bordô o maior teor, substância associada a presença de leveduras nas bagas de uva (Wang et al., 2011).

Os ésteres, compostos responsáveis pelo aroma frutado nas uvas e seus derivados (Capone, Tufariello, & Siciliano, 2013), foi o segundo grupo identificado nesses sucos, tendo o metacrilato de etila como o composto majoritário (14,60-41,87%), valores que sugerem contribuição significativa para o aroma dessas bebidas, valores mais baixos ($p<0,05$) nos sucos Bordô, Isabel e BRS CC30 (uvas adaptadas). A segunda substância mais abundante desse grupo foi o butanoato de etila, com porcentagens menores de 2% para todas as amostras, substância identificada em sucos de *Vitis* spp., cuja biossíntese é afetada pela presença de ácidos graxos livres (Slegers et al., 2015). Esta substância em conjunto com o hexanoato de etila e acetato de hexila conferem aroma de frutos vermelhos (Pineau et al., 2009) e apresentando baixos limiares de percepção de odor (Slegers et al., 2015). Estes compostos também foram identificados no presente estudo, podendo contribuir para o aroma das amostras, apesar de individualmente ocorrerem em concentrações abaixo dos limiares sensoriais, quando combinados podem afetar estas características (Pineau et al., 2009).

Por outro lado, os monoterpenos são compostos fundamentais no eixo da expressão sensorial e usados analiticamente para caracterização varietal das uvas ou derivados e responsáveis pelo odor típico de uvas aromáticas (moscatel e uvas relacionadas)(Rapp, 1998). Contribuem para o aroma de pinho, lírio do vale e pimenta, frequentemente encontrado em uvas viníferas (Vilanova, Genisheva, Masa, & Oliveira, 2010). Nessa classe o α-terpineol, foi a substância mais representativa, obtendo claramente resultados menores ($p<0,05$) nas amostras de sucos das uvas BRS Magna, BRS Violeta, BRS Carmen e BRS Cora e com caraterísticas de origem genética muito parecida, seguido de linalol com proporções relativas inferiores a 2%, substâncias amplamente identificadas em sucos de uva e de baixo limiar sensorial (Mateo & Jiménez, 2000).

Em baixos teores foi identificado o aldeído furfural, composto relacionado a aromas de amêndoa torrada, cuja síntese é influenciada pela presença de bactérias e fungos e reação de Maillard durante o aquecimento (Robinson et al., 2014). Substância encontrada em proporção relativa inferior a 2% nos sucos, resultado similar aos descritos na literatura, encontrado em concentrações abaixo dos limiares

de percepção olfativa, não tendo impacto nas propriedades sensoriais (Ribéreau-Gayon et al., 2006). O grupo das cetonas com os maiores teores no suco de uva Bordô ($p<0,05$), apresentou como constituintes majoritários a 1-octen-3-ona e a 2-heptanona, substancias relacionadas ao aroma metálico e cogumelos, com altos limiares de percepção (Caven-Quantrill & Buglass, 2017).

No caso do vinho, o processamento afeta significativamente o perfil de compostos aromáticos, principalmente a etapa de fermentação que origina uma serie de compostos voláteis (Sun et al., 2011) e a etapa de envelhecimento (Ribéreau-Gayon et al., 2006). A identificação de compostos voláteis elaborados a partir de uvas hibridas resultou em 22 substâncias, Tabela 7. O perfil dos aromas para os vinhos analisados foi diferenciado entre as amostras ($p<0,05$) e separado em três classes.

Os ésteres foram os compostos identificados em maior proporção relativa (63,64%), correspondendo a 70% do aroma, contribuindo para as características sensoriais dos vinhos, seguidos pelos álcoois e os monoterpenos com 18,18% para cada classe. O octanoato de etila foi a substância mais abundante em todos os vinhos com um valor médio, considerando todas as amostras, de 32,43%. O hexanoato de etila e succinato de dietila foram identificados em altas porcentagens. Os vinhos das uvas Isabel e BRS Violeta apresentam as menores proporções relativas de succinato de dietila (Isabel: 3,42 ± 2,98 %; BRS Violeta: 4,24 ± 1,28). Os três compostos representam entre 43,73-62,12% do total das substâncias em todas as amostras analisadas, resultados que sugerem o impacto potencial no perfil aromático dos vinhos, compostos com odores intensos com baixo limiar de detecção (0,02-0,05 mg/L) relacionados a aromas florais e frutados nos vinhos, principalmente nos vinhos jovens (Swiegers et al., 2005).

O 1-hexanol (álcool) , substância com odor de grama e vegetais e limiar de detecção de 8 mg/L (Gómez-Míguez, Cacho, Ferreira, Vicario, & Heredia, 2007) também foi encontrado em altas porcentagens, destacando-se principalmente nos vinhos das uvas BRS Magna e BRS Violeta com porcentagem relativa em torno do 10%. Os vinhos de BRS Magna e de BRS CC30 apresentaram maior proporção relativa do 2-fenil-etanol (12,51 ± 1,67% e 11,22 ± 0,43%, respectivamente) álcool identificado em todas as amostras, substância relacionada com aromas doce e florais (rosa) e com um limiar detecção de 10 mg/L (Gómez-Míguez et al., 2007). Es-

Tabela 6 - Composição química média (%) dos aromas de sucos de uvas hibridas

Substância	Bordô	Isabel	BRS CC30*	BRS Rúbea	BRS Cora	BRS Carmen	BRS Violeta	BRS Magna
Ester								
Butanoato de etila	1,33 ± 1,24 ^{ab}	1,31 ± 0,13 ^{ab}	0,47 ± 0,06 ^{b}	1,93 ± 0,21 ^{a}	1,42 ± 0,15 ^{ab}	1,56 ± 0,22 ^{ab}	1,92 ± 0,07 ^{a}	1,84 ± 0,05 ^{a}
Metacrilato de etila	16,84 ± 1,68 ^{ef}	17,04 ± 0,48 ^{def}	14,60 ± 0,54 ^{f}	41,87 ± 2,36 ^{a}	33,43 ± 1,53 ^{b}	28,44 ± 2,42 ^{c}	21,26 ± 0,87 ^{d}	20,44± 0,67 ^{de}
Isovalerato de etila	-	-	1,91 ± 0,73 ^{a}	0,51 ± 0,47 ^{b}	-	-	-	0,64 ± 0,39 ^{b}
Acetato de isopentila	-	-	0,82 ± 0,17 ^{a}	0,85 ± 0,36 ^{a}	-	-	-	0,51 ± 0,02 ^{a}
Tiglato de etila	-	-	-	-	-	-	0,26 ± 0,03 ^{b}	0,31 ± 0,02 ^{a}
Hexanoato de etila	-	-	0,94 ± 0,23 ^{b}	-	2,62 ± 0,17 ^{a}	0,46 ± 0,06 ^{c}	0,31 ± 0,06 ^{cd}	1,25 ± 0,22 ^{b}
Acetato de hexila	-	-	5,32 ± 0,29 ^{a}	-	-	0,48 ± 0,05 ^{b}	-	0,37 ± 0,01 ^{b}
Octanoato de etila	-	-	-	-	-	-	-	0,59 ± 0,12 ^{a}
Acetato de fenil etila	-	2,40 ± 0,31 ^{a}	1,63 ± 0,00 ^{c}	-	-	-	-	0,54 ± 0,02 ^{b}
Aldeído								
Furfural	0,78 ± 0,22 ^{bc}	0,73 ± 0,07 ^{bc}	2,52 ± 0,66 ^{a}	0,82 ± 0,97 ^{bc}	0,52 ± 0,15 ^{bc}	1,23 ± 0,10 ^{bc}	0,24 ± 0,05 ^{c}	1,52 ± 0,05 ^{ab}
n-decanal	-	0,36 ± 0,06 ^{a}	-	-	-	0,29 ± 0,05 ^{a}	-	0,28 ± 0,09 ^{a}
Álcool								
3-E-Hexanol	-	0,65 ± 0,11 ^{c}	0,99 ± 0,16 ^{c}	1,60 ± 0,02 ^{ab}	9,65 ± 0,01 ^{ab}	10,94 ± 0,91 ^{a}	3,56 ± 0,37 ^{ab}	4,06 ± 0,10 ^{ab}
2-E-Hexanol	8,38 ± 0,88 ^{cd}	19,05 ± 0,31 ^{a}	12,02 ± 0,33 ^{bc}	3,87 ± 3,75 ^{e}	13,20 ± 1,43 ^{b}	4,92 ± 0,51 ^{de}	14,14 ± 0,72 ^{b}	13,20 ± 0,31 ^{b}
n-Hexanol	19,35 ± 2,04 ^{c}	30,31 ± 0,58 ^{b}	34,66 ± 1,35 ^{b}	10,84 ± 0,20 ^{d}	21,86 ± 0,83 ^{c}	37,85 ± 3,21 ^{ab}	42,33 ± 0,75 ^{a}	42,31 ± 0,88 ^{a}
2-Heptanol	-	-	0,50 ± 0,06 ^{ab}	0,52 ± 0,05 ^{a}	-	0,40 ± 0,05 ^{bc}	0,33 ± 0,07 ^{c}	0,40 ± 0,04 ^{bc}
3-Z-Heptanol	-	-	-	-	-	-	-	0,28 ± 0,07 ^{a}
1-octen-3-ol	0,59 ± 0,07 ^{b}	0,32 ± 0,03 ^{c}	0,92 ± 0,04 ^{a}	0,36 ± 0,13 ^{c}	0,32 ± 0,06 ^{c}	-	0,62 ± 0,06 ^{b}	0,47 ± 0,04 ^{bc}
2-Etil-hexanol	5,39 ± 0,79 ^{a}	1,24 ± 0,05 ^{bc}	0,62 ± 0,10 ^{cd}	1,83 ± 0,62 ^{b}	-	0,78 ± 0,10 ^{cd}	-	0,97 ± 0,10 ^{bcd}
1-octanol	2,03 ± 0,17 ^{a}	0,56 ± 0,02 ^{b}	1,81 ± 0,20 ^{a}	0,91 ± 0,47 ^{b}	0,65 ± 0,37 ^{b}	0,27 ± 0,04 ^{b}	0,58 ± 0,17 ^{b}	0,35 ± 0,02 ^{b}
2-fenil-etanol	3,58 ± 0,91 ^{a}	2,75 ± 0,92 ^{a}	0,69 ± 0,10 ^{b}	1,85 ± 1,33 ^{ab}		0,34 ± 0,07 ^{b}	-	0,38 ± 0,15 ^{b}
1-nonanol	0,64 ± 0,39 ^{a}	-	-	-	-	-	-	0,27 ± 0,09 ^{ab}
Cetona								
2-Heptanona	7,21 ± 1,17 ^{a}	0,90 ± 0,04 ^{bc}	2,17 ± 0,05 ^{bc}	3,91 ± 3,06 ^{b}	9,27 ± 0,29 ^{a}	0,24 ± 0,02 ^{c}	3,69 ± 0,31 ^{b}	0,25 ± 0,01 ^{c}
1-octen-3-ona	5,78 ± 1,81 ^{a}	1,39 ± 0,21 ^{bc}	4,12 ± 0,10 ^{abc}	4,32 ± 2,67 ^{ab}	1,09 ± 0,15 ^{bc}	0,80 ± 0,07 ^{c}	1,11 ± 0,81 ^{bc}	1,37 ± 0,08 ^{bc}
2-octanone	1,03 ± 0,24 ^{a}	0,39 ± 0,03 ^{bc}	0,60 ± 0,08 ^{b}	0,44 ± 0,17 ^{bc}	0,44 ± 0,05 ^{bc}	-	0,26 ± 0,09 ^{cd}	-
Damascenona	-	-	-	-	-	-	-	0,27 ± 0,04 ^{a}
Alceno								
1-Deceno	-	0,49 ± 0,06 ^{b}	0,73 ± 0,13 ^{a}	-	-	0,21 ± 0,05 ^{c}	0,20 ± 0,06 ^{c}	0,50 ± 0,03 ^{b}
Cis-eter decadieno	-	-	-	-	-	-	-	0,23 ± 0,01 ^{a}
Acidos								
Ácido-2-hexanoico	1,25 ± 0,29 ^{bc}	2,70 ± 0,17 ^{a}	1,46 ± 0,12 ^{bc}	1,89 ± 0,72 ^{ab}	1,16 ± 0,17 ^{bc}	0,79 ± 0,14 ^{c}	1,33 ± 0,04 ^{bc}	1,44 ± 0,04 ^{bc}

Continuação...

Substância	Bordô	Isabel	BRS CC30*	BRS Rúbea	BRS Cora	BRS Carmen	BRS Violeta	BRS Magna
Monoterpenos								
α-terpineol	6,19 ± 1,26 ^{ab}	10,65 ± 0,90 ^{a}	4,63 ± 0,51 ^{bc}	7,00 ± 4,91 ^{ab}	-	0,81 ± 0,08 ^{c}	0,87 ± 0,13 ^{c}	0,73 ± 0,12 ^{c}
Neo-iso-3-acetato de tujanila	2,03 ± 0,60 ^{a}	1,40 ± 0,25 ^{abc}	-	1,61 ± 0,39 ^{ab}	1,65 ± 0,40 ^{ab}	0,84 ± 0,13 ^{bcd}	0,57 ± 0,06 ^{cd}	0,60 ± 0,05 ^{cd}
Total ésteres	**18,17 ± 2,74 ^{f}**	**20,75 ± 0,88 ^{ef}**	**24,06 ± 0,65 ^{de}**	**45,16 ± 2,80 ^{a}**	**37,47 ± 1,31 ^{b}**	**30,94 ± 2,69 ^{c}**	**25,26 ± 0,50 ^{de}**	**26,48 ± 0,47 ^{cd}**
Total aldeído	**0,78 ± 0,22 ^{bcd}**	**1,09 ± 0,13 ^{bcd}**	**2,52 ± 0,66 ^{a}**	**0,82 ± 0,97 ^{bcd}**	**0,52 ± 0,15 ^{cd}**	**1,52 ± 0,13 ^{abc}**	**0,24 ± 0,05 ^{d}**	**1,80 ± 0,04 ^{ab}**
Total álcoois	**39,95 ± 3,14 ^{a}**	**54,89 ± 0,19 ^{a}**	**52,20 ± 1,46 ^{a}**	**21,78 ± 0,53 ^{a}**	**45,68 ± 1,77 ^{a}**	**55,49 ± 4,67 ^{a}**	**61,55 ± 0,40 ^{a}**	**62,67 ± 1,01 ^{a}**
Total cetonas	**14,02 ± 3,19 ^{a}**	**2,67 ± 0,24 ^{cd}**	**6,89 ± 0,19 ^{bcd}**	**8,66 ± 5,89 ^{abc}**	**10,80 ± 0,37 ^{ab}**	**1,04 ± 0,09 ^{d}**	**5,06 ± 0,45 ^{bcd}**	**1,89 ± 0,10 ^{cd}**
Total alceno	**-**	**0,49 ± 0,06 ^{b}**	**0,73 ± 0,13 ^{a}**	**-**	**-**	**0,21 ± 0,05 ^{c}**	**0,20 ± 0,06 ^{c}**	**0,73 ± 0,03 ^{a}**
Total ácidos	**1,25 ± 0,29 ^{bc}**	**2,70 ± 0,17 ^{a}**	**1,46 ± 0,12 ^{bc}**	**1,89 ± 0,72 ^{ab}**	**1,16 ± 0,17 ^{bc}**	**0,79 ± 0,14 ^{c}**	**1,33 ± 0,04 ^{bc}**	**1,44 ± 0,04 ^{bc}**
Total monoterpenos	**8,66 ± 0,79 ^{ab}**	**13,06 ± 0,96 ^{a}**	**5,22 ± 0,52 ^{bc}**	**10,00 ± 5,77 ^{ab}**	**1,65 ± 0,40 ^{c}**	**2,18 ± 0,19 ^{c}**	**2,27 ± 0,11 ^{c}**	**2,19 ± 0,19 ^{c}**

Medias com letras diferentes na mesma linha são estatisticamente diferentes Teste de Tukey HSD, (p<0,05). (*) BRS Concord clone 30. (-): ausente.

Tabela 7 - Composição química média (%) dos aromas de vinhos de uvas hibridas

Substância	Isabel	BRS CC 30*	BRS Rúbea	BRS Cora	BRS Carmen	BRS Violeta	BRS Magna	Sel13	Sel34
Ester									
Butanoato de etila	0,75 ± 0,13 ^{bc}	1,07 ± 0,12 ^{a}	0,84 ± 0,04 ^{ab}	0,76 ± 0,04 ^{bc}	0,74 ± 0,06 ^{bc}	0,82 ± 0,15 ^{abc}	0,55 ± 0,04 ^{c}	0,76 ± 0,06 ^{bc}	0,96 ± 0,12 ^{ab}
2 - hidroxi-propanoato de etila	6,47 ± 1,10 ^{abc}	0,19 ± 0,19 ^{d}	6,32 ± 0,47 ^{abc}	9,32 ± 0,64 ^{a}	8,24 ± 0,39 ^{ab}	4,69 ± 1,09 ^{c}	8,90 ±1,47 ^{a}	5,82 ± 0,59 ^{abc}	5,06 ± 2,82 ^{bc}
Metacrilato de etila	1,03 ± 0,81 ^{e}	2,27 ± 0,34 ^{cde}	3,88 ± 0,37 ^{b}	2,80 ± 0,22 ^{bcd}	3,47 ± 0,42 ^{bc}	3,01 ± 0,54 ^{bcd}	2,00 ± 0,18 ^{de}	1,78 ± 0,20 ^{de}	5,68 ± 0,70 ^{a}
Isovalerato de etila	0,43 ± 0,28 ^{b}	0,98 ± 0,19 ^{a}	0,57 ± 0,05 ^{b}	0,40 ± 0,04 ^{b}	0,29 ± 0,07 ^{b}	0,32 ± 0,03 ^{b}	0,46 ± 0,08 ^{b}	0,35 ± 0,01 ^{b}	0,37 ± 0,04 ^{b}
Acetato de isoamila	2,14 ± 0,27 ^{c}	2,81 ± 0,34 ^{c}	2,54 ± 0,31 ^{c}	3,45 ± 0,14 ^{bc}	5,31 ± 0,46 ^{a}	5,98 ± 1,26 ^{a}	4,83 ± 0,40 ^{ab}	2,93 ± 0,15 ^{c}	4,53 ± 0,57 ^{ab}
Acetato de 2-metil butila	0,40 ± 0,26 ^{c}	0,66 ± 0,12 ^{cd}	0,68 ± 0,14 ^{cd}	0,61 ± 0,01 ^{cd}	1,03 ± 0,08 ^{abc}	1,39 ± 0,25 ^{a}	1,13 ± 0,04 ^{ab}	0,75 ± 0,08 ^{bc}	0,72 ± 0,08 ^{bc}
Hexanoato de etila	13,51 ± 2,39 ^{b}	19,31 ± 0,11 ^{a}	16,26 ± 1,79 ^{ab}	15,14 ± 0,77 ^{ab}	12,57 ± 0,54 ^{b}	15,15 ± 2,12 ^{ab}	11,86 ± 2,21 ^{b}	14,28 ± 0,82 ^{b}	12,16 ± 1,70 ^{b}
2-hexanoato de etila	0,77 ± 0,13 ^{ab}	-	1,01 ± 0,08 ^{a}	0,63 ± 0,07 ^{bc}	0,46 ± 0,07 ^{C}	0,59 ± 0,11 ^{bc}	0,49 ± 0,09 ^{C}	0,38 ± 0,04 ^{C}	0,79 ± 0,16 ^{ab}
Heptanoato de etila	0,00 ± 0,00 ^{b}	0,68 ± 0,32 ^{ab}	0,48 ± 0,03 ^{ab}	0,29 ± 0,03 ^{ab}	1,13 ± 0,86 ^{a}	1,24 ± 0,34 ^{a}	0,73 ± 0,33 ^{ab}	0,40 ± 0,03 ^{ab}	0,44 ± 0,03 ^{ab}
Octanoato de metila	0,43 ± 0,03 ^{b}	0,16 ± 0,05 ^{cd}	0,68 ± 0,09 ^{a}	0,72 ± 0,12 ^{a}	0,29 ± 0,03 ^{bc}	0,19 ± 0,11 ^{cd}	-	0,22 ± 0,01 ^{c}	0,22 ± 0,09 ^{c}
Succinato de dietila	3,42 ± 2,98 ^{b}	6,24 ± 0,21 ^{ab}	8,05 ± 0,46 ^{a}	8,84 ± 0,54 ^{a}	9,13 ± 0,71 ^{a}	4,24 ± 1,28 ^{b}	8,22 ± 0,51 ^{b}	9,67 ± 1,14 ^{a}	8,24 ± 0,95 ^{a}
Octanoato de etila	34,50 ± 3,71 ^{ab}	34,32 ± 2,85 ^{ab}	31,15 ± 0,80 ^{bc}	38,14 ± 0,64 ^{a}	25,8 ± 60,69 ^{cd}	32,27 ± 1,82 ^{abc}	23,65 ± 1,14 ^{d}	37,74 ± 1,54 ^{a}	34,34 ± 3,94 ^{ab}
Decanoato de etila	8,17 ± 7,62 ^{a}	1,89 ± 0,10 ^{b}	3,86 ± 0,72 ^{ab}	4,35 ± 1,48 ^{ab}	4,36 ± 0,30 ^{ab}	4,31 ± 0,63 ^{ab}	1,91 ± 0,35 ^{b}	4,42 ± 0,44 ^{ab}	4,15 ± 0,49 ^{ab}
4-etil- fenil acetato	-	0,92 ± 0,03 ^{ab}	0,30 ± 0,01 ^{de}	0,17 ± 0,02 ^{ef}	0,59 ± 0,04 ^{c}	0,53 ± 0,22 ^{cd}	1,16 ± 0,10 ^{a}	0,32 ± 0,06 ^{de}	0,75 ± 0,09 ^{bc}
Alcool									
1-hexanol	3,93 ± 0,57 ^{bcd}	4,69 ± 0,33 ^{bc}	2,08 ± 0,23 ^{d}	3,21 ± 0,10 ^{cd}	5,93 ± 0,46 ^{b}	9,05 ± 1,59 ^{a}	10,61 ± 0,67 ^{a}	4,16 ± 0,05 ^{bc}	4,50 ± 0,94 ^{bc}
1-octanol	0,47 ± 0,18 ^{cd}	0,84 ± 0,08 ^{b}	1,51 ± 0,12 ^{a}	0,51 ± 0,06 ^{cd}	0,50 ± 0,08 ^{cd}	0,71 ± 0,04 ^{bc}	0,95 ± 0,08 ^{b}	0,33 ± 0,02 ^{d}	0,32 ± 0,09 ^{d}
2-fenil-etanol	8,19 ± 0,39 ^{bc}	11,22 ± 0,43 ^{ab}	4,66 ± 0,42 ^{de}	2,62 ± 0,26 ^{e}	6,68 ± 0,92 ^{cd}	6,01 ± 2,53 ^{cd}	12,51 ± 1,67 ^{a}	7,62 ± 0,94 ^{cd}	4,39 ± 0,98 ^{de}
n-nonanol	1,86 ± 0,34 ^{b}	2,49 ± 0,15 ^{a}	2,54 ± 0,36 ^{a}	0,73 ± 0,22 ^{cde}	0,86 ± 0,16 ^{cd}	0,81 ± 0,15 ^{cde}	1,14 ± 0,06 ^{c}	0,27 ± 0,05 ^{e}	0,28 ± 0,03 ^{ce}
Monoterpeno									
α-terpineol	1,53 ± 0,09 ^{a}	-	0,55 ± 0,04 ^{b}	0,36 ± 0,21 ^{b}	1,47 ± 0,16 ^{a}	0,38 ± 0,01 ^{b}	0,54 ± 0,02 ^{b}	0,31 ± 0,19 ^{bc}	0,57 ± 0,12 ^{b}
Neo-iso-3-acetato de tujanila	2,13 ± 0,28 ^{bc}	4,42 ± 0,14 ^{a}	2,41 ± 0,30 ^{b}	1,84 ± 0,02 ^{c}	2,25 ± 0,03 ^{bc}	0,65 ± 0,10 ^{e}	1,03 ± 0,08 ^{de}	1,93 ± 0,06 ^{c}	1,20 ± 0,14 ^{d}
Terpinoleno	0,44 ± 0,09 ^{a}	-	-	-	-	-	-	-	-
Terpin - 4- ol	0,29 ± 0,09 ^{a}	-	-	-	-	-	-	-	-
Total ésteres	**72,02 ± 3,09 ^{bc}**	**71,52 ± 1,72 ^{bc}**	**76,61 ± 0,27 ^{abc}**	**85,61 ± 0,52 ^{a}**	**73,47 ± 0,94 ^{bc}**	**74,65 ± 1,77 ^{bc}**	**65,86 ± 2,81 ^{c}**	**79,82 ± 0,95 ^{ab}**	**78,42 ± 0,95 ^{ab}**
Total álcoois	**14,45 ± 0,89 ^{cd}**	**19,24 ± 0,99 ^{b}**	**10,79 ± 0,08 ^{ef}**	**7,07 ± 0,30 ^{g}**	**13,97 ± 0,67 ^{cd}**	**16,59 ± 1,13 ^{bc}**	**25,20 ± 1,42 ^{a}**	**12,38 ± 0,90 ^{de}**	**9,50 ± 1,08 ^{fg}**
Total monoterpenos	**4,38 ± 0,21 ^{a}**	**4,42 ± 0,14 ^{a}**	**2,96 ± 0,33 ^{c}**	**2,20 ± 0,23 ^{d}**	**3,72 ± 0,15 ^{b}**	**1,04 ± 0,09 ^{f}**	**1,58 ± 0,07 ^{e}**	**2,23 ± 0,17 ^{d}**	**1,77 ± 0,22 ^{de}**

Medias com letras diferentes na mesma linha são estatisticamente diferentes Teste de Tukey HSD, ($p<0,05$). (*) BRS Concord clone 30. (-): ausente

tes álcoois tem sido identificados em maior abundância em vinhos de alta qualidade de países com tradição vinícola (Vilanova et al., 2010).

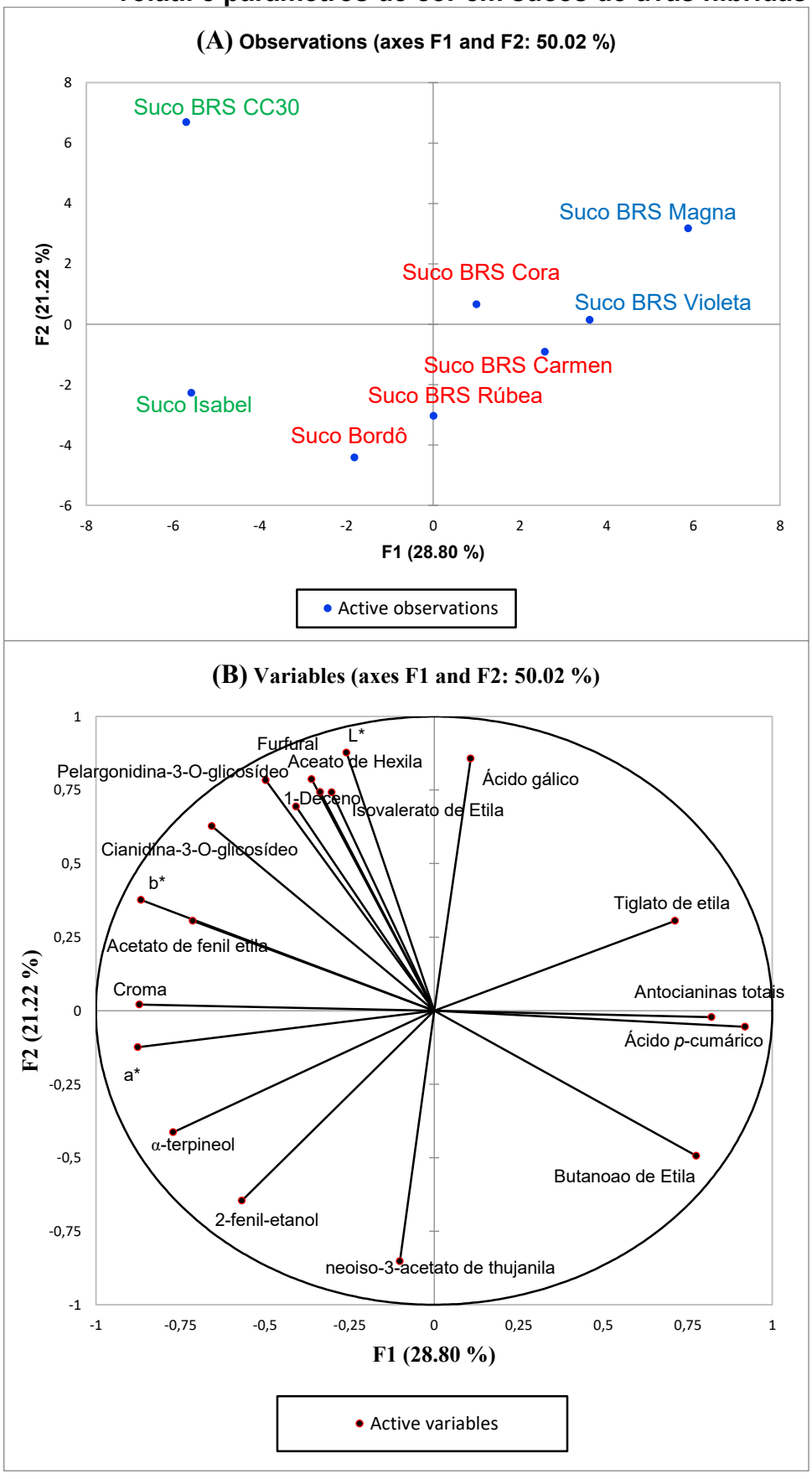
Por outro lado, dentre os monoterpenos o α- terpineol foi a substância mais abundante nessas amostras, substância amplamente identifica em vinhos, com odor característico de Lírio do Vale (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Apesar de ter sido encontrada em baixos teores (menos de 2% em todas as amostras e ausente em vinho de BRS CC30), este composto também possui baixo limiar de detecção em vinhos (0,25 mg/L), portanto nos vinhos de uva Isabel e BRS Carmen, esse composto poderia ter impacto significativo nas características sensoriais dessas amostras. Vários compostos aromáticos que contribuem para a qualidade do vinho são produzidos a partir de compostos não voláteis pelas leveduras, durante a fermentação, ou são derivados de precursores durante o envelhecimento do vinho, muitos já estão presentes na uva e sofrem nenhuma ou pequenas modificações durante a fermentação. Em geral, os resultados no perfil dos aromas para os sucos e vinhos apresentaram diferenças significativas entre as uvas utilizadas, no entanto, os resultados concordam com os descritos anteriormente sobre a composição volátil de diferentes espécies de uvas e seus derivados. Há que destacar que nestas amostras o antranilato de metila, um dos principais odorantes responsáveis pelo aroma foxado das uvas *V. labrusca* ou hibridas não foi detectado nas amostras dos sucos e vinhos.

1.3.4 Análise multivariada dos dados

Para uma melhor visualização do conjunto de dados obtidos e para obtenção de informações adicionais sobre a influência da uva sobre a composição química dos compostos fenólicos, das substâncias voláteis e as características cromáticas nos sucos e vinhos, os resultados foram submetidos a técnicas multivariadas. A separação foi obtida utilizando a análise de componentes principais (PCA) e análise de cluster utilizando o método de Ward com uma representação gráfica na forma de dendrograma, usando a distância euclidiana como o critério de separação.

No suco a análise multivariada foi realizada em um conjunto de dados de oito amostras e 53 variáveis (21 compostos fenólicos, 27 voláteis e 5 parâmetros de cor). Os resultados identificaram dois componentes significativos, que explicam em torno do 50% da variabilidade total dos dados (Figura 3A). A partir das cargas das variáveis, o primeiro componente principal (PC1) que explicou a maior parte da vari-

Figura 3 - Análise de componentes principais (PCA) aplicado ao perfil fenólico, volátil e parâmetros de cor em sucos de uvas hibridas

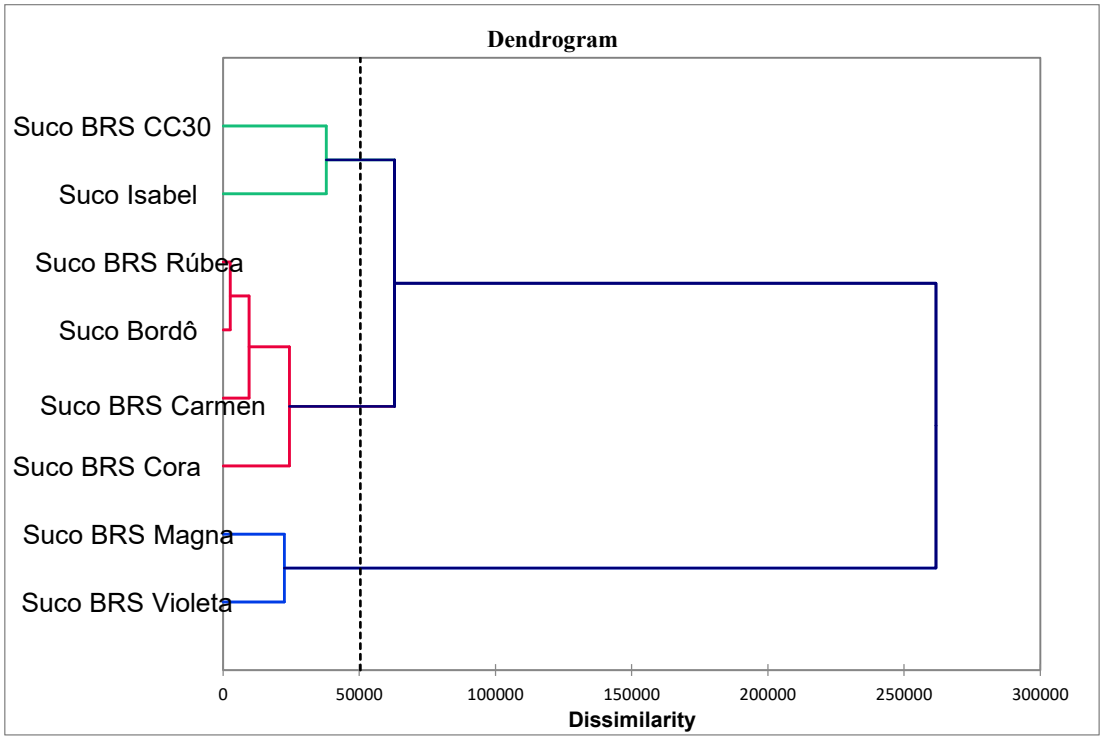


abilidade total dos dados (28,80%) foi correlacionada fortemente com o ácido *p*-cumárico, cor (a*, b*, croma), antocianinas totais, butanoao de etila, α-terpineol, acetato de fenil etila e tiglato de etila (Figura 3B). Com base nos resultados do PCA houve uma clara separação ao longo do primeiro componente onde os sucos elaborados com as uvas introduzidas no Brasil (Isabel, BRS CC30 e Bordô), que são a base da indústria de suco no Brasil, formaram grupos separados das uvas hibridas desenvolvidas no país. Entre as uvas brasileiras observa-se separação em relação à origem genética, tendo BRS Cora e BRS Carmen (ambas cruzamento de Muscat Belly A x BRS Rúbea) juntas e próximas da BRS Rúbea (Niágara Branca x Bordô), e a BRS Violeta e BRS Magna (ambas cruzamento de “BRS Rúbea” × “IAC 1398-21”), separadas na parte positiva do CP1.

Observou-se que a BRS CC30 mostrou correlação com as antocianinas cianidina-3-O-glicosídeo e pelargonidina-3-O-glicosídeo (antocianinas de uvas não hibridas) e o furfural (aroma a amêndoa torrada), o suco de Isabel com o α- terpineol (aroma de Lírio do Vale), os sucos de BRS Violeta e BRS Magna com antocianinas totais, malvidina-3-5-diglicosídeo e o éster tiglato de etila (aroma frutado) (Figura 3B).

Através da análise de cluster (Figura 4), observou-se claramente a formação

Figura 4 - Análise de cluster aplicado ao perfil fenólico, volátil e parâmetros de cor em sucos de uvas hibridas

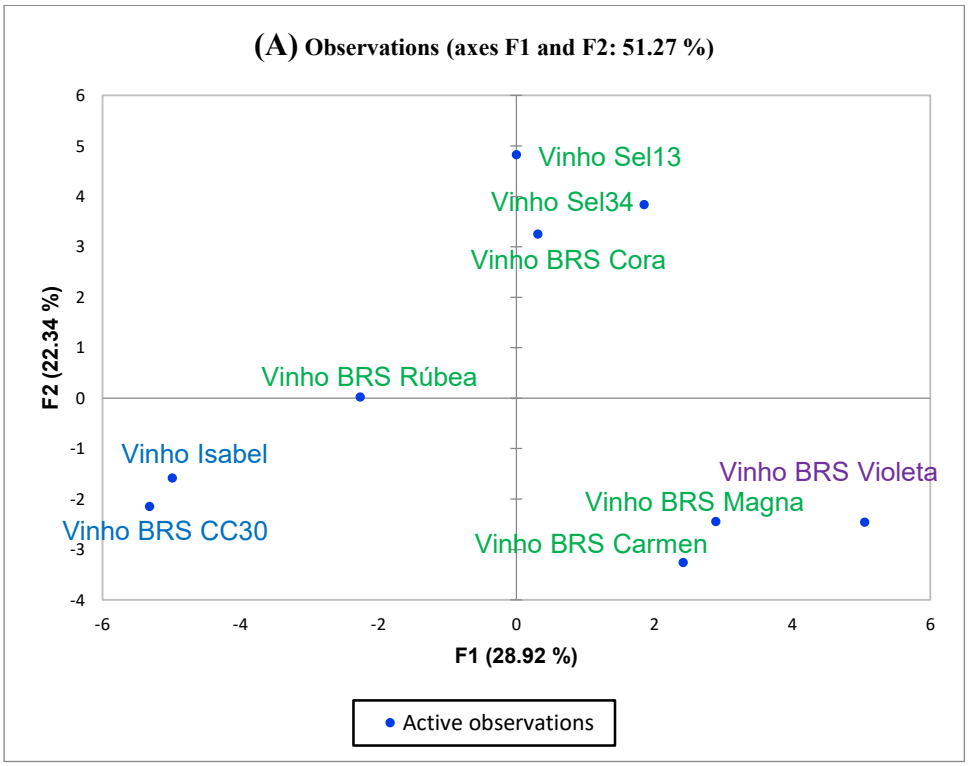


de três grupos homogêneos, resultados consistentes com o obtido na separação do PCA. Um grupo compreendeu os sucos das uvas BRS CC30 e Isabel (uvas introduzidas), o seguinte formado pelos sucos de BRS Rúbea, Bordô, BRS Carmen e BRS Cora, e o ultimo pelos sucos de BRS Magna e BRS Violeta.

No caso do vinho, para a análise multivariada foi utilizado um conjunto de dados de 9 amostras e 39 variáveis (21 compostos fenólicos, 13 voláteis e 5 parâmetros de cor). Através da analises dos componentes principais, é possível observar que dois componentes explicam o 51,27 % da variabilidade total (Figura 5) O vinho de BRS Rúbea encontra-se em posição intermediária entre as amostras de uvas introduzidas e das demais hibridas, parente intermediário entre a uva Concord e das uvas hibridas desenvolvidas no Brasil, todos estes resultados podem ser explicados pela origem genética (Tabela 1). No caso destas uvas a informação genética delas compreende até três espécies de *Vitis* spp. que claramen te influenciam na separação dos vinhos de acordo ao perfil fitoquímico. Em relação às variáveis em estudo, os vinhos de BRS CC30 e Isabel foram fortemente correlacionados com as substâncias voláteis *n*-nonanol e o neo-3-acetato de tujanila além dos parâmetros de cor (b, *L**, a* e croma). Os vinhos de Sel 13, Sel 34 e BRS Cora foram correlacionados com os fenóis rutina, ácido gálico, ácido *trans*-ferúlico e o ácido clorogênico, e por sua parte o vinho de BRS Violeta separado na parte positivo do CP1 foi correlacionado com o acetato de isoamila, acetato de 2-metil-butila e heptanoato de etila, ésteres que oferecem aromas frutados em vinhos, além do álcool 1-hexanol (aromas herbáceos), quercetina e antocianinas totais (pigmentação) (Figura 5B).

Resultado similar foi obtido pela analises de clusters (Figura 6), onde se observa claramente a formação de três grupos homogêneos. Um grupo compreende os vinhos de Isabel e BRS CC30, outro formado somente pelo vinho da uva BRS Violeta e o último formado pelos demais vinhos de uvas hibridas, dividido em vários subgrupos, resultados concordantes aos obtidos no PCA (Figura 5A).

Figura 5 - Análise de componentes principais (PCA) aplicada à composição fenólica, substâncias voláteis, e cor em vinhos de uvas hibridas



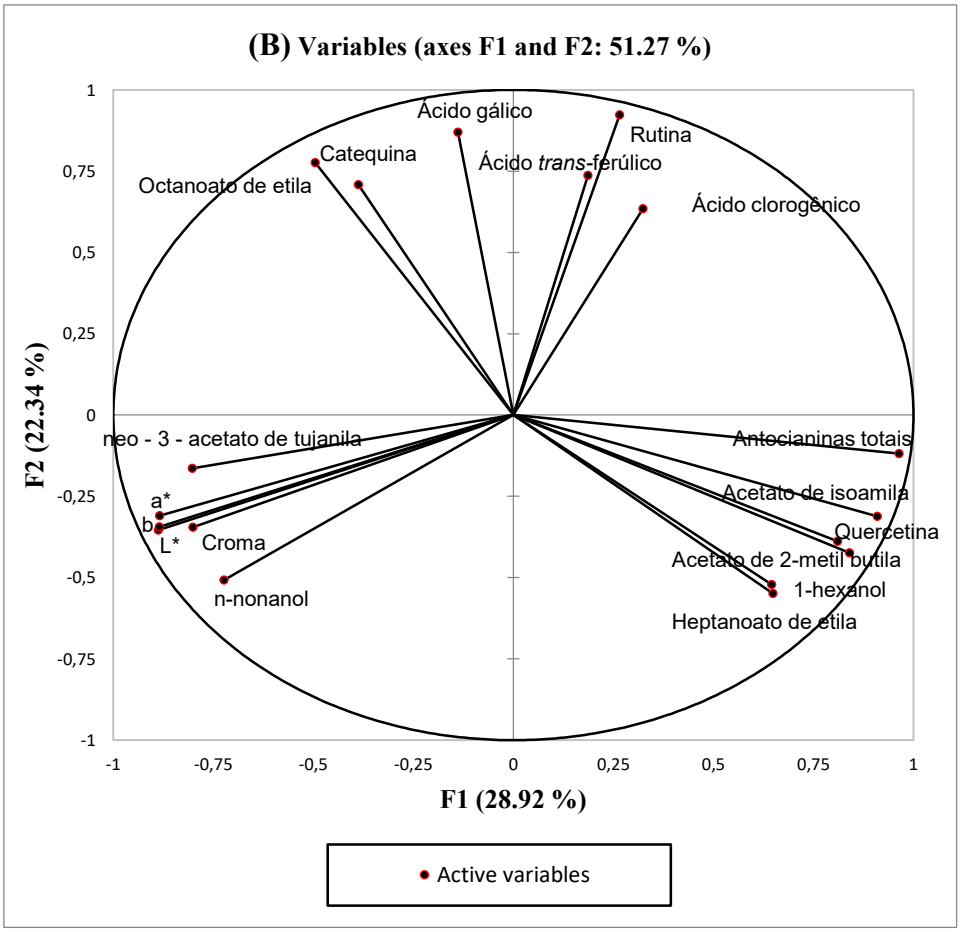
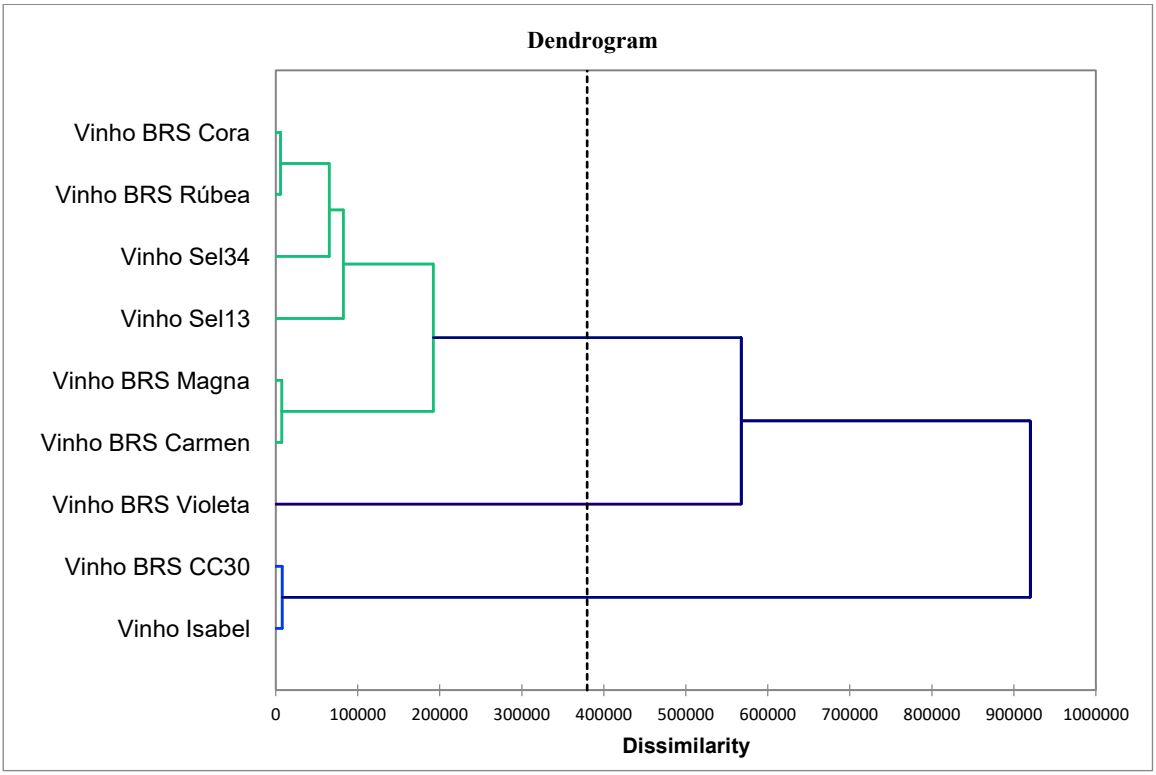


Figura 6 - Análise de cluster aplicada à composição fenólica, substâncias voláteis, e cor em vinhos de uvas hibridas



CONCLUSÃO

As antocianinas cianidina-3,5-diglicosídeo e malvidina-3,5-diglicosídeo, catequina (flavonol-3-ol) e os ácidos gálico e clorogênico foram os compostos fenólicos mais abundantes identificados, com destaque para os sucos e vinhos de BRS Violeta. No caso das Sel13 e Sel34 e BRS Magna os fenóis também se destacaram.

Nos aromas dos vinhos foram identificados como principal classe química os ésteres, tendo o octanoato de etila como o mais abundante, enquanto nos sucos foram os álcoois com o *n*-hexanol como a substância em maior abundancia.

Através da análise multivariada usando o perfil de compostos fenólicos, aroma e parâmetros de cor, foi possível observar, de forma geral, que as amostras elaboradas com uvas Isabel, Bordô e BRS CC30 (clone da uva Concord), materiais usados amplamente na indústria de bebidas no Brasil, foram diferenciadas das bebidas elaboradas com uvas hibridas desenvolvidas no Brasil.

Diante dos resultados obtidos, pode-se destacar o avanço do melhoramento genético nas características de qualidade das uvas dos materiais utilizados no

presente estudo, permitindo indicar uvas de qualidade para a fabricação de sucos e vinhos com alto potencial em relação ao perfil de compostos fitoquímicos.

REFERÊNCIAS

Adams, R. P. (2007). *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry*. (Allured Publishing Corporation, Ed.) (Vol. 4). Carol Stream, Illinois, USA.: ISBN 978-1-932633-11-4.

Asci, H., Ozmen, O., Ellidag, H. Y., Aydin, B., Bas, E., & Yilmaz, N. (2017). The impact of gallic acid on the methotrexate-induced kidney damage in rats. *Journal of Food and Drug Analysis*, 1–8.

Ayala, F., Echávarri, J. F., & Negueruela, a I. (1997). A New Simplified Method for Measuring the Color of Wines. I. Red and Rosé Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, *48*(3), 357–363.

Belmiro, T. M. C., Pereira, C. F., & Paim, A. P. S. (2017). Red wines from South America: Content of phenolic compounds and chemometric distinction by origin. *Microchemical Journal*, *133*, 114–120.

Brasil. (2000). Ministério da Agricultura e do Abastecimento: Instrução Normativa Nº 01, de 7 de Janeiro de 2000. Publicado no Diário Oficial da União de 10/01/2000, Seção 1 , Página 54.

Brouillard, R., & Dangles, O. (1994). Anthocyanin molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging? *Food Chemistry*, *51*(4), 365–371.

Burin, V. M., Falcão, L. D., Gonzaga, L. V., Fett, R., Rosier, J. P., & Bordignon-luiz, M. T. (2010). Colour, phenolic content and antioxidant activity of grape juice. *Ciencia E Tecnologia De Alimentos*, *30*(4), 1027–1032.

Burns, J., Mullen, W., Landrault, N., Teissedre, P. L., Lean, M. E. J., & Crozier, A. (2002). Variations in the profile and content of anthocyanins in wines made from Cabernet Sauvignon and hybrid grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(14), 4096–4102.

Caliari, V., Burin, V. M., Rosier, J. P., & BordignonLuiz, M. T. (2014). Aromatic profile of Brazilian sparkling wines produced with classical and innovative grape varieties. *Food Research International*, *62*, 965–973.

Camargo, U. A, Garcia Maia, J. D., & Ritschel, P. (2010). Novas cultivares brasileiras de uva. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, RS. 64 p. ISBN 978-85-89921-09-1.

Capone, S., Tufariello, M., & Siciliano, P. (2013). Analytical characterisation of Negroamaro red wines by Aroma Wheels’’. *Food Chemistry*, *141*(3), 2906–2915.

Caven-Quantrill, D., & Buglass, A. (2017). Analysis of Volatile Components of Varietal English Wines Using Stir Bar Sorptive Extraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Beverages*, *3*(4), 62.

Chen, A. Y., & Chen, Y. C. (2013). A review of the dietary flavonoid, kaempferol on human health and cancer chemoprevention. *Food Chemistry*, *138*(4), 2099–2107.

Corredor, Z., Rodríguez-Ribera, L., Coll, E., Montañés, R., Diaz, J. M., Ballarin, J., … Pastor, S. (2016). Unfermented grape juice reduce genomic damage on patients undergoing hemodialysis. *Food and Chemical Toxicology*, *92*, 1–7.

Covas, M. I., Gambert, P., Fitó, M., & de la Torre, R. (2010). Wine and oxidative

stress: Up-to-date evidence of the effects of moderate wine consumption on oxidative damage in humans. *Atherosclerosis*, *208*(2), 297–304.
de Mello, L. M. R. (2017). *Comunicado Técnico 199: Vitivinicultura brasileira: panorama 2016.* Bento Gonçalves, ISSN 1808-6802.
de Souza Dias, F., Silva, M. F., & David, J. M. (2013). Determination of Quercetin, Gallic Acid, Resveratrol, Catechin and Malvidin in Brazilian Wines Elaborated in the Vale do São Francisco Using Liquid-Liquid Extraction Assisted by Ultrasound and GC-MS. *Food Analytical Methods*, *6*(3), 963–968.
Decendit, A., Mamani-Matsuda, M., Aumont, V., Waffo-Teguo, P., Moynet, D., Boniface, K., … Mossalayi, M. D. (2013). Malvidin-3-O-β glucoside, major grape anthocyanin, inhibits human macrophage-derived inflammatory mediators and decreases clinical scores in arthritic rats. *Biochemical Pharmacology*, *86*(10), 1461–1467.
Dixon, R. A., & Paiva, N. L. (1995). Stress-Induced Phenylpropanoid Metabolism. *The Plant Cell Online*, *7*(7), 1085–1097.
EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). (2018). Publicacoes: www.embrapa.br. Retrieved from https://www.embrapa.br/uva-e-vinho/publicacoes. Consultado em Março de 2018.
Fernandes, I., Faria, A., Calhau, C., de Freitas, V., & Mateus, N. (2014). Bioavailability of anthocyanins and derivatives. *Journal of Functional Foods*, *7*(1), 54–66.
Fratantonio, D., Cimino, F., Molonia, M. S., Ferrari, D., Saija, A., Virgili, F., & Speciale, A. (2017). Cyanidin-3-O-glucoside ameliorates palmitate-induced insulin resistance by modulating IRS-1 phosphorylation and release of endothelial derived vasoactive factors. *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular and Cell Biology of Lipids*, *1862*(3), 351–357.
Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. In *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* (pp. 19–31). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
Gómez-Míguez, M. J., Cacho, J. F., Ferreira, V., Vicario, I. M., & Heredia, F. J. (2007). Volatile components of Zalema white wines. *Food Chemistry*, *100*(4), 1464–1473.
González-Barreiro, C., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., & Simal-Gándara, J. (2015). Wine Aroma Compounds in Grapes: A Critical Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *55*(2), 202–218.
Gris, E. F., Ferreira, E. A., Falcão, L. D., & Bordignon-Luiz, M. T. (2007). Caffeic acid copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts in model systems. *Food Chemistry*, *100*(3), 1289–1296.
Grujic-Milanovic J, Miloradovic Z, Jovovic Dj, Jacevic V, Milosavljevic I, Milanovic SD, M.-S. N. (2017). The red wine polyphenol, resveratrol improves hemodynamics, oxidative defence and aortal structure in essential and malignant hypertension. *Journal of Functionla Foods* , *34*, 266–276.
Iacopini, P., Baldi, M., Storchi, P., & Sebastiani, L. (2008). Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content, in vitro antioxidant activity and interactions. *Journal of Food Composition and Analysis*, *21*(8), 589–598.
Iriti, M., & Varoni, E. M. (2014). Cardioprotective effects of moderate red wine consumption: Polyphenols vs. ethanol. *Journal of Applied Biomedicine*, *12*(4), 193–202.
Koga, T., & Meydani, M. (2001). Effect of plasma metabolites of (+)-catechin and quercetin on monocyte adhesion to human aortic endothelial cells. *The American*

Journal of Clinical Nutrition, *73*(5), 941–948.
Lago-Vanzela, E. S., Procópio, D. P., Fontes, E. A. F., Ramos, A. M., Stringheta, P. C., Da-Silva, R., … Hermosín-Gutiérrez, I. (2014). Aging of red wines made from hybrid grape cv. BRS Violeta: Effects of accelerated aging conditions on phenolic composition, color and antioxidant activity. *Food Research International*, *56*, 182–189.
Leong, S. Y., Burritt, D. J., & Oey, I. (2016). Evaluation of the anthocyanin release and health-promoting properties of Pinot Noir grape juices after pulsed electric fields. *Food Chemistry*, *196*, 833–841.
Levantesi, G., Marfisi, R., Mozaffarian, D., Franzosi, M. G., Maggioni, A., Nicolosi, G. L., … Marchioli, R. (2013). Wine consumption and risk of cardiovascular events after myocardial infarction: Results from the GISSI-Prevenzione trial. *International Journal of Cardiology*, *163*(3), 282–287.
Lim, W., Jeong, W., & Song, G. (2016). Delphinidin suppresses proliferation and migration of human ovarian clear cell carcinoma cells through blocking AKT and ERK1/2 MAPK signaling pathways. *Molecular and Cellular Endocrinology*, *422*, 172–181.
Lima, M. D. S., da Conceição Prudêncio Dutra, M., Toaldo, I. M., Corrêa, L. C., Pereira, G. E., de Oliveira, D., … Ninow, J. L. (2015). Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced in industrial scale by different processes of maceration. *Food Chemistry*, *188*, 384–392.
Lima, M. D. S., Silani, I. D. S. V., Toaldo, I. M., Corrêa, L. C., Biasoto, A. C. T., Pereira, G. E., … Ninow, J. L. (2014). Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. *Food Chemistry*, *161*, 94–103.
Mackert, J. D., & McIntosh, M. K. (2016). Combination of the anthocyanidins malvidin and peonidin attenuates lipopolysaccharide-mediated inflammatory gene expression in primary human adipocytes. *Nutrition Research*, *36*(12), 1353–1360.
Mateo, J. J., & Jiménez, M. (2000). Monoterpenes in grape juice and wines. *Journal of Chromatography A*, *881*(1–2), 557–567.
Meng, S., Cao, J., Feng, Q., Peng, J., & Hu, Y. (2013). Roles of Chlorogenic Acid on Regulating Glucose and Lipids Metabolism: A Review. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, *2013*, 1–11.
Narduzzi, L., Stanstrup, J., & Mattivi, F. (2015). Comparing Wild American Grapes with Vitis vinifera: A Metabolomics Study of Grape Composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *63*(30), 6823–6834.
Natividade, M. M. P., Corrêa, L. C., Souza, S. V. C. de, Pereira, G. E., & Lima, L. C. de O. (2013). Simultaneous analysis of 25 phenolic compounds in grape juice for HPLC: Method validation and characterization of São Francisco Valley samples. *Microchemical Journal*, *110*, 665–674.
NIST (National Institute of Standards and Technology) (2018). Nist Research Library. Retrieved from https://nist.ent.sirsi.net/client/en_US/default/. Consultado em Março de 2018.
Nixdorf, S. L., & Hermosín-Gutiérrez, I. (2010). Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. *Analytica Chimica Acta*, *659*(1–2), 208–215.
OIV (International Organisation of Vine and Wine). (2011). *Compendium of international Methods of Wine and must Analysis*. *International Organisation of vine and wine*. https://doi.org/ISBN Volume I : 979-10-91799-65-2

Pineau, B., Barbe, J. C., Leeuwen, C. Van, & Dubourdieu, D. (2009). Examples of perceptive interactions involved in specific “Red-” and “Black-berry” aromas in red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(9), 3702–3708.

Rapp, A. (1998). Volatile flavour of wine: correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Die Nahrung*, *42*(6), 351–363.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, a., & Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of Enology, The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments: Second Edition*. *Handbook of Enology, The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments: Second Edition* (Vol. 2). Bordeaux, France.

Ritschel, P., Garcia Maia, J. D., Almeida Camargo, U., Zanus, M. C., de Souza, R. T., & Martins Fajardo, T. V. (2012). *Comunicado Técnico 125. “BRS Magna” Nova cultivar de uva para suco com ampla adaptação climática*. Bento Gonçalves, RS. ISSN 1516-8093.

Robinson, A. L., Boss, P. K., Solomon, P. S., Trengove, R. D., Heymann, H., & Ebeler, S. E. (2014). Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts. *American Journal of Enology and Viticulture*, *65*(1), 1–24.

Rodrigo, R., Miranda, A., & Vergara, L. (2011). Modulation of endogenous antioxidant system by wine polyphenols in human disease. *Clinica Chimica Acta*, *412*(5–6), 410–424.

Roidoung, S., Dolan, K. D., & Siddiq, M. (2016). Gallic acid as a protective antioxidant against anthocyanin degradation and color loss in vitamin-C fortified cranberry juice. *Food Chemistry*, *210*, 422–427.

Sautter, C. K., Denardin, S., Alves, A. O., Mallmann, C. A., Penna, N. G., & Hecktheuer, L. H. (2005). Determinação de resveratrol em sucos de uva no Brasil. *Ciência E Tecnologia de Alimentos*, *25*(3), 437–442.

Schlachterman, A., Valle, F., Wall, K. M., Azios, N. G., Castillo, L., Morell, L., … Dharmawardhane, S. F. (2008). Combined Resveratrol, Quercetin, and Catechin Treatment Reduces Breast Tumor Growth in a Nude Mouse Model. *Translational Oncology*, *1*(1), 19–27.

Slegers, A., Angers, P., Ouellet, É., Truchon, T., & Pedneault, K. (2015). Volatile compounds from grape skin, juice and wine from five interspecific hybrid grape cultivars grown in Québec (Canada) for wine production. *Molecules*, *20*(6), 10980–11016.

Sohanaki, H., Baluchnejadmojarad, T., Nikbakht, F., & Roghani, M. (2016). Pelargonidin improves memory deficit in amyloid β25-35 rat model of Alzheimer’s disease by inhibition of glial activation, cholinesterase, and oxidative stress. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, *83*, 85–91.

Son, J. E., Jeong, H., Kim, H., Kim, Y. A., Lee, E., Lee, H. J., & Lee, K. W. (2014). Pelargonidin attenuates PDGF-BB-induced aortic smooth muscle cell proliferation and migration by direct inhibition of focal adhesion kinase. *Biochemical Pharmacology*, *89*(2), 236–245.

Souto, A. A., Carneiro, M. C., Seferin, M., Senna, M. J. H., Conz, A., & Gobbi, K. (2001). Determination of trans -Resveratrol Concentrations in Brazilian Red Wines by HPLC. *Journal of Food Composition and Analysis*, *14*(4), 441–445.

Sun, C., Zheng, Y., Chen, Q., Tang, X., Jiang, M., Zhang, J., … Chen, K. (2012). Purification and anti-tumour activity of cyanidin-3-O-glucoside from Chinese bayberry fruit. *Food Chemistry*, *131*(4), 1287–1294.

Sun, Q., Gates, M. J., Lavin, E. H., Acree, T. E., & Sacks, G. L. (2011). Comparison of odor-active compounds in grapes and wines from vitis vinifera and non-foxy

American grape species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*(19), 10657–10664.

Swiegers, J. H., Bartowsky, E. J., Henschke, P. A., & Pretorius, I. S. (2005). Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, *11*(2), 139–173.

Toaldo, I. M., Cruz, F. A., Alves, T. D. L., de Gois, J. S., Borges, D. L. G., Cunha, H. P., … Bordignon-Luiz, M. T. (2015). Bioactive potential of Vitis labrusca L. grape juices from the Southern Region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects. *Food Chemistry*, *173*, 527–535.

Vilanova, M., Genisheva, Z., Masa, A., & Oliveira, J. M. (2010). Correlation between volatile composition and sensory properties in Spanish Albariño wines. *Microchemical Journal*, *95*(2), 240–246.

Vişan, L., Dobrinoiu, R., & Dănăilă-Guidea, S. (2015). The Agrobiological Study, Technological and Olfactometry of Some Vine Varieties with Biological Resistance in Southern Romania. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, *6*, 623–630.

VIVC (Vitis International Variety Catalogue). (2018). Index: www.vivc.de. Retrieved from http://www.vivc.de/. Consultado em Março de 2018.

Wang, Y., Kang, W., Xu, Y., & Li, J. (2011). Effect of different indigenous yeast β-glucosidases on the liberation of bound aroma compounds. *Journal of the Institute of Brewing*, *117*(2), 230–237.

Xia, E., He, X., Li, H., Wu, S., Li, S., & Deng, G. (2010). Biological Activities of Polyphenols from Grapes. In *Polyphenols in Human Health and Disease* (Vol. 1, pp. 47–58). Elsevier.

Zang, L.-Y., Cosma, G., Gardner, H., Shi, X., Castranova, V., & Vallyathan, V. (2000). Effect of antioxidant protection by p-coumaric acid on low-density lipoprotein cholesterol oxidation. *American Journal of Physiology-Cell Physiology*, *279*(4), C954–C960.

Zoecklein, B. W., Wolf, T. K., Pélanne, L., Miller, M. K., & Birkenmaier, S. S. (2008). Effect of Vertical Shoot-Positioned, Smart-Dyson, and Geneva Double-Curtain Training Systems on Viognier Grape and Wine Composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, *59*(1), 11 LP-21.

CAPÍTULO 2 - AMINAS BIOGÊNICAS E PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES EM VINHOS TINTOS E SUCOS DE UVAS HÍBRIDAS

Autor: Hector Alonzo Gomez Gomez

RESUMO

Aminas biogênicas (ABs) são compostos nitrogenados de baixo peso molecular, regularmente encontradas em vinhos tintos e sucos de uva. Esses compostos têm sido usados como marcadores de qualidade. Estas moléculas têm funções biológicas no organismo humano, embora a ingestão excessiva possa levar a vários problemas de saúde. Levando em conta que a cultivar, métodos de processamento e o clima da região de produção são fatores que afetam os níveis de ABs em bebidas, o objetivo deste estudo foi quantificar as ABs em sucos e vinhos tintos elaborados a partir de uvas híbridas. Além disso, os compostos fenólicos e a capacidade antioxidante dessas bebidas foram avaliados. Em ambas as bebidas, putrescina e espermina foram as principais ABs encontradas. Os maiores teores de aminas foram encontrados nos sucos BRS Violeta (26,74 mg/L) e BRS Cora (24,47 mg/L) e nos vinhos BRS Carmem (68,96 mg/L) e Seleção 34 (104,24 mg/L). Aminas com ação benéfica para os consumidores como espermina foram encontradas em níveis mais elevados em vinhos (0,16 - 34,08 mg/L) e sucos (0,72 - 14,38 mg/L); enquanto aminas alergênicas como histamina, tiramina e cadaverina foram encontradas em baixos níveis. Em sucos, a tiramina foi a AB mais abundante, ocorrendo a maior concentração na bebida elaborada com uva BRS Rúbea (1,56 mg/L), e em vinhos BRS Carmen (3,55 mg/L), a histamina ocorreu em maiores níveis. Os valores encontrados para fenóis totais em vinhos (150,89 - 827,05 mg/L) foram notavelmente maiores do que em sucos (166,36 - 439,79 mg/L), o que ajuda explicar a maior capacidade antioxidante dos vinhos. Bebidas elaboradas com BRS Violeta mostraram maiores conteúdos de compostos fenólicos e de serotonina mono-hidratada, e estes valores se refletem na capacidade antioxidante, tanto em suco (34,52 % de inibição do DPPH e 47,27 mM de Fe/L), quanto para vinhos (66,34 % de inibição do DPPH e 77,24 mM de Fe/L). O vinho Seleção 13 apreesentou altos conteúdos de cloridrato de serotonina (4,71 mg/L) e alta porcentagem de inibição do DPPH (71,42%). Com base nesses resultados, podemos concluir que estas uvas

hibridas introduzidas e desenvolvidas no Brasil, assim como, o processamento (vinho e suco), influenciam diretamente nos níveis de compostos bioativos e na capacidade antioxidante no vinho tinto e no suco. As cultivares de videira analisadas têm um grande potencial para produção de vinho tinto e suco de alta qualidade.

Palavras-chave: Poliaminas. Histamina. *Vitis* spp. Melhoramento genético. Antioxidantes. Fenóis.

BIOGENIC AMINES AND ANTIOXIDANT PROPERTIES IN HYBRID GRAPES RED WINES AND JUICES

ABSTRACT

Biogenic amines (BA) are nitrogenated compounds of low molecular weight, normally found in red wines and grape juices. These compounds have been used as quality markers. These molecules have biological functions on the human organism, even though the excessive ingestion can lead to many health problems. Considering that the cultivar, grape processing and the climate of the production region are the most important factors that affect the BA levels in beverages, the aim of this study was to quantify the BA in juices and red wines elaborated from hybrid grapes. In addition, the phenolic compounds and the antioxidant capacity of these beverages were evaluated. The highest BA content were found in the BRS Violeta (26.74 mg/L) and BRS Cora (24.47 mg/L) juices and in the BRS Carmem (68.96 mg/L) and ‘Seleção 34’ (104.24 mg/L) wines. Amines with beneficial action for the consumers as the spermine were found in higher levels in wines (0.16-34.08 mg/L) and juices (0.72-14.38 mg/L); while allergenic amines such as histamine, tyramine and cadaverine were found in low levels. In juices, the tyramine was the most abundant BA, occurring the highest concentration in the beverage elaborated with the BRS Rúbea grape (1.56 mg/L), and the histamine occurred in higher levels in BRS Carmem wines (3.55). The values found for total phenols in wines (150.89-827.05 mg/L) were notably higher than in juices (166.36-439.79 mg/L), which helps to explain the higher antioxidant capacity of the wines. Beverages elaborated with BRS Violeta showed higher phenolic compounds and mono-hydrated serotonin contents, and these values reflect in the antioxidant capacity, both in juices (34.52 % of DPPH inhibition and

47.27 mM Fe/L), and in wines (66.34 % of DPPH inhibition and 77.24 mM Fe/L). The ‘Seleção 13’ wine presented high contents of serotonin hydrochloride (4.71 mg/L) and high percentage of DPPH inhibition (71.42%). Based on these results, we can conclude that these hybrid grapes introduced and developed in Brazil, as well as the processing (wine and juice), influence directly on the bioactive compounds levels and on the antioxidant capacity of red wine and juice. The vine cultivars analyzed have a great potential for the production of high quality red wine and juice.

Keywords: Polyamines, histamine, *Vitis* spp., genetic improvement, antioxidants, phenols.

2.1 INTRODUÇÃO

O vinho e os sucos de uva são uma mistura complexa de centenas de moléculas, algumas delas mostrando propriedades biológicas importantes, enquanto outras estão principalmente associadas com suas características organolépticas (Restuccia et al., 2017). Entre as classes químicas da uva e seus derivados, (poli) fenóis e aminas biogênicas estão sendo investigados pela sua influência crucial sobre a qualidade, segurança e características nutracêuticas (Rathi & Rajput, 2014). A composição fenólica e/ou amínica correlaciona-se com fatores importantes, como propriedades organolépticas, práticas de vinificação e variedades de uva (Ancín-Azpilicueta et al., 2008; Makris, Kallithraka, & Kefalas, 2006).

Especificamente, componentes como os compostos fenólicos, parecem ser os principais responsáveis pelos efeitos protetores do vinho contra o estresse oxidativo e/ou espécies reativas do oxigênio (ROS), que são consideradas a principal causa de diferentes doenças cardiovasculares e doenças degenerativas (Biasi et al., 2014). Os principais flavonoides presentes em uvas e seus derivados incluem várias classes, como os como os flavanois (epi-catequina), flavonols (p.ex., miricetina e quercetina) e antocianinas (p.ex., malvidina-3-glicosídeo), enquanto compostos não flavonoides presentes em vinho são os ácidos fenólicos, fenóis e estilbenos (Caridi et al., 2017; Kammerer & Carle, 2009).

Algumas aminas biogênicas também possuem propriedades antioxidantes em alimentos e bebidas (Toro-Funes et al., 2013). As AB são moléculas nitrogenadas sintetizadas a partir de diferentes aminoácidos e cada uma delas desenvolve papeis

específicos em vegetais e animais. As poliaminas espermina e espermidina estão relacionadas com divisão celular e devido a sua carga, são capazes de interagir com membranas, DNA e RNA, fatores fundamentais para manter a funcionalidade da célula e o crescimento (Davidson et al., 1999; Bettuzzi et al., 1999).

Com relação aos riscos para a saúde, existe pouca legislação e, apesar das AB serem essenciais para muitas funções fisiológicas em humanos, altas concentrações podem resultar em efeitos colaterais como dor de cabeça, náuseas, hipo ou hipertensão, enxaqueca, alergia cutânea e problemas digestivos de intoxicação alimentar (Gardini et al., 2016; Linares et al., 2016). Histamina, assim como algumas outras AB, muitas vezes reduzem a qualidade sensorial do vinho e estão associadas a diversos sintomas tóxicos em humanos, como pseudo-alergias (intoxicação por histamina), dor de cabeça induzida por alimentos, crises hipertensivas devido a interação entre monoaminas e inibidores de monoaminas-oxidase (Rai et al.,2013). Alguns alimentos contêm níveis mais altos de histamina, como peixes, cerveja, queijos e vinhos (Shalaby, 1996) que podem produzir reações/sintomas alérgicas em pessoas sensíveis a estas substâncias.

Em vinhos, durante a fermentação, as bactérias promovem a síntese de ABs e, durante o envelhecimento pode ocorrer aumento de his, cad, put, tir, aminas usadas como marcadores bioquímicos de qualidade (Cecchini & Morassut, 2010; Hernández-Orte et al., 2008). Aminas como putrescina, tiramina, agmatina e cadaverina, podem potencializar o efeito da histamina, pois essas aminas inibem a oxidação da histamina, promovendo aumento indireto da sua concentração (Tofalo, Perpetuini, Schirone, & Suzzi, 2016). No caso do consumo de vinho, o etanol incrementa a síntese da dopamina, potente neurotransmissor, que conduz a formação de hidroxitirosol, composto com grande atividade biológica (Cools, 2008; de la Torre et al., 2006). As ABs também afetam as características sensoriais do produto, além de suas propriedades biológicas, podendo-se ser benéfico ou tóxico (García-Villar et al., 2007; Tofalo et al., 2016).

Assim como as AB diferenciam-se, tanto qualitativamente, como quantitativamente, em cada alimento, os compostos fenólicos também podem apresentar alteração dos perfis em função de diversos fatores, como origem e/ou processamento (Preti et al., 2016). Em uvas, entre esses fatores inclui-se cultivar de uva, doenças, safra, cuidados higiênicos da fruta antes do processo e o clima, resultando em uvas, sucos ou vinhos com perfis de compostos antioxidantes

distintos (Del Prete et al., 2009; Tassoni, Tango, & Ferri, 2013; Ortega-Heras et al., 2014).

É relevante conhecer a composição de AB e suas possíveis relações com a qualidade de derivados de uva, como sucos e vinhos, devido as inúmeras funções que podem exercer no organismo humano. Alguns estudos tem mostrado as diferenças qualiquantitativas em vinhos e sucos de *Vitis vinifera* (Cunha, Faria, & Fernandes, 2011), entretanto, os níveis desses compostos em produtos processados a partir de uvas hibridas é ainda insipiente. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi identificar e quantificar o conteúdo de aminas biogênicas, bem como o teor de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante em vinhos tintos e sucos produzidos a partir de variedades de uvas hibridas introduzidas e recém desenvolvidas na região Sul do Brasil.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Amostras

Sucos e vinhos foram elaborados no laboratório de microvinificação da Embrapa Uva e Vinho (Bento Gonçalves - RS, Brasil) na safra 2015/16. Na Tabela 1 encontra-se demonstrada as características genéticas das uvas utilizadas.

Os sucos analisados foram elaborados a partir das uvas hibridas Bordô, Isabel, BRS Concord clone 30 (BRS CC30), BRS Rúbea, BRS Cora, BRS Carmen, BRS Violeta e BRS Magna (Tabela 1), pelo método tubo em tubo, conforme descrito: 200 kg de uvas selecionadas foram desengaçadas e aquecidas em tanque a 65-80°C por 2 horas com casca. Após a separação do mosto da parte sólida, a mistura foi acondicionada em tanque frio para precipitação por 24 horas, a seguir o líquido foi transferido para outro tanque aquecido a 60°C, pasteurizado no tubo de troca térmica (tubo em tubo até 85°C) e envasado.

Os vinhos foram produzidos com as uvas Isabel, BRS CC30, BRS Rúbea, BRS Cora, BRS Carmen, BRS Violeta, BRS Magna, Seleção 13, (Sel13) e Seleção 34 (Sel34) pelo processo de microvinificação como descrito: 50 kg de uvas selecionadas foram desengaçadas, esmagadas e adicionado ao mosto o metabissulfito de potássio a seguir a levedura (PDM) foi inoculada em tanque a tem-

Tabela 1 - Características genéticas das uvas usadas para a elaboração de sucos e vinhos

Uva	Espécies de origem	Cruzamento
Bordô (Ives)	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	*V. vinifera* X *V. labrusca*
Isabel	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	*V. vinifera* X *V. labrusca*
BRS CC30*	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	Mutação Concord (Catawba x *Vitis labrusca*)
BRS Rúbea	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	Niágara Rosada X Bordô
BR Cora	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X Muscat Belly A
BRS Carmen	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X Muscat Belly A
BRS Violeta	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X IAC 1398-21 (Traviú)
BRS Magna	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X IAC 1398-21 (Traviú)
Seleção 13	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	Grand Noir de la Calmete X Concord
Seleção 34	Cruzamento interspecífico de *Vitis*	BRS Rúbea X Othello

Fonte: (EMBRAPA, 2018; VIVC, 2018). (*): BRS Concord clone 30.

peratura de 25-28 °C. Após 24 horas a mistura foi mantida em maceração (4 dias em contato a parte sólida da uva com o mosto), a seguir efetuada a separação do bagaço do liquido (descuba), se necessário, corrigido o teor de açúcar para resultar em teor alcoólico de 11,5% de etanol v/v (não ultrapassando o 3%), fermentação malolática (60 dias), estabilização em câmara fria 0°C (mínimo 20 dias), correção com metabissulfito de potássio, conservação e envasado até à análise.

2.2.2 Solventes, reagentes químicos e padrões comerciais

Os reagentes carbonato de sódio, tolueno, ácido fosfórico, ácido perclórico, prolina, cloreto de dansil, padrões de ABs (putrescina, espermidina, espermina, histamina cadaverina, tiramina, dopamina, serotonina), estes últimos como seus cloridratos com pureza ≥ 95%, foram obtidos da Sigma (Sigma Aldrich, Brasil). Etanol, metanol e a acetonitrila, grau HPLC, foram obtidos da Tedia (Tedia, Brasil).

2.2.3 Analises químicos

Os parâmetros de qualidade dos sucos e dos vinhos foram obtidos a partir da análise de pH (modelo HI 4221, Hanna Instruments Brasil), seguindo as metodologias descritas na Organização Internacional de Vinha e Vinho (OIV, 2011).

2.2.4 Análises de compostos bioativos (polifenóis totais e aminas totais)

2.2.4.1 Polifenóis totais

O conteúdo de fenóis totais de sucos e vinhos foi determinado usando o reativo de Folin-Ciocalteu (Minussi et al., 2003), com algumas modificações. Em 100 µL de amostra de vinho ou suco (diluída de acordo com a amostra), foram adicionados 250 µL da solução de carbonato-tartarato (200 g de Na_2CO_3 e 12 g de $Na_2C_4H_4O_6.2H_2O$ em 1 L de água destilada) e 50 µL do reagente de Folin-Ciocalteu. A absorbância da amostra foi determinada em 765 nm espectrofotômetro (Amersham-Pharmacia Biotech Ultrospec-2000), após 30 min de reação. Para os cálculos foi usada uma curva de calibração do ácido gálico (1,54 até 38,46 mg/L) e os resultados foram expressos como mg de equivalentes de ácido gálico por litro de suco ou vinho (mg EAG/L).

2.2.4.2 Aminas biogênicas

As aminas putrescina (put), espermidina (spd), espermina (spm), histamina (hist), cadaverina (cad), tiramina (tir), serotonina mono-hidratada (serm), cloridrato de serotonina (serh) e dopamina (dop) foram extraídas (n=3) e isoladas de acordo com o procedimento descrito por Flores & Galston (1982), modificado por Lima et al, (2008). Resumidamente, as amostras foram homogeneizadas em ácido perclórico (5% v/v) durante 30 min a 4 °C. Após centrifugação (3200 rpm, 10 min a 4 °C), adicionou-se ao sobrenadante 4,5 mol/L de Na_2CO_3 e 9,3 mmol/L de cloreto de dansil em acetona. As amostras foram incubadas no escuro durante 1 hora à temperatura ambiente.

Em seguida, após a adição de 0,87 mol/L de prolina (99%), as amostras foram mantidas à temperatura ambiente durante 60 min. Tolueno foi usado para extrair as Abs dansiladas e após secagem com N_2, foram ressuspensas em 1,5 mL de acetonitrila grau CLAE e injetadas (20 µL) em CLAE (Ultimate 3000 BioRS, Dionex-Thermo Fisher Scientific Inc., USA), equipado com conjunto de arranjo de diodos configurado a 225 nm, num fluxo de 0,7 mL min^{-1}. Foi utilizada uma coluna Ace 5C18 (Advanced Chromatography Technologies, UK) (5 µm, 25 cm × 4,6 mm).

A determinação do conteúdo ABs foi realizada de acordo com Dadáková et al. (2009). O gradiente cromatográfico foi estabelecido com diferentes proporções de (A) acetonitrila a 100% e (B) acetonitrila 50% como segue: 0-2 min, 40% A + 60% B; 2-4 min, 60% A + 40% B; 4-8 min, 65% A + 35% B; 8-12 min, 85% A + 15% B; 12-15 min, 95% A + 5% B; 15-21 min, 85% A + 15% B; 21-22 min, 75% A + 25% B; 22-25 min, 40% A + 60% B. A identificação das aminas foi realizada por comparação do tempo de retenção e do espectro de Ultra-Violeta com padrões comerciais, e a quantificação foi feita através da curva de calibração dos respectivos padrões comerciais.

2.2.5 Potencial antioxidante

2.2.5.1 Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH

A atividade antiradical dos vinhos e sucos de uva foram avaliadas usando o radical estável de 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) segundo o método desenvolvido por Brand-Williams, Cuvelier, & Berset (1995), com modificações. Em tubos de ensaio, 100 µL de amostra foi diluída em etanol PA, homogeneizadas em vortex por 1 minuto, incubados durante 15 min em um banho ultrassônico a 5 °C e centrifugados a 2000 rpm/min (Hettich Zentrifugen, Mikro 220R) durante 10 min. O sobrenadante foi retirado e em tubo de ensaio foi adicionado 150 µL da solução etanólica do radical DPPH (0,01 g de DPPH dissolvido em 50 mL de etanol PA). Após homogeneização, a solução foi mantida a 25 min no escuro e efetuada a leitura da absorbância em 515 nm, o branco usado foi 1,5 mL de etanol mais 150 µL da solução do DPPH. A atividade de eliminação de radicais DPPH• do vinho e do suco de uva foi expressa como a taxa de inibição (I) do cátion radical, de acordo com a seguinte equação:

$$\mathrm{I\%} = \frac{\mathrm{Ao} - \mathrm{Af}}{\mathrm{Ao}} \mathrm{x100}$$

Ao= Absorbância do branco e AF=Absorbância da amostra

2.2.5.2 Determinação da atividade antioxidante pelo método FRAP

A capacidade antioxidante via FRAP foi estimada usando o procedimento descrito por Benzie & Strain, (1996). Resumidamente, misturaram-se 900 µL do reagente FRAP, recém preparados (aquecido a 37 °C/5 minutos), com 30 µL de amostra (diluída adequadamente para vinho e para o suco) e 90 µL de água destilada. O reagente FRAP continha 2,5 mL de uma solução TPTZ 10 mM em HCl 40 mM, 25 mL de tampão acetato 0,3 M, pH 3,6 e 2,5 mL de $FeCl_3$ 20 mM em H_2O. Foi medida a absorbância máxima após 120 minutos da reação em 595 nm. Os resultados foram expressos como mMol de ferro reduzido por litro de amostra.

2.2.6 Análise estatística

A média e desvio padrão para cada tipo de amostra foram calculados. A análise de variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey ao nível de 5% foram realizadas utilizando STATGRAPHICS Centurion (n=3). A análise dos componentes principais foi realizada utilizando o software XLSTAT – versão 2017 (Addinsoft, França).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Aminas biogênicas, compostos fenólicos e atividade antioxidante em sucos de uvas hibridas

O perfil de aminas biogênicas em sucos de uvas hibridas são apresentados na Tabela 2. Nos oito sucos analisados, a maioria das aminas bioativas foram identificadas, com exceção da spd, ausente em sucos de BRS Cora, BRS Carmen e BRS Violeta. Houve ampla variação no perfil de aminas nos sucos analisados, com valores variando na faixa de 3,93 (BRS Magna) a 26,74 mg/L (BRS Violeta). O suco da uva BRS Magna apresentou a menor concentração, com apenas 15% das encontradas no suco de BRS Violeta. As principais aminas encontradas nos sucos analisados foram a spm (46,69 mg/L) e a put (15,44 mg/L). Esses resultados são interessantes para estas bebidas, devido à importância da spm e put na fisiologia da

Tabela 2 - Composição de aminas biogênicas (mg/L) em sucos de uvas hibridas

ABs	Bordô	Isabel	BRS CC30*	BRS Rúbea	BRS Cora	BRS Carmen	BRS Violeta	BRS Magna
put	2,44 ± 0,41 ^{a}	0,43 ± 0,13 ^{b}	2,04 ± 0,43 ^{ab}	1,71 ± 0,76 ^{ab}	3,31 ± 1,11 ^{a}	1,67 ± 0,60 ^{ab}	3,36 ± 0,82 ^{a}	0,48 ± 0,05 ^{b}
cad	0,12 ± 0,03 ^{cd}	0,24 ± 0,03 ^{bcd}	0,54 ± 0,18 ^{ab}	0,31 ± 0,17 ^{abcd}	0,49 ± 0,13 ^{abc}	0,05 ± 0,05 ^{d}	0,64 ± 0,21 ^{a}	0,36 ± 0,15 ^{abcd}
hist	0,57 ± 0,14 ^{ab}	0,44 ± 0,03 ^{abc}	0,11 ± 0,02 ^{d}	0,27 ± 0,14 ^{bcd}	0,11 ± 0,01 ^{cd}	0,62 ± 0,16 ^{a}	0,37 ± 0,19 ^{abcd}	0,17 ± 0,07 ^{cd}
tir	1,27 ± 0,04 ^{a}	0,16 ± 0,03 ^{d}	0,23 ± 0,12 ^{d}	1,56 ± 0,28 ^{a}	0,91 ± 0,07 ^{bc}	1,24 ± 0,08 ^{ab}	0,81 ± 0,04 ^{c}	0,14 ± 0,05 ^{d}
spd	0,77 ± 0,10 ^{ab}	1,03 ± 0,18 ^{ab}	1,13 ± 0,92 ^{a}	0,53 ± 0,36 ^{ab}	ND	ND	ND	1,07 ± 0,30 ^{a}
dop	0,66 ± 0,02 ^{a}	0,22 ± 0,07 ^{cd}	0,29 ± 0,19 ^{bcd}	0,45 ± 0,16 ^{abc}	0,12 ± 0,01 ^{d}	0,52 ± 0,08 ^{ab}	0,35 ± 0,03 ^{bcd}	0,22 ± 0,07 ^{cd}
spm	8,58 ± 0,22 ^{b}	2,69 ± 0,04 ^{cd}	0,92 ± 0,74 ^{d}	5,29 ± 2,16 ^{c}	13,01 ± 0,73 ^{a}	0,85 ± 0,75 ^{d}	14,38 ± 1,17 ^{a}	0,72 ± 0,32 ^{d}
serm	0,29 ± 0,01 ^{de}	0,06 ± 0,02 ^{e}	0,30 ±0,00 ^{de}	2,18 ± 0,16 ^{c}	5,26 ± 0,38 ^{b}	0,63 ± 0,08 ^{d}	6,20 ± 0,06 ^{a}	0,39 ± 0,03 ^{d}
serh	0,53 ± 0,01 ^{d}	0,13 ± 0,04 ^{f}	5,49 ± 0,00 ^{a}	0,21 ± 0,01 ^{g}	1,01 ± 0,06 ^{b}	0,40 ± 0,03 ^{e}	0,62 ± 0,03 ^{c}	0,37 ± 0,01 ^{e}
Total	15,22	5,40	11,04	12,50	24,47	5,98	26,74	3,93

ABs: Aminas biogênicas, put: putrescina, cad: cadaverina, his: histamina, tir: tiramina, spd: espermidina, dop: dopamina, spm: espermina, serm: serotonina mono-hidratada, serh: cloridrato de serotonina. Valores representam a média de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha representam resultados estatisticamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD p<0,05. (*) BRS Concord clone 30. ND: Não detectado

Tabela 3 - Polifenóis totais, capacidade antioxidante, pH das amostras de sucos

Amostra	Compostos fenólicos (mg EAG/L)	FRAP (mM de Fe reduzido/L)	DPPH (% de inibição)	pH
Bordô	281,19 ± 17,44 ^{b}	35,22 ± 3,50 ^{bc}	43,04 ± 8,73 ^{a}	3,03 ± 0,02 ^{e}
Isabel	145,14 ± 1,79 ^{d}	12,31 ± 1,79 ^{d}	13,87 ± 0,27 ^{c}	3,21 ± 0,02 ^{c}
BRS CC30*	152,60 ± 4,98 ^{d}	27,10 ± 2,71 ^{c}	18,99 ± 4,65 ^{bc}	2,92 ± 0,01 ^{f}
BRS Rúbea	141,57 ± 18,62 ^{d}	28,96 ± 4,69 ^{c}	25,24 ± 5,91 ^{bc}	3,15 ± 0,02 ^{d}
BRS Cora	166,36 ± 0,41 ^{d}	38,22 ± 1,43 ^{b}	21,73 ± 9,76 ^{bc}	3,18 ± 0,02 ^{cd}
BRS Carmen	232,08 ± 11,03 ^{c}	18,53 ± 3,82 ^{d}	19,40 ± 3,15 ^{bc}	3,49 ± 0,01 ^{ab}
BRS Violeta	472,88 ± 6,80 ^{a}	47,27 ± 2,08 ^{a}	34,52 ± 3,18 ^{ab}	3,45 ± 0,01 ^{b}
BRS Magna	277,63 ± 8,43 ^{b}	34,96 ± 1,55 ^{bc}	26,31 ± 6,22 ^{abc}	3,50 ± 0,02 ^{a}

Valores representam a média de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha representam resultados estatisticamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD, p<0,05. (*) BRS Concord clone 30.

Tabela 4 - Composição de aminas biogênicas (mg/L) em vinhos de uvas hibridas

ABs	Bordô	Isabel	BRS CC30*	BRS Rúbea	BRS Cora	BRS Carmen	BRS Violeta	BRS Magna	Sel13	Sel34
put	3,55 ± 0,15 ^{g}	9,86 ± 1,06 ^{ef}	13,59 ± 0,00 ^{e}	3,75 ± 1,61 ^{g}	37,65 ± 2,43 ^{b}	22,10 ± 2,15 ^{d}	4,26 ± 0,21 ^{g}	9,29 ± 1,45 ^{f}	32,22 ± 0,45 ^{c}	44,00 ± 0,48 ^{a}
cad	0,05 ± 0,01 ^{b}	0,47 ± 0,11 ^{b}	0,34 ± 0,00 ^{b}	0,14 ± 0,05 ^{b}	0,02 ± 0,03 ^{b}	0,26 ± 0,04 ^{b}	0,05 ± 0,08 ^{b}	2,20 ± 0,30 ^{a}	2,43 ± 0,09 ^{a}	2,54 ± 0,55 ^{a}
hist	0,33 ± 0,00 ^{c}	0,02 ± 0,01 ^{c}	0,05 ± 0,01 ^{c}	0,49 ± 0,35 ^{c}	0,52 ± 0,30 ^{c}	3,55 ± 0,32 ^{a}	0,63 ± 0,55 ^{c}	1,48 ± 0,33 ^{b}	0,53 ± 0,16 ^{c}	ND
tir	0,64 ± 0,03 ^{bcd}	0,19 ± 0,13 ^{cd}	1,15 ± 0,00 ^{ab}	0,87 ± 0,10 ^{bc}	0,46 ± 0,05 ^{bcd}	1,80 ± 0,24 ^{a}	0,63 ± 0,55 ^{bcd}	0,07 ± 0,02 ^{d}	0,97 ± 0,14 ^{b}	0,44 ± 0,39 ^{bcd}
spd	1,20 ± 0,09 ^{c}	2,12 ± 0,02 ^{c}	3,52 ± 0,09 ^{b}	0,34 ± 0,59 ^{d}	ND	7,74 ± 0,55 ^{a}	1,50 ± 0,22 ^{c}	0,44 ± 0,23	ND	ND
dop	0,10 ± 0,00 ^{c}	1,25 ± 0,07 ^{c}	0,89 ± 0,00 ^{c}	0,14 ± 0,05 ^{c}	ND	11,04 ± 1,50 ^{a}	5,17 ± 3,39 ^{b}	0,57 ± 0,13 ^{c}	3,19 ± 0,12 ^{bc}	0,03 ± 0,00 ^{c}
spm	1,12 ± 0,10 ^{d}	9,16 ± 0,88 ^{c}	0,66 ± 0,00 ^{d}	21,68 ± 0,82 ^{b}	20,58 ± 2,74 ^{b}	22,47 ± 2,69 ^{b}	21,15 ± 0,91 ^{b}	0,16 ± 0,15 ^{d}	1,32 ± 0,31 ^{d}	34,08 ± 1,70 ^{a}
serm	0,20 ± 0,02 ^{fg}	0,02 ± 0,00 ^{g}	0,52 ±0,00 ^{fg}	9,31 ± 0,17 ^{c}	8,87 ± 0,47 ^{cd}	8,67 ± 0,14 ^{d}	23,63 ± 0,10 ^{a}	0,68 ± 0,01 ^{f}	4,71 ±0,12 ^{e}	22,51 ± 0,30 ^{b}
serh	1,64 ± 0,06 ^{d}	0,03 ± 0,00 ^{g}	0,25 ± 0,03 ^{g}	0,20 ± 0,01 ^{g}	2,21 ± 0,33 ^{c}	1,12 ± 0,01 ^{e}	3,04 ± 0,05 ^{b}	0,26 ± 0,01 ^{g}	3,40 ± 0,12 ^{a}	0,64 ± 0,04 ^{f}
Total	8,83	23,12	20,96	36,92	59,23	68,96	33,39	15,15	48,77	104,24

ABs: Aminas biogênicas, put: putrescina, cad: cadaverina, his: histamina, tir: tiramina, spd: espermidina, dop: dopamina, spm: espermina, serm: serotonina mono-hidratada, serh: cloridrato de serotonina. Valores representam a média de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha representam resultados estatisticamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD p<0,05. (*) BRS Concord clone 30. ND: Não detectado

Tabela 5 – Polifenóis totais, capacidade antioxidante, pH das amostras de vinhos tintos

Amostra	Compostos fenólicos (mg EAG/L)	FRAP (mM de Fe reduzido/L)	DPPH (% de inibição)	pH
Bordô	421,64 ± 12,96 ^{d}	70,48 ± 0,77 ^{b}	64,44 ± 1,34 ^{bc}	3,59 ± 0,01 ^{c}
Isabel	150,89 ± 9,81 ^{h}	14,46 ± 1,30 ^{e}	45,00 ± 0,32 ^{d}	3,24 ± 0,01 ^{f}
BRS CC30*	195,97 ± 25,00 ^{g}	25,24 ± 6,96 ^{de}	46,15 ± 1,27 ^{cd}	2,86 ± 0,01 ^{h}
BRS Rúbea	271,89 ± 3,56 ^{F}	34,31 ± 6,26 ^{d}	21,12 ± 1,89 ^{e}	2,91 ± 0,01 ^{g}
BRS Cora	181,73 ± 8,96 ^{g}	25,05 ± 1,83 ^{de}	51,14 ± 4,19 ^{cd}	3,28 ± 0,02 ^{e}
BRS Carmen	344,84 ± 27,68 ^{e}	28,39 ± 2,86 ^{d}	24,76 ± 1,42 ^{e}	3,78 ± 0,01 ^{a}
BRS Violeta	827,05 ± 3,56 ^{a}	77,24 ± 6,56 ^{a}	66,34 ± 5,31 ^{ab}	3,66 ± 0,01 ^{b}
BRS Magna	296,80 ± 26,87 ^{e}	29,03 ± 1,32 ^{d}	57,35 ± 5,96 ^{bc}	3,49 ± 0,01 ^{d}
Selection 13	519,81 ± 8,96 ^{c}	42,50 ± 1,80 ^{c}	71,42 ± 4,95 ^{a}	3,61 ± 0,00 ^{c}
Selection 34	570,82 ± 10,68 ^{b}	50,43 ± 1,15 ^{c}	48,26 ± 9,99 ^{cd}	3,67 ± 0,00 ^{b}

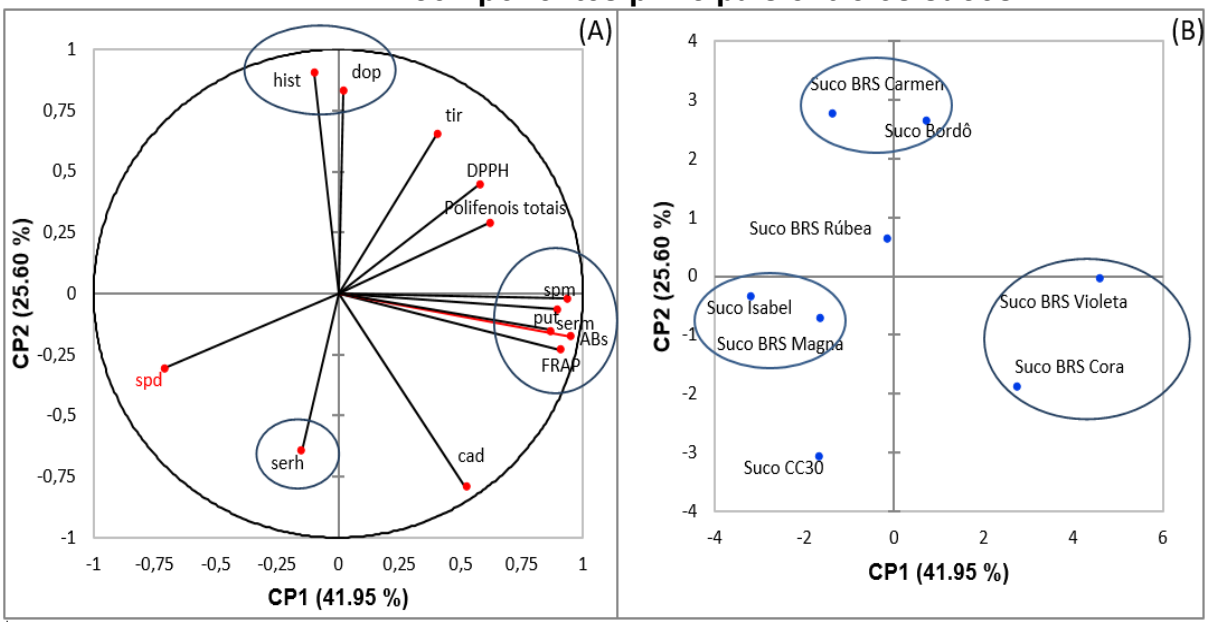
Valores representam a média de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha representam resultados estatisticamente diferentes de acordo com o teste de Tukey HSD, p<0,05. (*) BRS Concord clone 30.

maioria das células vivas e na restauração de danos nos tecidos (García-Faroldi et al., 2010).

As ABs menos representativas foram his (2,66 mg/L) e cad (2,75 mg/L), moléculas indesejadas em alimentos (Dadáková, Pelikánová, & Kalač, 2009) por seu efeito tóxico. Considerando juntas a his, tir e cad, nenhuma das amostras de suco ultrapassou valores de 2,0 mg/L. Além disso, quando somadas estas três aminas, os valores foram menores que 20% do total. A his, tir e cad são aminas presente nos alimentos e usadas como indicadores de qualidade e muitas vezes envolvidos em patologias humanas que causam diferentes distúrbios fisiológicos (Linares et al., 2016) e podem ocasionar diarreia, dor de cabeça, asma, hipotensão e arritmia, entre outros sintomas (Tofalo et al., 2016). Portanto, estes resultados sugerem que a ingestão desses sucos, não geraria problemas relacionados a estas moléculas.

Visando o estabelecimento de um modelo descritivo de agrupamento dos sucos em função dos atributos bioquímicos analisados, optou-se por comparar os resultados obtidos, através da análise de componentes principais (ACP). A dispersão das variedades, segundo os eixos CP1 e CP2 estão mostrados na Figura 1.

Figura 1 – Projeção bidimensional (A) e escores (B) de atributos bioquímicos (ABs, Fenóis e atividade antioxidante) nos dois primeiros componentes principais entre os sucos.



CP1 e CP2 explicaram 67,55% da variância dos dados. O eixo CP1 corresponde a 41,95% da variância total dos dados e apresenta forte correlação

positiva (CP1 +, >0,9) com a espermina (spm), serotonina mono-hidratada (serm), aminas totais (ABs total) e a atividade antioxidante (método FRAP). Os conteúdos destas variáveis foram positivamente correlacionados com os sucos obtidos das cvs. BRS Violeta e BRS Cora, sugerindo que esses sucos são fontes destes compostos e apresentam alta atividade antioxidante. Pode-se perceber claramente, que os sucos de BRS Violeta e BRS Cora, uvas desenvolvidas no Brasil, se destacaram pelos altos valores de spm (acima do 50% do valor de ABs totais) e os maiores teores de serm, com concentrações acima do 20% do total. Da mesma forma, o suco de BRS Concord Clone 30 se destacou no teor de serh (CP1- e CP2-), constituindo 50% do total de ABs nessa bebida. Devido a importância da serotonina como neurotransmissor, estes sucos se tornam interessantes pelas concentrações dessa substância bioativa e se espera efeitos fisiológicos relevantes no controle da saciedade, apetite e problemas do comportamento no consumidor (Voigt & Fink, 2015).

As ABs ($r = 0,77$, $p<0,05$), principalmente a spm ($r = 0,74$, $p<0,05$) e a serm ($r = 0,71$ $p<0,05$), foram as maiores responsáveis pela atividade antioxidante em sucos de uvas, mesmo quando comparadas com os compostos fenólicos ($r = 0,67$, $p<0,05$). De fato, alguns autores descreveram diferentes mecanismos antioxidantes para as aminas em sistemas biológicos, como a eliminação de radicais livres e/ou quelação de metal de transição. Outros mecanismos incluem a capacidade de modular as cargas da superfície da membrana, para inibir enzimas ou proteger o substrato mecanicamente (Groppa, Tomaro, & Benavides, 2007; Toro-Funes et al., 2013). Aminas (spm e spd) presentes nos alimentos são compostos antioxidantes fortes e em estudos *in vitro* mostram propriedade antioxidantes mais elevadas do que antioxidantes análogos naturais ou sintéticos bem aceitos, como o como o α-tocoferol, octil galato e ácido 6-0-palmitoil-L-ascórbico (Toro-Funes et al., 2013).

As aminas histamina e dopamina são positivamente correlacionadas com o segundo componente principal (CP2: 25,06%), o qual foi responsável em agrupar os sucos de BRS Carmem e Bordô, as quais apresentam valores significativos desses bioativos. A presença destas aminas bioativas foi relatada em diferentes frutas comestíveis e em bebidas derivadas de uvas, como vinhos. A dopamina e a histamina apresentam inúmeras funções fisiológicas nas plantas, como divisão

celular, regulação, crescimento de plantas, florescimento, desenvolvimento de frutos, resposta ao estresse e à senescência (Glória & Vieira, 2007). Na saúde humana, a dopamina tem sido descrita por apresentar potencial antioxidante, maior que o BHA, BHT (aditivo alimentar), flavonoides, glutationa e catequina, e semelhante aos antioxidantes fortes como galocatequina galato e ácido ascórbico (Kanazawa & Sakakibara, 2000). Além disso, a dopamina tem sido relacionada com a diminuição dos sintomas do Mal de Parkinson em seres humanos (Patil, Apine, Surwase, & Jadhav, 2013). O que destaca estes materiais como fonte de moléculas com importantes propriedades benéficas para a saúde humana.

No entanto, a histamina é um forte alergênico e pode produzir efeitos hipotensivos, além de mediar sintomas primários e imediatos nas respostas alérgicas. Por isso, alguns países têm estabelecidos limites para o teor de his em bebidas oriundas de uvas (vinhos). Níveis entre 2 a 10 mg/L podem causar dor de cabeça quando grandes quantidades de vinhos são consumidas (Landete et al., 2005). Cabe ressaltar, que apesar da presença de maiores teores de histamina nos sucos de Carmem e Bordô (0,62 e 0,57 mg/L, respectivamente), os níveis estão bem abaixo dos considerados nocivos para o organismo humano.

Os sucos de BRS Magna e Isabel foram as que apresentaram os menores teores de ABs total, apesar de se destacarem no conteúdo de spd (CP1- e CP2-). Sucos elaborados com Isabel, principal uva utilizada na indústria de sucos no país, apresentaram os menores teores de ABs, contendo principalmente spm (50%). Valores similares foram encontrados em sucos de uva Isabel precoce e suco de BRS Cora para put (0,61-2,25 mg/L), cad (0,13-0,22 mg/L), spd (1,66-2,76 mg/L), porém inferiores em spm (0,39-1,10 mg/L) (Nassur, Pereira, Alves, & Lima, 2014). Por outro lado, em sucos de uvas viníferas tem sido descritos valores inferiores aos encontrados para tir (0,013-0,026 mg/L) e his (0,024-0,103 mg/L) (Cunha et al., 2011).

A concentração dos compostos fenólicos mostrou diferenças significativas nos diferentes sucos estudados ($p \leq 0.05$), com valores entre 145,14 (suco Isabel) e 472,88 mg/L (suco BRS Violeta) (Tabela 3). O suco de BRS Violeta apresentou os maiores valores, seguidos dos sucos de BRS Magna (mesma origem genética) e o suco Bordô. O suco da uva Isabel, mostrou a menor concentração de fenóis, com apenas o 30 % em relação ao suco de BRS Violeta. Os resultados obtidos foram similares aos descritos para sucos feitos com uva Isabel (104,48 mg/L), BRS Cora

(106,70 mg/L), comparados com sucos de BRS Violeta (1268,73 mg/L), no entanto, a maioria das amostras nesse estudo apresentaram níveis de compostos fenólicos superiores aos elaborados com uvas viníferas (7,60 - 157,48 mg/L) (Natividade et al., 2013).

Os compostos fenólicos também apresentaram correlação positiva e significativa com a atividade antioxidante dos vinhos analisados (FRAP: r = 0,67; DPPH: r = 0,67 - $p<0,05$). O suco da BRS Violeta foi o que apresentou maior atividade antioxidante pelo método do FRAP (47,27 mM de Fe/L). Pelo método DPPH, além da BRS Violeta (34,52%), os sucos elaborados com uvas Bordô (43,04%) e Magna (26,31%) também apresentaram valores superiores, em relação as propriedades antioxidantes destas bebidas. O suco da uva Isabel, variedade mais utilizada pelas indústrias de suco no Brasil, apresentou apenas o 26% da atividade antioxidante, em relação ao suco da uva BRS Violeta, recém desenvolvida no país. Esses dados obtidos para atividade antioxidante são similares aos reportados previamente, demostrando o potencial descrito das uvas hibridas para elaboração de sucos com alto potencial biológico (Vilas Boas et al., 2014; Lima et al., 2014). Pelo conteúdo dos compostos fenólicos nos sucos, percebe-se que as amostras apresentam claras diferenças funcionais, mas isso poderia significar uma vantagem para facilitar o blend para compensar com boas características em compostos funcionais, aqueles sucos com teores baixos de compostos fenólicos, porém feitos com uvas altamente produtivas.

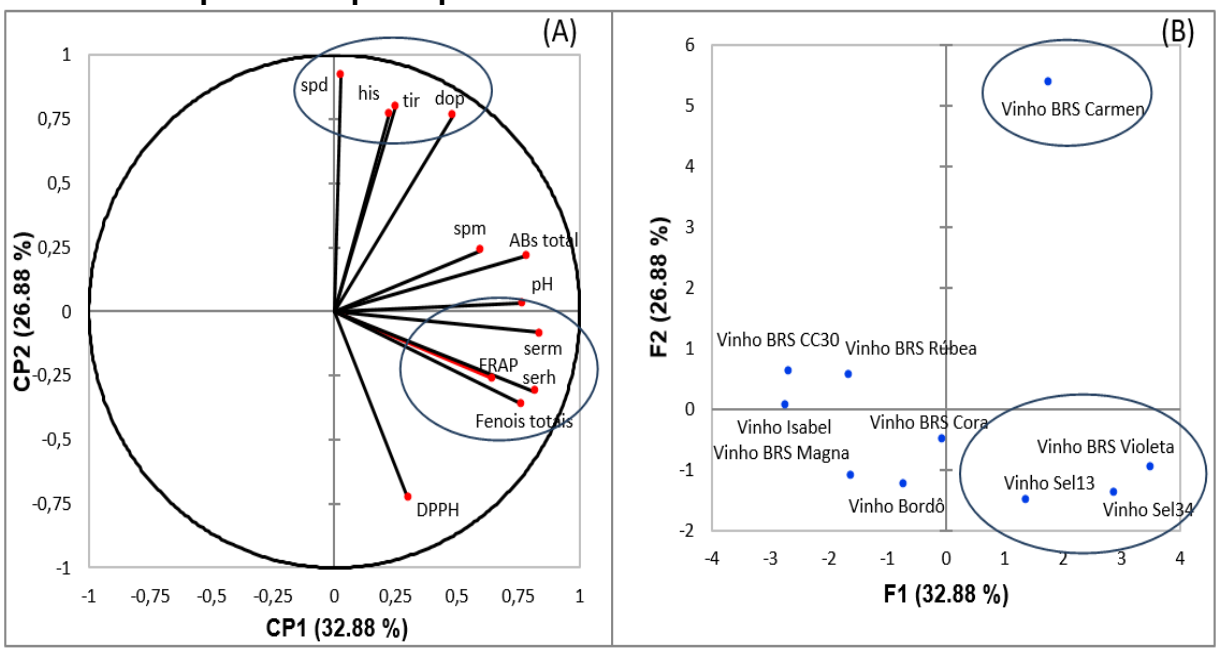
2.3.2 Aminas biogênicas, compostos fenólicos e atividade antioxidante em vinhos tintos de uvas hibridas

O resultado da análise de aminas bioativas nos vinhos são apresentadas na Tabela 3. Apesar da similaridade genética em algumas cultivares de uvas utilizadas para a fabricação dos vinhos utilizados no trabalho, elevada variabilidade nos perfis de ABs ($p\leq0,05$) foi observada.

Por meio da ACP dos dados analisados em vinhos (Figura 2), verificou-se que a CP1 e CP2 explicaram quase 60% da variância dos dados. A CP2 é positivamente

correlacionada com as aminas histamina, tiramina, espermidina e dopamina, explican ndo 26,88% da variância dos dados. O vinho de BRS Carmem apresentou

Figura 2 - Projeção bidimensional (A) e escores (B) de atributos bioquímicos (ABs, Fenois e atividade antioxidante) nos dois primeiros componentes principais entre os vinhos avaliados.



os maiores teores de AB totais, destacando-se principalmente nestas aminas (CP2+ e CP1+). Os vinhos de uvas BRS Magna e Bordô, foram os que apresentaram os teores mais baixos em ABs totais (CP2- e CP1-). Cabe ressaltar, que os vinhos com maiores concentrações de ABs, foram os feitos com a uva Sel34, com conteúdo 11 vezes maior do que a o vinho obtido da cv. Bordô, o qual apresentou a menor concentração destes bioativos.

As ABs que ocorreram em maior concentração foram a put (180,28 mg/L), amina predominante em vinhos e a spm (132,37 mg/L), considerando os dez vinhos avaliados (Tabela 4). Das nove ABs estudadas somente a his não foi identificada na Sel34, também nesse vinho e nas amostras de BRS Cora e Sel13 não foi detectada spd. Por outro lado, as aminas presentes em menor concentração foram aquelas moléculas que possuem efeitos nocivos à saúde da população (Linares et al., 2016), tir (7,23 mg/L), his (7,60 mg/L) e a cad (8,48 mg/L), com valores inferiores a 2,5 mg/L para cada amostra. Resultados interessantes para serm (79,13 mg/L) e dop (22,38 mg/L) foram detectados.

Os resultados deste estudo são maiores que os valores descritos na literatura em vinhos brasileiros de *Vitis vinifera* para serotonina (0,60 mg/L) (Souza et al.,

2005); similares aos descritos para spd (4,6 mg/L), put (9,5 mg/L), inferiores em his (11,8 mg/L) e tir (10,4 mg/L), em vinhos de hibridas (Agustini, Lima, & Bonfim, 2014). Também similares em dop (0,3 mg/L) (Bovercid et., 2006), enquanto inferiores em spm (0,27 mg/L), cad (3,27 mg/L) quando comparados a vinhos de alta qualidade (Konakovsky et al., 2011; Preti et al., 2016). Colocando esses vinhos numa posição promissora para estes materiais genéticos com aptidão para se produzir em condições climáticas diferentes das tradicionais da vitivinicultura mundial e com capacidade para a elaboração de vinhos com relevantes concentrações de ABs benéficas e baixo conteúdo das não desejáveis.

Os vinhos elaborados com uvas BRS Violeta, Sel 13 e 34 agruparam-se (CP1+e CP2-), principalmente pelos elevados teores de compostos fenólicos totais. Estes compostos foram positivamente correlacionados com a primeira componente principal (0,8), a qual explicou 32,88% da variância dos dados. O valor médio de compostos fenólicos totais do vinho de BRS Violeta foi 4,48 vezes superior quando comparado com o vinho da uva Isabel, a qual contém o menor teor (Tabela 5). Além disso, a SeM também apresentou forte correlação positiva com a primeiro componente principal (0,8), os vinhos BRS Violeta e Sel 34 foram os que se destacaram nestes compostos funcionais.

A atividade antioxidante variou amplamente conforme o vinho analisado e o método *in vitro* utilizado (Tabela 5). O vinho da BRS Violeta foi o que apresentou maior atividade antioxidante pelo método do FRAP (77,24 mM de Fe/L) e o vinho Sel13 foi o que mostrou maior correlação com a atividade antioxidante dos vinhos analisados (FRAP: $r = 0,97$, $p<0,05$). A serh e a serm foram as aminas responsáveis pela atividade antioxidante nestas bebidas ($r = 0,73$ e $r = 0,59$; respectivamente). A presença endógena de serotonina foi relatada em diferentes plantas e, devido ao seu papel citoprotetor, sua capacidade antioxidante foi sugerida (Bajwa et al., 2015). Considerando os efeitos benéficos da ingestão de alimentos ricos em serotonina por humanos, dietas enriquecidas com frutas, vegetais e produtos, obtidos destes alimentos ricos nestes compostos bioativos, poderiam prevenir certas doenças como as síndromes metabólicas, o que torna interessante a promoção do consumo de vinhos, analisados neste trabalho, ricos nestes compostos (BRS Violeta e Sel 34).

2.3.3 Aminas biogênicas, compostos fenólicos e atividade antioxidante obtidos das diferentes bebidas

Os vinhos apresentaram os maiores valores dos compostos bioativos analisados. Esta diferença no teor dos compostos fenólicos e de aminas biogênicas em vinhos e sucos, pode ser atribuída, principalmente, aos métodos utilizados no processamento destas bebidas. Há ampla evidencia que apoia os benefícios para a saúde humana associados com a ingestão moderada de vinho, particularmente o vinho tinto, o qual é considerado rico em compostos fenólicos (Guilford & Pezzuto, 2011). Está bem documentado que a ingestão moderada de bebidas alcoólicas produz efeitos antioxidantes positivos sobre lipídios e plaquetas (Lindberg & Amsterdam, 2008). Outros estudos fornecem evidência de que as propriedades benéficas do vinho são independentes da presença de álcool, mas dependentes da presença de bioativos, como os compostos fenólicos (Halpern, 2008).

Os (poli) fenóis do vinho, que se originam principalmente das cascas e sementes de uvas estão presentes em uma maior variedade e concentração em vinho tinto do que no vinho branco. Atualmente, existem poucas pesquisas demonstrando a qualidade funcional de vinhos elaborados com uvas hibridas. Existe estudos sobre vinhos elaborados com uva Isabel e vinhos com uva BRS Violeta, cujos resultados são o alto conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante (Nixdorf & Hermosín-Gutiérrez, 2010; Lago-Vanzela et al., 2013). Tanto em relação aos compostos fenólicos, quanto na atividade antioxidante, as bebidas elaboradas com uva BRS Violeta apresentaram os maiores teores dos compostos bioativos, resultados que evidenciam o potencial desta uva como alimento funcional. No geral, considerando a procura pelo consumidor por alimentos com atividade benéfica, os sucos e vinhos estudados no presente trabalho são boa fonte destes bioativos.

Considerando as oito amostras de sucos analisadas e somente as oito amostras de vinhos elaborados com as mesmas uvas (exceto a Sel34 e Sel13), os resultados mostram concentração total de ABs cerca de 3 vezes maior em vinhos do que em sucos, e esses dados são devido a presença de put, spm, spd, serm e dop (Figura 3 e 4). Estes resultados confirmam os descritos por alguns estudos, que comprovam que a concentração de aminas biogênicas em vinhos é afetada pelos processos de vinificação (Del Prete et al., 2009). Tem sido demostrado um aumento de moléculas como a his, cad e put, após a fermentação em vinhos (Hernández-

Orte et al., 2008), e esses resultados são associados aos efeitos das bactérias na fermentação, etapa não presente em sucos (Rodriguez-Naranjo et al., 2013).

ABs podem ser geradas pelas leveduras durante a fermentação alcoólica (FA) (Ancín-Azpilicueta et al., 2008). Geralmente, a fermentação malolática (FM) também é considerada um fator crucial para a produção de AB e os estudos têm mostrado que, nesta fase, as principais ABs produzidas são a putrescina , histamina e tiramina (Del Prete et al., 2009). Há relatos que algumas ABs (putrescina e cadaverina) são indicadores de falta de higiene durante o processo de vinificação, ou associado a condições sanitárias precárias de produção das uvas (Leitão et al., 2005). No entanto, outros estudos indicam que algumas aminas (put) podem aparecer durante o processamento de vinificação, no final da FA e FM, como consequências dos processos metabólicos normais das leveduras e bactérias (Del Prete et al., 2009).

Além disso, outro fator determinante na concentração final das ABs é a variedade de uva utilizada (Cecchini & Morassut, 2010; Del Prete et al., 2009). Neste estudo, as bebidas oriundas das uvas BRS Magna e das uvas introduzidas no Brasil

Figura 3 - Teor total de aminas bioativas (mg/L) em sucos e vinhos

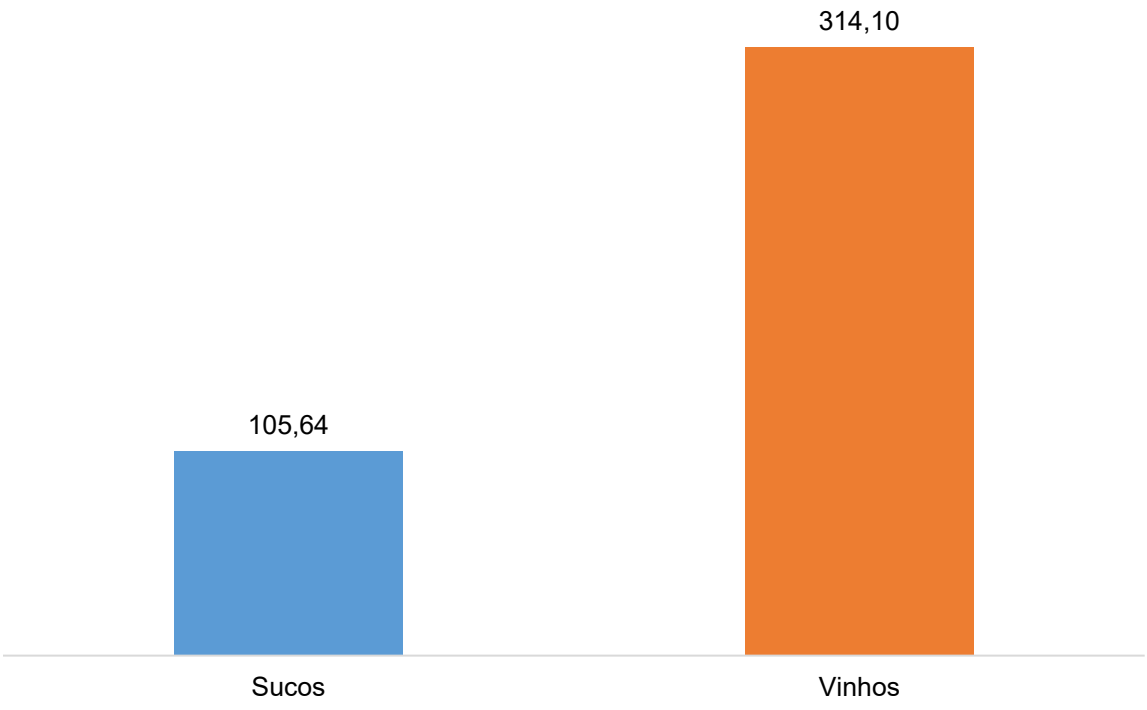
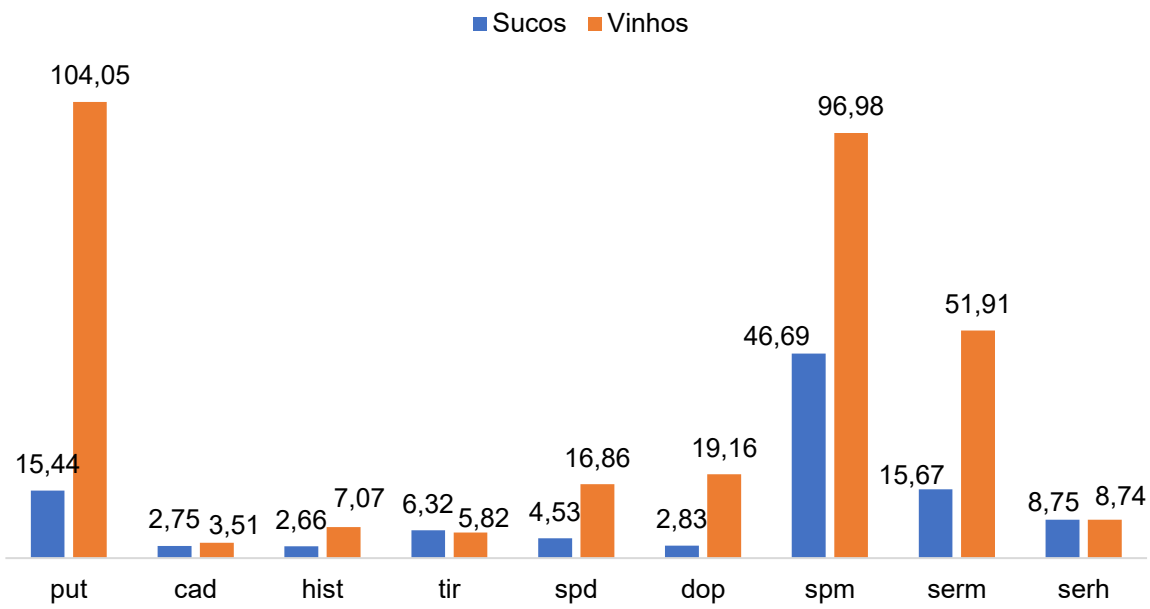


Figura 4 - Teor médio de aminas bioativas (mg/L) em sucos e vinhos



(Isabel, Bordô e BRS CC30) apresentaram os apresentaram os maiores teores de BA. Estes resultados demonstram que a uva utilizada na elaboração das bebidas está altamente relacionada à presença de aminas biogênicas totais e também individuais, tanto em vinhos, como em sucos de uva.

CONCLUSÃO

As bebidas obtidas de uvas BRS Violeta, no geral, são as que possuem maior atividade antioxidante, possuindo maiores teores dos compostos bioativos analisados, valor bastante superior as bebidas feitas com a Isabel, a qual é a mais utilizada pela indústria de suco atualmente no país. Esta atividade antioxidante encontrada nos sucos e vinhos pode ser atribuída, tanto aos compostos fenólicos, como às aminas, principalmente a serotonina, que apresenta forte correlação positiva com a atividade antioxidante, independentemente do tipo de bebida analisada. Além da BRS Violeta, o suco BRS Cora também se destaca pelo teor de aminas e atividade antioxidante, bem como os vinhos BRS Carmem e os vinhos obtidos das Seleções (13 e 34), os quais mostram resultados bastante promissores pelos elevados teores de aminas bioativas (dopamina), teor de compostos fenólicos e por suas propriedades antioxidantes.

REFERÊNCIAS

Agustini, B. C., Lima, D. B. de, & Bonfim, T. M. B. (2014). Composition of amino acids and bioactive amines in common wines of Brazil. *Acta Scientiarum. Health Science*, *36*(2), 225.

Ancín-Azpilicueta, C., González-Marco, A., & Jiménez-Moreno, N. (2008). Current knowledge about the presence of amines in wine. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *48*(3), 257–275.

Bajwa, V. S., Shukla, M. R., Sherif, S. M., Murch, S. J., & Saxena, P. K. (2015). Identification and characterization of serotonin as an anti-browning compound of apple and pear. *Postharvest Biology and Technology*, *110*, 183–189.

Benzie, I. F. F., & Strain, J. J. (1996). The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, *239*(1), 70–76.

Bettuzzi, S., Davalli, P., Astancolle, S., Pinna, C., Roncaglia, R., Boraldi, F., … Corti, A. (1999). Coordinate changes of polyamine metabolism regulatory proteins during the cell cycle of normal human dermal fibroblasts. *FEBS Letters*, *446*(1), 18–22.

Biasi, F., Deiana, M., Guina, T., Gamba, P., Leonarduzzi, G., & Poli, G. (2014). Wine consumption and intestinal redox homeostasis. *Redox Biology*, *2*(1), 795–802.

Bovercid, S., Iquierdopulido, M., Marinefont, A., & Vidalcarou, M. (2006). Biogenic mono-, di- and polyamine contents in Spanish wines and influence of a limited irrigation. *Food Chemistry*, *96*(1), 43–47.

Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, *28*(1), 25–30.

Caridi, A., Sidari, R., Giuffrè, A. M., Pellicanò, T. M., Sicari, V., Zappia, C., & Poiana, M. (2017). Test of four generations of Saccharomyces cerevisiae concerning their effect on antioxidant phenolic compounds in wine. *European Food Research and Technology*, *243*(7), 1287–1294.

Cecchini, F., & Morassut, M. (2010). Effect of grape storage time on biogenic amines content in must. *Food Chemistry*, *123*(2), 263–268.

Cools, R. (2008). Role of dopamine in the motivational and cognitive control of behavior. *The Neuroscientist : A Review Journal Bringing Neurobiology, Neurology and Psychiatry*, *14*(4), 381–395.

Cunha, S. C., Faria, M. A., & Fernandes, J. O. (2011). Gas chromatography-mass spectrometry assessment of amines in port wine and grape juice after fast chloroformate extraction/derivatization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*(16), 8742–8753.

Dadáková, E., Křížek, M., & Pelikánová, T. (2009). Determination of biogenic amines in foods using ultra-performance liquid chromatography (UPLC). *Food Chemistry*, *116*(1), 365–370.

Dadáková, E., Pelikánová, T., & Kalač, P. (2009). Content of biogenic amines and polyamines in some species of European wild-growing edible mushrooms. *European Food Research and Technology*, *230*(1), 163–171.

Davidson, N. E., Hahm, H. A., McCloskey, D. E., Woster, P. M., & Casero, R. A.

(1999). Clinical aspects of cell death in breast cancer: The polyamine pathway as a new target for treatment. *Endocrine-Related Cancer*, *6*(1), 69–73.

de la Torre, R., Covas, M. I., Pujadas, M. A., Fitó, M., & Farré, M. (2006). Is dopamine behind the health benefits of red wine? *European Journal of Nutrition*, *45*(5), 307–310.

Del Prete, V., Costantini, A., Cecchini, F., Morassut, M., & Garcia-Moruno, E. (2009). Occurrence of biogenic amines in wine: The role of grapes. *Food Chemistry*, *112*(2), 474–481.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). (2018). publicacoes @ www.embrapa.br. Retrieved from https://www.embrapa.br/uva-e-vinho/publicacoes. Consultado em Março de 2018.

Flores, H. E., & Galston, A. W. (1982). Analysis of polyamines in higher plants by high performance liquid chromatography. *Plant Physiology*, *69*(3), 701–706.

García-Faroldi, G., Rodríguez, C. E., Urdiales, J., Pérez-Pomares, J., Dávila, J., Pejler, G., … Fajardo, I. (2010). Polyamines are present in mast cell secretory granules and are important for granule homeostasis. *PLOS ONE*, *5*(11).

García-Villar, N., Hernández-Cassou, S., & Saurina, J. (2007). Characterization of wines through the biogenic amine contents using chromatographic techniques and chemometric data analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*(18), 7453–7461.

Gardini, F., Özogul, Y., Suzzi, G., Tabanelli, G., & Özogul, F. (2016). Technological factors affecting biogenic amine content in foods: A review. *Frontiers in Microbiology*, *7* (AUG), 1–18.

Glória, M. B. A, & Vieira, S. M. (2007). Technological and Toxicological Significance of Bioactive Amines in Grapes and Wines. Food, Global Science Books, ReinoUnido, 1(2), 258-270.

Groppa, M. D., Tomaro, M. L., & Benavides, M. P. (2007). Polyamines and heavy metal stress: the antioxidant behavior of spermine in cadmium- and copper-treated wheat leaves. *Biometals : An International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry, and Medicine*, *20*(2), 185–195.

Guilford, J. M., & Pezzuto, J. M. (2011). Wine and health: A review. *American Journal of Enology and Viticulture*, *62*(4), 471–486.

Halpern, G. M. (2008). A celebration of wine: Wine IS medicine. *Inflammopharmacology*, *16*(5), 240–244.

Hernández-Orte, P., Lapeña, A. C., Peña-Gallego, A., Astrain, J., Baron, C., Pardo, I., … Ferreira, V. (2008). Biogenic amine determination in wine fermented in oak barrels: Factors affecting formation. *Food Research International*, *41*(7), 697–706.

Kammerer, D. R., & Carle, R. (2009). Evolution of polyphenols during vinification and wine storage. *Functional Plant Science and Biotechnology*, *3* (Special Issue 1), 46–59.

Kanazawa, K., & Sakakibara, H. (2000). High content of dopamine, a strong antioxidant, in cavendish banana. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*(3), 844–848.

Konakovsky, V., Focke, M., Hoffmann-Sommergruber, K., Schmid, R., Scheiner, O., Moser, P., … Hemmer, W. (2011). Levels of histamine and other biogenic amines in high-quality red wines. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, *28*(4), 408–416.

Lago-Vanzela, E. S., Rebello, L. P. G., Ramos, A. M., Stringheta, P. C., Da-Silva, R., García-Romero, E., … Hermosín-Gutiérrez, I. (2013). Chromatic characteristics

and color-related phenolic composition of Brazilian young red wines made from the hybrid grape cultivar BRS Violeta ("BRS Rúbea"×"IAC 1398-21"). *Food Research International*, *54*(1), 33–43.

Lima, G. P. P., Da Rocha, S. A., Takaki, M., Ramos, P. R. R., & Ono, E. O. (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), 1838–1843.

Lima, M. D. S., Silani, I. D. S. V., Toaldo, I. M., Corrêa, L. C., Biasoto, A. C. T., Pereira, G. E., … Ninow, J. L. (2014). Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. *Food Chemistry*, *161*, 94–103.

Linares, D. M., del Rio, B., Redruello, B., Ladero, V., Martin, M. C., Fernandez, M., … Alvarez, M. A. (2016). Comparative analysis of the in vitro cytotoxicity of the dietary biogenic amines tyramine and histamine. *Food Chemistry*, *197*, 658–663.

Lindberg, M. L., & Amsterdam, E. A. (2008). Alcohol, wine, and cardiovascular health. *Clinical Cardiology*, *31*(8), 347–351.

Makris, D. P., Kallithraka, S., & Kefalas, P. (2006). Flavonols in grapes, grape products and wines: Burden, profile and influential parameters. *Journal of Food Composition and Analysis*, *19*(5), 396–404.

Minussi, R. C., Rossi, M., Bologna, L., Cordi, L., Rotilio, D., Pastore, G. M., & Durán, N. (2003). Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. *Food Chemistry*, *82*(3), 409–416.

Nassur, R. de C. M. R., Pereira, G. E., Alves, J. A., & Lima, L. C. de O. (2014). Chemical characteristics of grape juices from different cultivar and rootstock combinations. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, *49*(7), 540–545.

Natividade, M. M. P., Corrêa, L. C., Souza, S. V. C. de, Pereira, G. E., & Lima, L. C. de O. (2013). Simultaneous analysis of 25 phenolic compounds in grape juice for HPLC: Method validation and characterization of São Francisco Valley samples. *Microchemical Journal*, *110*, 665–674.

Nixdorf, S. L., & Hermosín-Gutiérrez, I. (2010). Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. *Analytica Chimica Acta*, *659*(1–2), 208–215.

OIV (International Organisation of Vine and Wine). (2011). *Compendium of international Methods of Wine and must Analysis*. *International Organisation of vine and wine*.

Ortega-Heras, M., Pérez-Magariño, S., Del-Villar-Garrachón, V., González-Huerta, C., Moro Gonzalez, L. C., Guadarrama Rodríguez, A., … Martín de la Helguera, S. (2014). Study of the effect of vintage, maturity degree, and irrigation on the amino acid and biogenic amine content of a white wine from the Verdejo variety. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *94*(10), 2073–2082.

Patil, S. A., Apine, O. A., Surwase, S. N., & Jadhav, J. P. (2013). Biological sources of L-DOPA: An alternative approach. *Advances in Parkinson's Disease*, *2*(3), 81–87.

Preti, R., Vieri, S., & Vinci, G. (2016). Biogenic amine profiles and antioxidant properties of Italian red wines from different price categories. *Journal of Food Composition and Analysis*, *46*, 7–14.

Rai, K. P., Pradhan, H. R. A. M., Sharma, B. A. L. K., & Rijal, S. O. M. K. (2013). Histamine in Foods : Its Safety and Human Health Implications. *Journal of Food Science Technology*, *8*, 1–11.

Rathi, P., & Rajput, C. S. (2014). Mini Review Antioxidant Potential of Grapes (*Vitis venifera*): A Review. *Journal of Drug Delivery & Therapeutics*, *4*(2), 102–104.

Restuccia, D., Sicari, V., Pellicanò, T. M., Spizzirri, U. G., & Loizzo, M. R. (2017). The impact of cultivar on polyphenol and biogenic amine profiles in Calabrian red grapes during winemaking. *Food Research International*, *102* (August), 303–312.

Rodriguez-Naranjo, M. I., Ordóñez, J. L., Callejón, R. M., Cantos-Villar, E., & Garcia-Parrilla, M. C. (2013). Melatonin is formed during winemaking at safe levels of biogenic amines. *Food and Chemical Toxicology*, *57*, 140–146.

Shalaby, A. R. (1996). Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Research International*, *29*(7), 675–690.

Souza, S. C., Theodoro, K. H., Souza, É. R., Da Motta, S., & Glória, M. B. A. (2005). Bioactive amines in Brazilian wines: Types, levels and correlation with physico-chemical parameters. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, *48*(1), 53–62.

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*(1–4), 405–413.

Tofalo, R., Perpetuini, G., Schirone, M., & Suzzi, G. (2016). *Biogenic Amines: Toxicology and Health Effect*. *Encyclopedia of Food and Health* (1st ed.). Elsevier Ltd.

Toro-Funes, N., Bosch-Fusté, J., Veciana-Nogués, M. T., Izquierdo-Pulido, M., & Vidal-Carou, M. C. (2013). In vitro antioxidant activity of dietary polyamines. *Food Research International*, *51*(1), 141–147.

Vilas Boas, A. C., Henrique, P. D. C., Lima, L. C. D. O., & Neto, A. D. (2014). and Organic Acids 480 Antioxidant Activity , Boas , Content of Grape Juices Produced in Southwest of Minas. *Ciência E Agrotecnologia*, *38*(5), 480–486.

VIVC (Vitis International Variety Catalogue). (2018). index @ www.vivc.de. Retrieved from http://www.vivc.de/. Consultado em Março de 2018.

Voigt, J. P., & Fink, H. (2015). Serotonin controlling feeding and satiety. *Behavioural Brain Research*, *277*, 14–31.

CAPITULO 3 - BEBIDAS DERIVADAS DE UVA: DETECÇÃO DE ADULTERAÇÕES E SEU IMPACTO NA QUALIDADE

Autor: Hector Alonzo Gomez Gomez

RESUMO

Análises isotópicas e cromatográficas, como determinacao dos compostos fenólicos e aminas biogênicas, têm sido aplicadas para investigar adulterações em diferentes formulações de sucos de uva e vinhos. Estas bebidas quando produzidas exclusivamente a partir de uvas contêm compostos bioativos com propriedades funcionais comprovadas. No entanto, quando os carboidratos de outras fontes são adicionados durante o processo de produção, a qualidade das bebidas pode ser afetada. Desta forma, a análise isotópica, bem como a determinação de compostos fenólicos e aminas biogênicas foram realizadas com o objetivo de verificar adulterações e a qualidade funcional de sucos e vinhos produzidos com uvas *Vitis vinifera* e hibridas. Quanto às análises isotópicas, apenas o néctar, dentre as bebidas estudadas, apresentou a adição de carbono de plantas com a via de fixação de carbono C4. Como esperado, os níveis de aminas biogênicas e compostos fenólicos foram variáveis entre as amostras, e as recomendações para os consumidores devem ser feitas considerando várias condições, tais como estado fisiológico, idade, consumo, entre outros. Análises cromatográficas de antocianinas e aminas biogênicas, bem como análises isotópicas, podem ser aplicadas como ferramentas para detectar adulteração, qualidade de produção e autenticidade de bebidas derivadas de uva.

Palavras-chave: Compostos fenólicos. Aminas biogênicas. Análises isotópicas. Suco de uva, vinho tinto.

GRAPE-DERIVED BEVERAGES: SCREENING FOR ADULTERATIONS AND ITS IMPACT ON QUALITY

ABSTRACT

Isotopic and chromatographic analysis, such as phenolic compounds and biogenic amines, have been applied to investigate adulterations in different grape juices formulations and wines. These beverages when produced exclusively from grapes contain bioactive compounds with proven functional properties. However, when carbohydrates from other sources are added during production process, the beverages quality may be affected. In this way, the isotopic analysis, as well as the determination of phenolic compounds and biogenic amines were performed with the aim of verify adulterations and the functional quality of juices and wines produced with *Vitis vinifera* and hybrid grapes. Regarding the isotopic analyses, only the nectar, among the beverages studied, presented the addition of carbon of plants with C4 carbon fixation pathway. As expected, the levels of biogenic amines and phenolic compounds were variable between samples, and recommendations for consumers should be made considering several conditions, such as physiological state, age, consumption, among others. Chromatographic analysis of anthocyanins and biogenic amines, as well as isotopic analyses, can be applied as tools to detect adulteration, production quality and authenticity of grape derived beverages.

Keywords: Phenolic compounds. Biogenic amines. Isotopic analyses. Grape juice, Red wine.

3.1 INTRODUÇÃO

O consumo de suco de uva vem aumentando em todo o mundo pelos benefícios da ação antioxidante conferida pelos compostos fenólicos e outras moléculas. No entanto, muitas vezes, os carboidratos de outras fontes, como a de cana-de-açúcar, são adicionados durante o processo de produção das bebidas e podem reduzir sua atividade antioxidante. Para identificar adulterações que diminuam a qualidade, a análise isotópica é utilizada para detectar a autenticidade de bebidas alcoólicas e não alcoólicas. Aplicando esta técnica é possível determinar a concentração de carbono em relação às plantas do ciclo fotossintético C3 (como

uva) e do ciclo fotossintético C4 (como cana-de-açúcar). Quando as adulterações estão presentes, a análise isotópica resulta em um valor de enriquecimento isotópico relativo ($\delta^{13}C$) que excede os valores estabelecidos na legislação brasileira para bebidas de uva (Brasil, 2016).

O principal fator que influencia a composição química das bebidas de uva é a sua pureza; enquanto outros fatores, variedade, sistema de cultivo, maturação, clima e solo também podem contribuir para variações no conteúdo de compostos bioativos, como os compostos fenólicos (Belmiro, Pereira, & Paim, 2017; Toaldo et al., 2015). O *t*-resveratrol ou outros compostos fenólicos presentes nas uvas e seus derivados, como ácido gálico e clorogênico, apresentam atividade antioxidante e anti-inflamatória (Asci et al., 2017) As antocianinas, compostos fenólicos com diversas funções biológicas, também são usadas para detectar adulteração nos vinhos (Burns et al., 2002).

As aminas biogênicas (AB) são moléculas utilizadas como indicadores de qualidade, pois, dependendo da molécula presente nos alimentos, podem causar reações adversas ao organismo humano (Linares et al., 2016). As AB são compostos nitrogenados de baixo peso molecular, sintetizados pelo metabolismo primário das plantas, micro-organismos e animais. Em humanos, as AB exercem efeitos importantes na fisiologia celular. A putrescina, a espermina e a espermidina estão relacionadas à proliferação e diferenciação celular. Devido à sua carga positiva em pH fisiológico, elas são capazes de interagir com moléculas de cargas negativas (ácidos nucléicos, proteínas e fosfolipídios), mantendo a funcionalidade celular e melhorando o processo de cicatrização (Tofalo, Perpetuini, Schirone, & Suzzi, 2016). Histamina e tiramina são AB que afetam negativamente as funções biológicas, promovendo diarreia, alergias, asma/falta de ar e enxaqueca (Linares et al., 2016). Devido à toxicidade da histamina, muitos países europeus estabeleceram limites máximos para este composto em vinhos (valores entre 2,0 - 10,0 mg/L) (Busto, Guasch, & Borrull, 1996). Além disso, a presença de histamina, tiramina e cadaverina está relacionada à baixa qualidade durante o processamento ou armazenamento, e pode ser usada como indicadores de qualidade (Tofalo et al., 2016).

Outras ABs como dopamina e serotonina, consideradas neurotransmissores, foram detectadas em vinhos em níveis entre 0,20-1,00 mg/L (Souza, Theodoro, Souza, Da Motta, & Glória, 2005; Bovercid, iquierdopulido, marinefont, & vidalcarou, 2006). Em ratos, a ingestão de compostos polifenólicos presentes no suco de uva (Concord) e dopamina, induziu uma diminuição do envelhecimento (Shukitt-Hale, Carey, Simon, Mark, & Joseph, 2006). Em sucos de frutas, os níveis de serotonina são variáveis (Preti, Bernacchia, & Vinci, 2016) e, nos vinhos, os seus níveis são muitas vezes não detectáveis (Preti, Vieri, & Vinci, 2016).

A detecção da autenticidade, assim como a determinação de compostos fenólicos e aminas biogênicas foram realizadas com o objetivo de verificar adulterações e assegurar a qualidade funcional de sucos e vinhos produzidos com uvas *Vitis vinifera* e hibridas.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Químicos

Reagentes: Folin-Ciocalteu, carbonato de sódio, tartarato de sódio, tolueno, ácido fosfórico, ácido perclórico, prolina, cloreto de dansil, padrões de aminas biogênicas (putrescina, espermidina, espermina, histamina cadaverina, tiramina, serotonina e dopamina) e compostos fenólicos (ácido gálico, ácido *trans*-cinâmico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido *p*-cumárico, ácido *trans*-ferúlico, rutina, quercetina, 3-O-metilquercetina, kaempferol, *trans*-resveratrol, luteolina, catequina, cianidina-3,5-diglicosídeo, delfinidina-3-O-glicosídeo, cianidina-3-O-glicosídeo, pelargonidina-3-O- glicosídeo, malvidina-3,5-diglicosídeo, peonidina-3-O-glicosídeo e malvidina-3-O- glicosídeo) com pureza ≥ 95% foram obtidos da Sigma (Sigma Aldrich, Brasil). O etanol de grau de HPLC, metanol e acetonitrila foram adquiridos da Tedia (Tedia, Brasil).

3.2.2 Amostras

As amostras consistiram em quatro sucos integrais: dois elaborados em nosso laboratório (suco integral Isabel e da BRS Cora) e dois comerciais (WJ1 e WJ2); um néctar (N) e um néctar de baixa caloria (LCN). Os sucos produzidos em

laboratório foram obtidos a partir de uvas Isabel e BRS Cora (hibridas), por prensagem a quente das uvas (prensa quente), seguido de pasteurização (80 ºC, 3 min). Entre as bebidas alcoólicas, foram analisadas amostras comerciais de vinho Cabernet Sauvignon (CSW) e vinho Merlot (MW) e dois vinhos tintos de uvas hibridas (JW1 e JW2), disponíveis no mercado do estado de São Paulo e escolhidos de acordo com o consumo e preço (Tabela 1).

3.2.3 Análise de qualidade - parâmetros convencionais

Os parâmetros de qualidade dos sucos e vinhos foram obtidos a partir do pH (modelo HI 4221, Hanna Instruments Brasil), sólidos solúveis (SS) (em ºBrix, refractômetro digital Atago RX5000, Atago Co. Ltd., Itabashi-Ku, Tóquio, Japão) e acidez titulável (AT), seguindo as metodologias descritas na OIV (2011).

Tabela 1 - Bebidas alcoólicas e não alcoólicas de uva

Sample	Preço Commercial*	Uva usada	Especie
Suco integral Isabel	-	Isabel	Hibrida
Suco integral BRS Cora	-	BRS Cora	Hibrida
Suco integral 1 (WJ1)	5,00	Isabel e Concord	Hibridas
Suco integral 2 (WJ2)	5,00	Isabel e Bordô	Hibridas
Néctar (N)	2,5	Uvas americanas	Hibridas
Néctar de baixa caloria (LCN)	1,00	Uvas americanas	Hibridas
Vinho jovem 1 (YW1)	5,00	Isabel e Concord	Hibridas
Vinho jovem 2 (YW2)	5,00	Isabel e Bordô	Hibridas
Vinho Cabernet Sauvignon (CSW)	10,00	Cabernet Sauvignon	*Vitis vinifera*
Vinho Merlot (MW)	8,00	Merlot	*Vitis vinifera*

* Valores aproximados ($ US).

3.2.4 Extração e caracterização de aminas biogênicas por HPLC

As aminas putrescina, espermidina, espermina, histamina, cadaverina, tiramina, serotonina e dopamina foram extraídas (triplicata) e isoladas de acordo com o procedimento descrito por Flores & Galston (1982) e modificado por Lima et al., (2008). Resumidamente, as amostras foram homogeneizadas em ácido perclórico (5% v/v) durante 30 min a 4 °C. Após centrifugação (8000g, 20 min a 4 °C), adicionou-se ao sobrenadante 4,5 mol/L de Na_2CO_3 e 9,3 mmol/L de cloreto de

dansil em acetona. As amostras foram incubadas no escuro durante 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, após a adição de 0,87 mol/L de prolina (99%), as amostras foram mantidas à temperatura ambiente durante 60 min. O tolueno foi usado para extrair as BA.

Finalmente, as alíquotas das amostras foram extraídas e submetidas a secagem com N_2 e ressuspensas em 1,5 mL de acetonitrila (grau HPLC) e injetadas (20 µL) em HPLC (Ultimate 3000 BioRS, Dionex-Thermo Fisher Scientific Inc., USA), equipado com um conjunto de arranjo de diodos (configurado a 225 nm), coluna Ace 5 C18 (Advanced Chromatography Technologies, UK) (5 µm, 25 cm × 4.6 mm) e num fluxo de 0,7 mL/min, de acordo com Dadáková, Křížek, & Pelikánová, (2009). O gradiente cromatográfico foi estabelecido com diferentes proporções de (A) acetonitrila a 100% e (B) acetonitrila 50% como segue: 0-2 min, 40% A + 60% B; 2-4 min, 60% A + 40% B; 4-8 min, 65% A + 35% B; 8-12 min, 85% A + 15% B; 12-15 min, 95% A + 5% B; 15-21 min, 85% A + 15% B; 21-22 min, 75% A + 25% B; 22-25 min, 40% A + 60% B. A identificação das aminas foi realizada por comparação do tempo de retenção e do espectro de Ultra-Violeta de cada composto com padrão comercial. Curvas de calibração foram preparadas para cada padrão comercial.

3.2.5 Analises dos compostos fenólicos por UHPLC

Amostras das bebidas de uva foram filtradas através de filtros de membrana (PTFE, 0,45 µm, Millipore, Massachusetts, EUA) e injetadas (20 µL) num sistema de UHPLC (Ultimate 3000 BioRS, Dionex-Thermo Fisher Scientific Inc., USA), equipado com um conjunto de arranjo de diodos, com fluxo de 0,8 mL/min, usando coluna Acclaim™ RSLC 120 C18 (Thermo Scientific™, USA) (2,2 µm, 2,1 × 50 mm), em temperatura de 39 °C, segundo o método de Natividade, Corrêa, Souza, Pereira, & Lima, (2013) com algumas modificações. Brevemente a fase móvel consistiu da solução de ácido fosfórico 0,85% (solvente A) e acetonitrila 100% (solvente B). O gradiente foi iniciado com 100% do solvente A e ajustado como segue: 0-2,5 min, 96% solvente A; 2,5-7,5 min, 92% solvente A; 7,5-15 min, 88% solvente A; 15-18 min, 85% solvente A; 18-20 min, 80% solvente A; 20-21 min, 75% solvente A; 21-22min, 65% solvente A; 22-24 min, 35% solvente A; 24-25 min, 96% de solvente A e manter a 96% de solvente A durante 3 min.

Vinte compostos fenólicos (ácido gálico, ácido *trans*-cinâmico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido *p*-cumárico, ácido *trans*-ferúlico, rutina, quercetina, 3-O-metilquercetina, kaempferol, *trans*-resveratrol, luteolina, catequina, cianidina-3,5-diglicosídeo, delfinidina-3-O-glicosídeo, cianidina-3-O-glicosídeo, pelargonidina-3-O-glicosídeo, malvidina-3,5-diglicosídeo, peonidina-3-O-glicosídeo e malvidina-3-O-glicosídeo) foram quantificados comparando seus tempos de retenção e o espectro de Ultra-Violeta com os padrões comerciais. Curvas de calibração foram preparadas para cada padrão comercial.

3.2.6 Fenóis totais

O conteúdo de fenóis totais das bebidas foi determinado usando o reativo de Folin-Ciocalteu, segundo Minussi et al. (2003), com algumas modificações. Em 100 µL de amostra de bebida (diluída adequadamente) foram adicionados 250 µL da solução de carbonato-tartarato (200 g de Na_2CO_3 e 12 g de $Na_2C_4H_4O_6.2H_2O$ em 1 L de água destilada) e 50 µL do reagente de Folin-Ciocalteu. A absorbância da amostra foi determinada em 765 nm após 30 min de reação. A curva de calibração de ácido gálico foi preparada e os resultados expressos como equivalentes de ácido (mg EAG/L).

3.2.7 Enriquecimento isotópico relativo do carbono

O valor do enriquecimento isotópico relativo do carbono ($\delta^{13}C$) foi obtido no Espectrômetro de Massa de Razões Isotópicas (IRMS) (Delta S – Finnigan MAT, Bremen, Germany). A razão $^{13}C/^{12}C$ da amostra em relação ao padrão internacional Pee Dee Belemnite (PDB) foi calculado pela Equação 1, descrito abaixo:

$$\delta^{13}C \text{ (amostra, standard): } \left[\frac{(\text{R amostra} - \text{R padrão})}{\text{R padrão}}\right] * 10^3$$

onde:

$\delta^{13}C$ - enriquecimento isotópico relativo da amostra em relação ao padrão (adminsional); R - razão isotópica $^{13}C/^{12}C$ da amostra e do padrão (adminsional).

As amostras (0,35 µL) de cada bebida (em triplicata) foram adicionadas a cápsulas 5,0 x 3,5 mm (Elemental Microanalysis), seladas e colocadas em um Analisador Elementar (EA 1108 – CHN – Fisons Instruments, Rodano, Italy) para queima a 1020 ºC para liberar CO_2. O CO_2 gerado foi analisado em um IRMS e comparado com o padrão de CO_2 (PDB) para determinar o enriquecimento isotópico relativo por IRMS.

Na análise isotópica de ^{13}C dos açúcares contidos nas bebidas, seguiu-se a metodologia de extração e purificação proposta por Koziet, Rossmann, Martin, & Ashurts (1993). Brevemente, uma alíquota de 100 mL de bebida foi centrifugada a 1.250g (Sorvall ST 16R Thermo Fisher Scientific Inc., USA), durante 10 minutos para a remoção dos sólidos insolúveis. Em seguida, foi adicionado ao sobrenadante 4 g de $Ca(OH)_2$ seguido de aquecimento até atingir a temperatura de 90ºC. A amostra foi novamente centrifugada, para retirar o resíduo contendo os ácidos. Além disso, H_2SO_4 (1 mol/L) foi adicionado ao sobrenadante até pH 5, a mistura foi aquecida até a temperatura de 90 °C, e foi resfriada a 4ºC por 12 h, para a remoção do excesso de cálcio ($CaSO_4$). A solução resultante, contendo o açúcar purificado, foi analisada isotopicamente, determinando o $\delta^{13}C$.

3.2.8 Análise estatística

Foram avaliadas 10 bebidas de uva em triplicata. A média foi calculado e análise de variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla (Tukey) ao nível de 5% utilizando-se STATGRAPHICS Centurion. A análise dos componentes principais, análise de cluster e analise de correlação foi realizada utilizando o software XLSTAT - versão 2017 (Addinsoft, França).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Parâmetros de qualidade e resultados do enriquecimento isotópico

Os valores de acidez titulável (AT) e sólidos solúveis (Tabela 2) obtidos nas bebidas analisadas são similares aos padrões de qualidade e identidade recomendados pela legislação brasileira (Brasil, 2016) e semelhante aos valores descritos em diversos estudos com sucos e vinhos (Burin et al., 2010; Preti et al.,

2016), em torno de 14 ºBrix e 100 Meq/L de AT. Os menores valores de pH ocorrem nos néctares, enquanto que os sucos elaborados em nosso laboratório apresentam pH mais elevado (3,23). Vinhos de maior valor comercial elaborados com *Vitis vinifera* apresentam pH superior aos obtidos nos vinhos jovens. Todas as amostras analisadas apresentaram pH abaixo de 4, conforme descrito em outros estudos com vinhos (Preti et al., 2016) e sucos (Burin et al., 2010). Em bebidas, particularmente nas produzidas a partir de uvas, a cor é fornecida pelas antocianinas, que estão relacionadas às preferências dos consumidores. A estabilidade dessas substâncias é diretamente afetada pelo pH. Todos esses parâmetros físico-químicos são indicadores de boa qualidade dos produtos e estão de acordo com os parâmetros relatados na literatura (Preti et al., 2016; Burin et al., 2010).

Tabela 2 - Parâmetros de qualidade e resultados do enriquecimento isotópico relativo do $\delta^{13}C$ das bebidas de uva e suas respectivas porcentagens de carbono de plantas C_3

Amostra	pH	Acidez (Meq/L)	SS(ºBrix)	Etanol (%v/v)º	$\delta^{13}C$	% de C de C3	% de Uva**
Suco integral Isabel	3,28 ± 0,00	116,0 ± 0,00	14,13 ± 0,06	-	-27,68 ± 0,05	100	100
Suco integral BRS Cora	3,19 ± 0,01	154,5 ± 3,54	16,27 ± 0,06	-	-29,20 ± 0,16	100	100
Suco integral 1*	3,12 ± 0,01	122,0 ± 0,00	16,43 ± 0,06	-	-27,93 ± 0,13	100	100
Suco integral 2*	3,23 ± 0,01	93,0 ± 0,00	14,53 ± 0,06	-	-28,08 ± 0,19	100	100
Néctar*	2,87 ± 0,02	73,0 ± 1,41	13,63 ± 0,06	-	-18,36 ± 0,18	37	50
Néctar de baixa caloria*	3,03 ± 0,03	63,0 ± 0,00	5,77 ± 0,12	-	-28,12 ± 0,12	100	100
Vinho jovem 1*	3,51 ± 0,00	115,5 ± 0,71	6,73 ± 0,06	10,0	-24,26 ± 0,11	78	80
Vinho jovem 2*	3,30 ± 0.01	94,5 ± 1,41	6,53 ± 0,06	10,0	-24,19 ± 0,04	77	80
Vinho Cabernet Sauvignon*	3,55 ± 0,01	75,0 ± 0,00	8,53 ± 0,25	13,5	-27,44 ± 0,05	98	100
Vinho Merlot*	3,63 ± 0,01	69,0 ± 5,66	8,23 ± 0,06	13,0	-25,35 ± 0,15	85	100

** Porcentagem mínimo declarado ou permitido segundo a legislação brasileira. Resultados expressos como a media (n =3). *Suco integral 1 (WJ1), Suco integral 2 (WJ2), Néctar (N), Néctar de baixa caloria (LCN), Vinho jovem 1 (YW1), Vinho jovem 2 (YW2), Vinho Cabernet Sauvignon (CSW), Vinho Merlot (MW). ºreportado pela indústria.

Apesar dos vinhos de uvas hibridas (YW1 e YW2 - baixo valor comercial) apresentarem carbono de plantas C4, eles estão próximos dos valores permitidos pela legislação brasileira (Brasil, 2016), diferente do observado no vinho Merlot, que apresenta 15% do carbono de plantas não C3. De acordo com a legislação brasileira, os vinhos tintos secos devem conter 70% de uva (30% de adição de açúcar de planta C4) (Brasil, 2016). No caso de CSW, encontramos alta porcentagem de C de plantas C3, o que nos permite afirmar que este vinho certamente foi produzido exclusivamente a partir de uvas, e pode conter todos os

seus compostos bioativos. A porcentagem de uva utilizada na elaboração dessas bebidas terá efeito na concentração dos compostos bioativos. Assim, bebidas que contenham carbono de plantas C4 em suas matrizes sofreriam perda de qualidade para atingir os níveis de SS necessários (ºBrix) ou grau alcoólico, muitas vezes, aumentando o valor comercial. No entanto, nem sempre o consumidor, devido ao alto valor comercial, escolhe o melhor produto.

3.3.2 Aminas biogênicas em vinhos e sucos de uva

Putrescina, espermina, serotonina, dopamina e a histamina foram detectadas em todas as amostras de sucos. Por outro lado, espermidina e cadaverina não foram detectadas em suco de Isabel e tiramina não foi encontrada nos néctares (Tabela 3). Serotonina, espermina e putrescina foram as aminas de maior ocorrência nos sucos. BRS Cora e WJ2 apresentaram maiores teores de aminas totais. BRS Cora contém os maiores níveis de espermina, enquanto que WJ2 os maiores conteúdos de serotonina, representando em torno de 55 % do valor total para ambos os sucos ($p < 0.05$). Sucos WJ2 também mostram altos teores de putrescina e cadaverina. Estes resultados demonstram que o consumo de sucos integrais pode fornecer níveis consideráveis de cadaverina, uma amina geralmente presente em alimentos com contaminação microbiana (Cecchini; Morassut, 2010), que intensifica os efeitos tóxicos da histamina e também induz hipertensão e bradicardia (Tofalo et al., 2016).

Tabela 3 - Aminas biogênicas (mg/L) em bebidas alcoólicas e não alcoólicas de uva

Bebida	put	spd	spm	ser	dop	his	tir	cad	Total
Suco integral Isabel	3,67^{d}	ND	8,13^{b}	1,67^{d}	4,60^{a}	0,36^{b}	1,91^{b}	ND	20,33
Suco integral BRS Cora	7,04^{b}	0,89^{a}	32,10^{a}	12,51^{b}	2,08^{b}	0,38^{b}	2,28^{a}	0,72^{b}	58,00
Suco integral 1	0,17^{e}	ND	0,97^{c}	5,76^{c}	0,05^{e}	0,41^{b}	0,15^{c}	0,64^{b}	8,16
Suco integral 2	17,73^{a}	0,42^{a}	0,66^{c}	35,25^{a}	0,98^{c}	3,30^{a}	0,18^{c}	4,99^{a}	63,51
Néctar	0,55^{e}	0,91^{a}	0,17^{c}	1,69^{d}	0,14^{d}	0,36^{b}	ND	0,14^{c}	3,97
Néctar de baixa caloria	4,07^{c}	0,75^{a}	0,42^{c}	0,68^{e}	0,15^{d}	0,36^{b}	ND	0,04^{d}	6,47
Vinho jovem 1	15,58^{C}	1,17^{C}	0,69^{C}	1,33^{C}	0,30^{C}	3,01^{A}	0,18^{C}	0,17^{B}	22,44
Vinho jovem 2	6,09^{D}	1,82^{B}	1,42^{B}	0,64^{C}	0,84^{B}	1,27^{B}	ND	0,24^{B}	12,30
Vinho Cabernet Sauvignon	17,55^{B}	4,29^{A}	19,41^{A}	47,54^{A}	2,62^{A}	0,08^{C}	0,27^{B}	0,71^{A}	92,46
Vinho Merlot	21,78 ^{A}	4,20^{A}	19,27^{A}	27,01^{B}	2,34^{A}	0,25^{C}	0,68^{A}	0,74^{A}	76,27

putrescina: put; espermidina: spd; espermina: spm; serotonina: ser; dopamina: dop; histamina: his; tiramina: tir; cadaverina: cad. Resultados são expressos como média (n = 3). Medias de sucos com letras minúsculas diferentes na mesma coluna são estatisticamente diferentes (Teste Tukey HSD, $p<0,05$). Medias de vinhos com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna são estatisticamente diferentes (Teste de Tukey HSD, $p<0,05$). ND: Não detectado.

O suco de BRS Cora, uva híbrida brasileira com boas características para a produção de sucos, apresentou níveis consideráveis de serotonina e putrescina, comparado com os demais materiais analisados. Entretanto, é a bebida com maior concentração de tiramina ($p<0.05$), amina considerada alergênica (Linares et al., 2016).

Como a tiramina foi detectada nos sucos de Isabel e BRS Cora e no WJ2 ocorre o maior teor de histamina, sua ingestão pode causar reações alérgicas, enxaqueca, diarreia, entre outros (Linares et al., 2016). Para evitar estes sintomas, recomenda-se um consumo abaixo de 100 mg/kg de alimento ou 2 mg/L de bebidas alcoólicas como o vinho tinto (ten Brink, Damink, Joosten, & Huis in ’t Veld, 1990). No suco de uva Isabel, a principal cultivar destinada à produção de suco no Brasil, houve alto teor de dopamina, quando comparado ao suco BRS Cora ($p <0,05$). A dopamina é um importante neurotransmissor e está relacionada aos efeitos benéficos dos compostos fenólicos, devido à sua participação na síntese do hidroxitirosol, molécula relacionada aos benefícios da dieta Mediterrânea (de la Torre, Covas, Pujadas, Fitó, & Farré, 2006; Shukitt-Hale et al., 2006). A diferença no conteúdo de AB entre as amostras de suco pode estar relacionada à diferença no conteúdo (%) da uva usada na preparação de cada bebida. Além disso, outros fatores podem afetar o conteúdo de algumas moléculas, como a matéria-prima, a alta variabilidade da uva e os métodos de processamento utilizados na produção (Cecchini & Morassut, 2010).

As diferenças nos teores de ABs encontrados nos vinhos, além daquelas mencionadas para as bebidas não alcoólicas, podem ser atribuídas às condições sanitárias durante a elaboração e à uva utilizada, influenciando diretamente o teor das aminas biogênicas. Tendo em conta as amostras deste estudo, CSW e MW são produzidos a partir de *Vitis vinifera*, enquanto que os vinhos tintos WY1 e WY2 são produzidos a partir de uvas hibridas, que podem conter diferentes níveis de aminas biogénicas, bem como qualidades desejáveis ou indesejáveis para os consumidores. Das aminas biogênicas analisadas nos vinhos (Tabela 3), apenas a tiramina não foi detectada em YW2. Nos vinhos de híbridas, a putrescina foi a amina mais representativa, com 70% e 50% do total de AB em YW1 e YW2, respectivamente.

Histamina, cadaverina e tiramina aparecem em concentrações mais baixas, com valores abaixo de 5 mg/L para todas as amostras.

O consumo destes vinhos, à semelhança do que foi encontrado para as bebidas não alcoólicas, proporcionaria níveis significativos de putrescina, espermina e espermidina. Tanto o CSW quanto o MW apresentaram maiores valores de dopamina, quando comparados aos vinhos produzidos a partir de uvas hibridas. No caso do consumo de vinho, a interação da dopamina com o etanol favorece a síntese de hidroxitirosol endógeno (de la Torre et al., 2006) que é um composto fenólico com forte capacidade de restringir o estresse oxidativo, além do efeito na diminuição do processo de peroxidação lipídica e aumento da atividade antioxidante (Jemai, Feki, & Sayadi, 2009). Nas bebidas com alto teor de serotonina (principalmente CSW e MW), o consumo pode ser benéfico. Além dos efeitos positivos da serotonina, esta amina é a precursora da melatonina (neuro-hormona), que apresenta efeito citoprotetor contra o estresse oxidativo. Já foram realizados estudos atribuindo o efeito benéfico da melatonina à ação sinérgica com compostos fenólicos, principalmente o *t*-resveratrol, que juntamente com o hidroxitirosol são considerados os principais compostos responsáveis pelos efeitos benéficos do consumo do vinho (Rodriguez-Naranjo, Ordóñez, Callejón, Cantos-Villar, & Garcia-Parrilla, 2013; de la Torre et al., 2006).

Durante o processo de fermentação, a síntese de algumas aminas biogênicas pode ser influenciada pelas diversas etapas, contribuindo para os diferentes conteúdos encontrados neste estudo (Rodriguez-Naranjo et al., 2013). Outro fator que pode influenciar diretamente no conteúdo é o processo de envelhecimento, que afeta diretamente a composição e a quantidade de AB (Moreno-Arribas & Polo, 2009). Finalmente, condições edafoclimáticas e o sistema de produção da uva podem afetar o perfil AB, influenciando diretamente na qualidade dessas bebidas (Landete, Ferrer, Polo, & Pardo, 2005), particularmente no Brasil, onde geralmente há uma quantidade maior de chuvas nas regiões produtoras durante o período produtivo da uva.

3.3.3 Perfil de compostos fenólicos em sucos de uva

A maioria dos vinte compostos fenólicos analisados foi detectada em todas as amostras (Tabela 4), exceto cianidina-3,5-diglicosídeo, que não foi observado no

suco de uva Isabel e pelargonidina-3-O-glicosídeo, que não foi encontrado em WJ1, WJ2 e suco Isabel. O suco BRS Cora foi a amostra que apresentou o maior teor de compostos fenólicos individuais, seguido do WJ2, WJ1, N, LCN e do suco de uva Isabel com menor concentração. Os conteúdos totais obtidos pela soma dos compostos fenólicos individuais analisados por HPLC demonstram a mesma tendência obtida quando as amostras foram analisadas por espectrofotometria (determinado com o reagente Folin-Ciocalteu) (Tabela 4).

No suco BRS Cora, o principal grupo de compostos fenólicos identificados foram as antocianinas, representando 60% do total de compostos individuais. A delfinidina-3-O-glicosídeo ocorreu em mais de 50% desta classificação. Outras substancias como cianidinina-3,5-diglicosídeo, ácido gálico e catequina também demonstraram valores altos, contribuindo para os valores totais encontrados dos compostos fenólicos analisados, demonstrando o grande potencial desta uva para elaboração de sucos com benefícios para a saúde. No suco da uva Isabel, os ácidos fenólicos aparecem em altos teores (85,29 mg/L), seguido das antocianinas (74,39 mg/L). Dentre os ácidos fenólicos, os ácidos clorogênico e gálico são as moléculas mais representativas correspondendo a 16,61% e 15,09%, respectivamente. O conteúdo de rutina é 7,64% e a delfinidina-3-O-glicosídeo, malvidin-3,5-diglicosídeo, malvidin-3-O-glicosídeo aparecem em quantidades significativas, equivalendo a 10,23%, 9,81%, e 8,68%, respectivamente. O teor de rutina é de 7,64% e as antocianinas delfinidina-3-O-glicosídeo, malvidina-3,5-diglicosídeo e malvidinina-3-O-glicosídeo aparecem em quantidades significativas, correspondendo a 10,23%, 9,81% e 8,68%, respectivamente.

Sucos integrais (WJ1 e WJ2) apresentaram maior teor de cianidina-3,5-diglicosídeo em relação aos demais sucos. WJ1 e WJ2 também contêm maiores teores de malvidina-3,5-diglicosídeo (34,50 mg/L - WJ1 e 34,70 mg/L - WJ2), ácido clorogênico (WJ1 - 94,38 mg/L; WJ2 100,99 mg/L) e catequina (WJ1 - 124,98 mg/L e WJ2 - 162,15 mg/L). Esses sucos apresentaram maiores compostos fenólicos totais, exceto quando comparados aos sucos BRS Cora. O maior teor de catequinas ocorre em N (99,54 mg/L) em comparação com o néctar de baixa caloria (LCN - 47,57 mg/L), bem como o ácido gálico (N - 61,48 mg/L e LCN - 35,73 mg/L) e ácido clorogênico (N - 51,40 mg/L e LCN - 44,12 mg/L) e ambos apresentaram teores

similares para a cianidina-3,5-diglicosídeo (N - 35,15 mg/L e LCN - 34,86 mg/L) e a delfinidina-3-O-glicosídeo (N - 23,26 mg/L e LCN - 23,09 mg/L). Os resultados dessas quatro bebidas analisadas (WJ1, WJ2, N e LCN), possivelmente se devem às uvas utilizadas ou à mistura de diferentes materiais, mas com características genéticas semelhantes, como observado no perfil obtido, principalmente das antocianinas, confirmando que essas bebidas processadas industrialmente eram de uvas híbridas, as principais uvas produzidas no Brasil destinadas à elaboração do suco.

Os compostos fenólicos (fenólicos individuais e totais) encontrados no suco de uva Isabel, poderiam explicar os resultados obtidos para amostras comerciais, uma vez que este cultivar é a mais produzida no Brasil. Estes dados podem ser utilizados para desenvolver novos cultivares no Brasil, por exemplo, a BRS Cora uma uva com vários compostos benéficos (Natividade et al., 2013). Malvidina-3,5-diglicosídeo, cianidina-3,5-diglicosídeo, delfinidina-3-O-glicosídeo e malvidina-3-O-glicosídeo, são as principais antocianinas encontradas em sucos de uva produzidos no Brasil (Granato, Koot, Schnitzler, & van Ruth, 2015). Em relação aos valores encontrados para as moléculas diglicosídeas, a ocorrência ajuda a explicar que as uvas utilizadas nessas bebidas são americanas ou híbridas (Toaldo et al., 2015; Burns et al., 2002). Também é importante considerar que existem outros fatores que podem contribuir para diferenciar os perfis dos compostos fenólicos encontrados, como por exemplo, o método de processamento, a região, o método de produção da uva e a quantidade ou porcentagem de uva utilizada para elaborar a bebida (Belmiro et al., 2017; Koziet et al., 1993).

3.3.4 Perfil de compostos fenólicos em vinhos

O teor de compostos fenólicos nos vinhos variou entre 411,45 (YW2) e 548,32 mg/L (YW1). Esses resultados refletem os dados encontrados pelo método espectrofotométrico (Tabela 5). Dos vinte compostos analisados, todos foram detectados, com exceção da pelargonidina-3-O-glicosídeo nos vinhos YW1 e YW2, possivelmente à ausência desta antocianina nos vinhos ocorre pela presença da uva Isabel na sua composição (Nixdorf & Hermosín-Gutiérrez, 2010).

Nas quatro amostras, os ácidos fenólicos foram o grupo de compostos mais representativos, equivalendo em torno de 40% do valor total para cada vinho. O áci-

Tabela 4 - Perfil dos compostos fenólicos (mg/L) em suco de uva

Composto	Suco integral Isabel	Suco integral BRS Cora	Néctar	Néctar de baixa caloria	Suco integral 1	Suco integral 2
Antocianinas						
Cianidina-3,5-diglicosídeo	ND	169,64 ± 15,83 ^{a}	35,15 ± 0,17 ^{b}	34,86 ± 0,11 ^{b}	50,84 ± 0,71 ^{b}	48,97 ± 0,35 ^{b}
Delfinidina-3-O-glicosídeo	23,48 ± 0,31 ^{b}	234,76 ± 3,99 ^{a}	23,26 ± 0,12 ^{b}	23,09 ± 0,10 ^{b}	24,26 ± 0,13 ^{b}	24,13 ± 0,06 ^{b}
Cianidina-3-O-glicosídeo	1,64 ± 0,43 ^{b}	23,98 ± 0,95 ^{a}	0,53 ± 0,08 ^{bc}	0,37 ± 0,09 ^{c}	1,27 ± 0,12 ^{bc}	1,00 ± 0,02 ^{bc}
Pelargonidina-3-O-glicosídeo	ND	0,25 ± 0,05 ^{a}	0,21 ± 0,05 ^{a}	0,20 ± 0,05 ^{a}	ND	ND
Malvidina-3,5-diglicosídeo	22,52 ± 0,90 ^{b}	4,57 ± 0,59 ^{c}	1,18 ± 0,20 ^{d}	1,84 ± 0,27 ^{d}	34,50 ± 0,77 ^{a}	34,70 ± 0,46 ^{a}
Peonidina-3-O-glicosídeo	6,83 ± 1,15 ^{a}	0,26 ± 0,03 ^{b}	0,16 ± 0,02 ^{b}	0,31 ± 0,08 ^{b}	0,44 ± 0,02 ^{b}	0,23 ± 0,01 ^{b}
Malvidina-3-O-glicosídeo	19,93 ± 2,31 ^{a}	3,30 ± 0,00 ^{b}	3,43 ± 0,02 ^{b}	3,65 ± 0,04 ^{b}	4,63 ± 0,13 ^{b}	3,76 ± 0,06 ^{b}
Flavonóis						
Rutina	17,53 ± 7,59 ^{c}	35,19 ±2,66 ^{a}	22,83 ± 1,04 ^{bc}	21,07 ± 0,96 ^{bc}	36,85 ± 3,10 ^{a}	27,83 ± 1,66 ^{ab}
Quercetina	1,99 ± 0,07 ^{c}	3,30 ± 0,25 ^{b}	2,40 ± 0,24 ^{c}	2,52 ± 0,03 ^{c}	4,32 ± 0,30 ^{a}	3,85 ± 0,16 ^{ab}
3-O-metil quercetina	0,27 ± 0,08 ^{c}	0,19 ± 0,09 ^{c}	0,77 ± 0,14 ^{c}	0,61 ± 0,16 ^{c}	5,11 ± 0,42 ^{a}	4,10 ± 0,34 ^{b}
Kaempferol	1,83 ± 0,32 ^{c}	0,42 ± 0,04 ^{d}	2,47 ± 0,06 ^{b}	1,87 ± 0,08 ^{c}	0,36 ± 0,03 ^{d}	3,28 ± 0,32 ^{a}
Àcidos fenolicos						
Gálico	34,63 ± 3,37 ^{c}	89,45 ± 4,13 ^{a}	61,48 ± 3,33 ^{b}	35,73 ± 4,18 ^{c}	42,84 ± 12,42 ^{c}	61,94 ± 1,34 ^{b}
Trans-cinâmico	0,40 ± 0,31 ^{bc}	1,13 ± 0,05 ^{a}	0,19 ± 0,06 ^{c}	0,10 ± 0,02 ^{c}	0,35 ± 0,07 ^{bc}	0,63 ± 0,06 ^{b}
Cafeico	6,50 ± 0,12 ^{d}	12,03 ± 0,83 ^{c}	7,15 ± 0,57 ^{d}	4,80 ± 0,20 ^{e}	19,24 ± 0,56 ^{a}	15,65 ± 0,67 ^{b}
Clorogênico	38,11 ± 0,86 ^{f}	54,92 ± 1,07 ^{c}	51,40 ± 1,55 ^{d}	44,12 ± 0,42 ^{e}	94,38 ± 1,27 ^{b}	100,99 ± 0,73 ^{a}
p-cumárico	2,54 ± 0,11 ^{e}	14,11 ± 0,56 ^{b}	8,37 ± 0,77 ^{c}	5,37 ± 0,12 ^{d}	29,16 ± 1,06 ^{a}	29,28 ± 0,91 ^{a}
Trans-ferúlico	3,11 ± 0,02 ^{e}	5,58 ± 0,13 ^{b}	3,03 ± 0,00 ^{e}	3,42 ± 0,00 ^{d}	5,91 ± 0,11^{a}	4,14 ± 0,03 ^{c}
Estilbenos						
Trans-resveratrol	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,01 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{b}	0,05 ± 0,01 ^{b}	0,05 ± 0,01 ^{b}	0,05 ± 0,00 ^{b}
Flavonas						
Luteolina	1,17 ± 0,12 ^{b}	1,15 ± 0,03 ^{b}	1,37 ± 0,06 ^{b}	1,50 ± 0,08 ^{b}	5,15 ± 0,54 ^{a}	5,12 a
Flavan-3-ol						
Catequina	46,96±7,66e	64,77 ± 3,08 d	99,54 ± 2,40 ^{c}	47,57 ± 2,88 ^{e}	124,98 ± 8,92 ^{b}	162,15 ± 5,19 ^{a}
Total antocianinas	74,39	436,77	63,92	64,31	115,94	112,78
Total flavonóis	21,62	30,09	28,47	26,07	46,64	39,05
Total ácidos fenólicos	85,29	177,21	131,62	93,54	191,89	212,63
Estilbenos	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Flavonas	1,17	1,15	1,37	1,50	5,15	5,12
Flavan-3-ol	46,96	64,77	99,54	47,57	124,98	162,15
Total	211,91	719,01	324,92	233,00	484,6	531,74
Polifenóis totais (mg EAG/L)	109,42 ± 13,45 ^{c}	300,83 ± 22,37 ^{a}	201,47 ± 2,17 ^{b}	111,79 ± 13,17 ^{c}	268,85 ± 23,40 ^{a}	277,63 ± 21,17 ^{a}

Os valores representam a média de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha representam resultados estatisticamente diferentes de acordo com o Teste HSD de Tukey, ($p < 0,05$). Não detectado.

Tabela 5 - Perfil de compostos fenólicos (mg/L) em vinhos tintos

Composto	Vinho jovem 1 (YW1)	Vinho jovem 2 (YW2)	Vinho Cabernet Sauvignon (CSW)	Vinho Merlot (MW)
Antocianinas				
Cianidina-3,5-diglicosídeo	36,37 ± 0,01 ^{b}	37,77 ± 0,20 ^{a}	34,87 ± 0,26 ^{c}	34,94 ± 0,12 ^{c}
Delfinidina-3-O-glicosídeo	24,22 ± 0,42 ^{a}	24,63 ± 0,12 ^{a}	24,65 ± 0,03 ^{a}	23,59 ± 0,06 ^{b}
Cianidina-3-O-glicosídeo	0,58 ± 0,06 ^{a}	0,59 ± 0,08 ^{a}	0,22 ± 0,11 ^{b}	0,23 ± 0,02 ^{b}
Pelargonidina-3-O- glicosídeo	ND	ND	0,25 ± 0,13 ^{a}	0,29 ± 0,07 ^{a}
Malvidina-3,5-diglicosídeo	57,73 ± 1,68 ^{a}	44,61 ± 2,04 ^{b}	4,41 ± 0,49 ^{c}	1,94 ± 0,30 ^{c}
Peonidina-3-O-glicosídeo	0,35 ± 0,05 ^{c}	0,69 ± 0,08 ^{b}	1,42 ± 0,23 ^{a}	0,65 ± 0,06 ^{bc}
Malvidina-3-O-glicosídeo	5,12 ± 0,12 ^{c}	7,05 ± 0,08 ^{b}	12,50 ± 0,52 ^{a}	7,00 ± 0,12 ^{b}
Flavonóis				
Rutina	13,40 ± 0,13 ^{b}	11,48 ± 0,30 ^{c}	30,71 ± 0,39 ^{a}	13,54 ± 0,07 ^{b}
Quercetina	3,54 ± 0,15 ^{b}	3,08 ± 0,11 ^{b}	7,41 ± 0,99 ^{a}	8,33 ± 1,35 ^{a}
3-O-metil quercetina	2,13 ± 0,29 ^{a}	1,17 ± 0,14 ^{b}	1,97 ± 0,05 ^{a}	2,05 ± 0,10 ^{a}
Kaempferol	5,07 ± 0,10 ^{a}	1,50 ± 0,24 ^{c}	3,95 ± 0,15 ^{b}	4,14 ± 0,22 ^{b}
Ácidos fenolicos				
Gálico	123,20 ± 3,00 ^{b}	83,46 ± 0,57 ^{c}	144,01 ± 22,31 ^{ab}	167,95 ± 8,70 ^{a}
Trans-cinâmico	0,11 ± 0,01 ^{d}	0,62 ± 0,03 ^{b}	2,68 ± 0,06 ^{a}	0,43 ± 0,01 ^{c}
Cafeico	10,34 ± 0,34 ^{c}	12,39 ± 0,26 ^{b}	6,40 ± 0,22 ^{d}	16,19 ± 0,57 ^{a}
Clorogênico	57,61 ± 061 ^{a}	59,06 ± 1,32 ^{a}	40,92 ± 0,32 ^{d}	42,94 ± 0,37 ^{c}
p-cumárico	11,82 ± 0,20 ^{b}	13,41 ± 1,01 ^{a}	6,33 ± 0,27 ^{a}	11,38 ± 0,29 ^{b}
Trans-ferúlico	5,23 ± 0,06 ^{a}	4,68 ± 0,05 ^{b}	3,79 ± 0,06 ^{c}	3,53 ± 0,06 ^{d}
Estilbenos				
Trans-resveratrol	0,05 ± 0,00 ^{a}	0,05 ± 0,01 ^{a}	0,05 ± 0,01 ^{a}	0,05 ± 0,00 ^{a}
Flavonas				
Luteolina	4,99 ± 0,06 ^{a}	3,87 ± 0,30 ^{ab}	3,43 ± 0,47 ^{ab}	3,16 ± 1,09 ^{b}
Flavan-3-ol				
Catequina	186,53 ± 20,99 ^{a}	101,38 ± 14,26 ^{b}	190,35 ± 13,88 ^{a}	189,74 ± 8,52 ^{a}
Total antocianinas	124,37	115,34	78,31	68,65
Total flavonóis	24,13	17,23	44,04	28,06
Total ácidos fenólicos	208,3	173,63	204,13	242,43
Estilbenos	0,05	0,05	0,05	0,05
Flavonas	4,99	3,87	3,43	3,16
Flavan-3-ol	186,53	101,38	190,35	189,74
Total	548,32	411,45	520,27	532,04
Polifenóis totais (mg EAG/L)	293,24 ± 46,26 ^{b}	235,11 ± 7,41 ^{b}	478,29 ± 24,91 ^{a}	509,14 ± 36,35 ^{a}

Os valores representam a média de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha representam resultados estatisticamente diferentes de acordo com o Teste HSD de Tukey, ($p < 0,05$). Não detectado.

do gálico foi o composto majoritário nestas amostras. Em uvas viníferas, geralmente, o conteúdo desse ácido fenólico é em torno de 20-100 mg/L (Belmiro, Pereira, & Paim, 2017; Dias & Silva, 2013). Neste estudo, observamos teores menores em vinhos de uvas hibridas (YW1 - 123,20 mg/L and YW2 - 83,46 mg/L). Outros ácidos fenólicos como clorogênico, *p*-cumarico, *trans*ferulico e cafeico também mostraram níveis altos nos vinhos elaborados com uvas hibridas e viníferas. Esses compostos também estão presentes em altas concentrações em uvas Merlot, Cabernet Suavignon, Isabel, Bordô e Concord (Burin, Ferreira-Lima, Panceri, & Bordignon-Luiz, 2014; Natividade et al., 2013). O conteúdo de catequina foi elevado nas quatro amostras analisadas, quando comparado com os demais compostos analisados. Por outro lado, esse resultado não foi observado em vinho YW2 (101.38 mg/L), mas foi maior se comparado com outros vinhos brasileiros (22-90 mg/L) (Belmiro et al., 2017). As antocianinas, ocorreram em maiores teores nos vinhos YW1 and YW2. Dentre as antocianinas, malvidina-3,5-diglicosídeo e cianidina-3,5-diglicosídeo, são normalmente encontradas em uvas de origem americanas ou hibridas (Burns et al., 2002).

Estas moléculas diglicosiladas foram as mais representativas e resultaram com valores superiores ($p < 0,05$) em comparação com o CSW e o MW. Os maiores teores de cianidina-3,5-diglicosídeo e delfinidina-3-O-glicosídeo foram obtidos nos vinhos elaborados a partir de *V. vinifera*. A CSW contém maior teor de malvidina-3-O-glicosídeo (12,50 mg/L), em comparação às demais amostras e apresentou valores semelhantes a vinhos brasileiros (15,3-3,3 mg/L) (Dias & Silva, 2013). O *t*-resveratrol foi detectado em todos os vinhos analisados, apresentando uma concentração de 0,05 mg/L em todas as amostras, sendo estes níveis inferiores aos descritos nos vinhos tintos brasileiros (800 µg/L) (Souto et al., 2001).

O perfil dos compostos fenólicos nos vinhos pode ser influenciado por diferentes variáveis previamente conhecidas, como o processo de vinificação, qualidade da uva, condições climáticas, envelhecimento, entre outros, que produzem vinhos com diferentes características e qualidade funcional (Belmiro et al., 2017; Moreno-Arribas & Polo, 2009). Além disso, a análise dos vinhos de uvas hibridas demonstra que ambos (YW1 e YW2) possuem perfis interessantes de compostos fenólicos e com propriedades antioxidantes (Nixdorf & Hermosín-Gutiérrez, 2010).

Assim, estas bebidas significam oportunidades para a produção de vinhos nas regiões onde estas variedades estão bem estabelecidas e onde o cultivo da uva *V. vinifera* é difícil, devido às condições climáticas.

É importante ressaltar que o processo de envelhecimento pode afetar o teor de polifenóis nos vinhos. Em vinhos de uvas viníferas, as diferenças no conteúdo podem ser atribuídas às condições de elaboração e ao tempo de envelhecimento, enquanto nos vinhos jovens (uvas hibridas), encontramos compostos, como as antocianinas 3-glicosídeos, que são pigmentos instáveis e são afetados durante as diferentes etapas do processamento (Moreno-Arribas & Polo, 2009). Esses fatores levam a perdas de compostos antioxidantes, resultando em menores teores de conteúdo de compostos bioativos para o consumidor. Além disso, o perfil dos compostos fenólicos pode ser usado como um marcador de autenticidade da origem dos vinhos. Por exemplo, a presença de antocianinas glicosídeos (de Andrade, do Nascimento, Pereira, Hallwass, & Paim, 2013), antocianinas mono ou diglicosídeos (Burns et al., 2002), bem como os fenóis totais, flavonoides específicos (catequina) e alguns ácidos fenólicos (Sen & Tokatli, 2014), têm sido descritos como compostos característicos de vinhos de uma determinada região, ou a partir de uvas específicos.

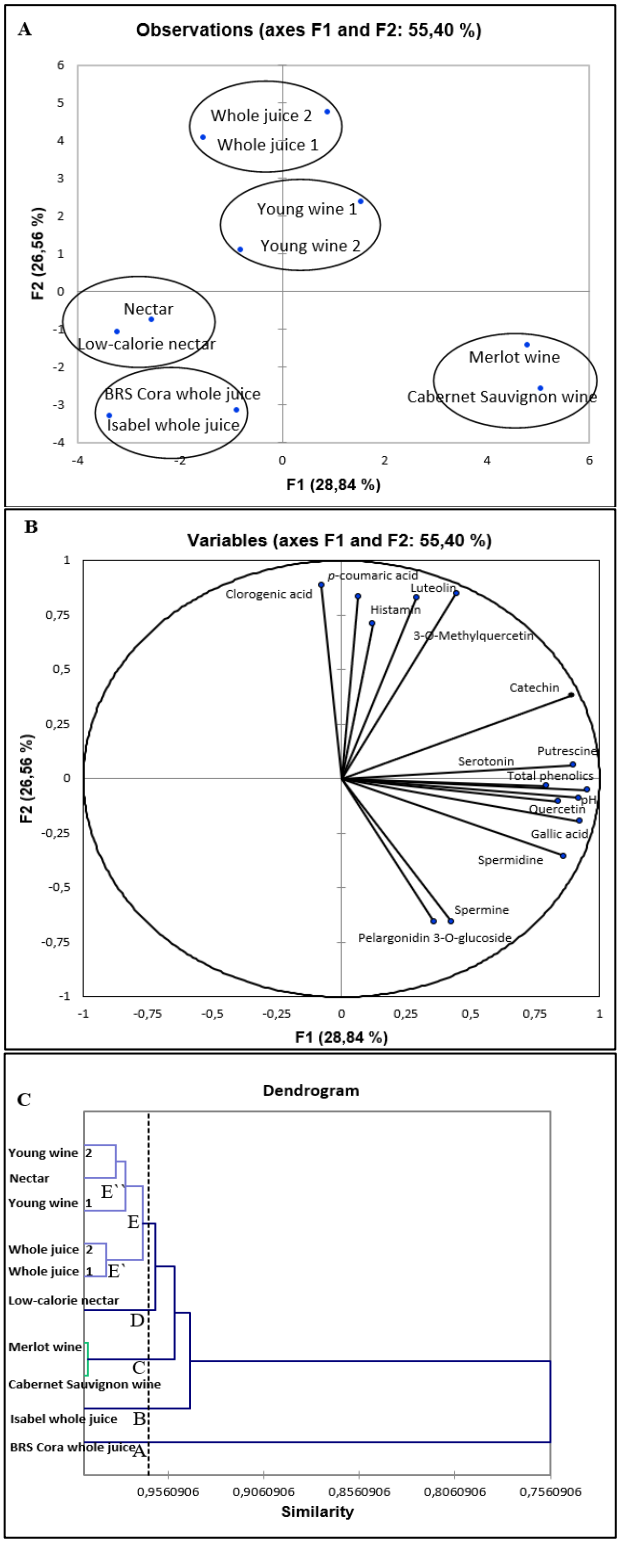
3.3.5 Análise multivariado dos dados

A analises dos componentes principais (PCA) foi desenvolvida com as 10 amostras derivadas de uva e 29 variáveis, considerando apenas aminas biogênicas, compostos fenólicos e pH. Após o escalonamento, dois componentes principais foram identificados (PC1 e PC2), representando 29% e 27% da variância dos dados, respectivamente, contabilizando 55,40 % da variabilidade total (Figura 1A). As variáveis que mostraram forte correlação positiva foram putrescina, espermidina, serotonina, polifenóis totais, quercetina, catequina, ácido gálico e o pH, as quais características dominantes positivas no primeiro componente principal, que explica a maior variabilidade e todas apresentam fator de carga maior que 0.80. O segundo componente principal correlaciona-se positivamente com 3-O-metilquercetina, ácido clorogênico, ácido *p*-cumárico, luteolina e histamina, com fator de carga maior que 0,70 (Figura 1B). O gráfico de pontuação obtido a partir de dados quantitativos de amostras (suco e vinho) mostra uma discriminação de bebidas. De acordo com os

resultados do PCA, houve uma separação ao longo do segundo componente, onde os sucos integrais (WJ1 e WJ2) e vinhos elaborados com uvas hibridas (YW1 e YW2) foram separados das outras amostras. Na parte positiva do primeiro componente, podemos observar a separação dos vinhos elaborados com *Vitis vinfera* (Merlot e Cabernet Sauvignon), enquanto na parte negativa do primeiro componente há a separação dos néctares e dos sucos elaborados em nosso laboratório. A análise de agrupamento (*cluster*) foi baseada em aminas biogênicas, compostos fenólicos e pH. O dendrograma foi construído por meio da análise de agrupamento, a partir da matriz de similaridade (coeficiente de correlação de Pearson), mostrando cinco grupos principais (A-E) com 0,95 de similaridade (Figura 1C). Os cluster A, B e D são formados apenas por sucos de uva (suco integral BRS Cora, suco integral Isabel e néctar de baixa caloria, respectivamente). O cluster C é formado pelos vinhos CSW e MW, ambos elaborados com uvas viníferas e o último cluster (E) concentra o maior número de amostras, formado por dois subgrupos, E' (dois sucos integrais comerciais - WJ1 e WJ2) e E''(YW1, YW2 e N).

Os resultados mostram que houve uma separação entre os grupos formados pelos vinhos de uvas hibridas (qualidade inferior) e Néctar (contém carboidratos de cana-de-açúcar) (E''), significando que a presença de carboidratos de plantas C4, influenciam na composição e, consequentemente, no conteúdo dos bioativos analisados. Em oposição, E', formado por sucos integrais (WJ1 e WJ2), contém apenas açúcares de plantas C3, o que indica que eles foram elaborados apenas com uvas (planta C3). Porém, mesmo sendo elaborado com diferentes tipos de carboidratos, há semelhança entre as amostras, compondo o cluster E, o que pode acontecer devido à presença da uva Isabel (uva hibrida). O suco Isabel também foi elaborado com a mesma uva, mas é separado em outro cluster (B). Este resultado acontece, devido à ausência de outras uvas na composição, enquanto as bebidas que compõem o cluster E contêm uma mistura de uvas Isabel com outras uvas (Tabela 1). O teor de antocianinas, principalmente delfinidina-3-O-glicosídeo, ácidos fenólicos e algumas aminas biogênicas, como espermina e serotonina, contribuem para a separação deste suco em um cluster (A).

Figura 1 - Gráficos da análise de componentes principais (PCA): (A) gráfico de pontuação; (B) lote de carregamento; e dendrograma de análise de agrupamento (C) de aminas biogênicas e compostos fenólicos em bebidas de uva



Os resultados obtidos a partir da correlação de Pearson (dados não mostrados) significam que um maior conteúdo de AB poderia estar relacionado ao maior conteúdo de fenóis. A correlação obtida também demonstra que altos valores de pH estão relacionados ao aumento da atividade de algumas bactérias que sintetizam AB. O pH baixo inibe o metabolismo de alguns microrganismos e, como consequência, não há formação de AB (Landete et al., 2005). Além disso, condições edafoclimáticas da região de cultivo e condições higiênicas da uva antes do processamento podem colaborar com alterações na via sintética de AB e com variações de pH, influenciando os níveis de compostos fenólicos.

CONCLUSÃO

As propriedades funcionais das bebidas derivadas das uvas, alcoólicas e não alcoólicas, foram confirmadas pelos altos níveis de compostos fenólicos e aminas biogênicas. Todas as bebidas avaliadas apresentaram um perfil distinto de compostos fenólicos e aminas biogênicas. Vinhos de *V. vinifera* (CSW e MW), que contêm principalmente carbono de plantas do ciclo fotossintético C3, apresentaram as maiores concentrações de compostos fenólicos totais e aminas biogênicas totais. Serotonina, espermina e putrescina foram as aminas mais representativas, enquanto os teores de histamina, tiramina e cadaverina foram baixos, demonstrando a baixa contaminação, com níveis abaixo do que foi reportado como prejudicial à saúde humana.

Os vinhos de uvas hibridas, com mais de 20% de carbono C4, contêm menores teores de aminas biogênicas totais. A putrescina foi o AB predominante e valores indesejáveis de histamina e cadaverina foram observados, enquanto a tiramina ocorre apenas em YW1. Os vinhos YW1 e YW2, os dois sucos integrais comerciais e o suco elaborado com uvas BRS Cora contêm o maior teor de antocianinas. BRS Cora também contém valores significativos de catequina. No néctar, há o maior percentual de carbono das plantas C4, com baixos teores de AB e antocianinas, apesar de apresentar o teor de SS semelhante ao dos sucos integrais, resultado atribuído à adição de sacarose da cana-de-açúcar. O néctar de baixa caloria contém apenas açúcar de plantas C3, mostrando ausência de adulteração.

Assim, o perfil de antocianinas, os níveis de aminas biogênicas e as análises isotópicas podem ser aplicados como ferramentas para detectar adulteração, qualidade de produção e autenticidade de bebidas derivadas de uva.

Conflitos de interesse

Os autores declararam não haver conflitos de interesse.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), concessão 2016/22665-2 e do Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), concessão 305177/2015-0.

REFERÊNCIAS

Asci, H., Ozmen, O., Ellidag, H. Y., Aydin, B., Bas, E., & Yilmaz, N. (2017). The impact of gallic acid on the methotrexate-induced kidney damage in rats. *Journal of Food and Drug Analysis*, 1–8.

Belmiro, T. M. C., Pereira, C. F., & Paim, A. P. S. (2017). Red wines from South America: Content of phenolic compounds and chemometric distinction by origin. *Microchemical Journal*, *133*, 114–120.

Bovercid, S., Iquierdopulido, M., Marinefont, A., & Vidalcarou, M. (2006). Biogenic mono-, di- and polyamine contents in Spanish wines and influence of a limited irrigation. *Food Chemistry*, *96*(1), 43–47.

Brasil. (2016). Ministério de Agricultura e Abastecimento. Portaria n°43, *30*, 1–21. Complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e derivados da uva e do vinho e definem a classificação das variedades de uvas. Diário Oficial da União.

Busto, O., Guasch, J., & Borrull, F. (1996). Biogenic amines in wine : a review of analytical methods. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin,* 30(2), 85–101.

Burin, V. M., Falcão, L. D., Gonzaga, L. V., Fett, R., Rosier, J. P., & Bordignon-Luiz, M. T. (2010). Colour, phenolic content and antioxidant activity of grape juice. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, *30*(4), 1027–1032.

Burin, V. M., Ferreira-Lima, N. E., Panceri, C. P., & Bordignon-Luiz, M. T. (2014). Bioactive compounds and antioxidant activity of Vitis vinifera and Vitis labrusca grapes: Evaluation of different extraction methods. *Microchemical Journal*, *114*, 155–163.

Burns, J., Mullen, W., Landrault, N., Teissedre, P. L., Lean, M. E. J., & Crozier, A. (2002). Variations in the profile and content of anthocyanins in wines made from Cabernet Sauvignon and hybrid grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(14), 4096–4102.

Cecchini, F., & Morassut, M. (2010). Effect of grape storage time on biogenic amines content in must. *Food Chemistry*, *123*(2), 263–268.

Dadáková, E., Křížek, M., & Pelikánová, T. (2009). Determination of biogenic amines in foods using ultra-performance liquid chromatography (UPLC). *Food Chemistry*, *116*(1), 365–370.

de Andrade, R. H. S., Do Nascimento, L. S., Pereira, G. E., Hallwass, F., & Paim, A. P. S. (2013). Anthocyanic composition of Brazilian red wines and use of HPLC-UV-Vis associated to chemometrics to distinguish wines from different regions. *Microchemical Journal*, *110*, 256–262.

de la Torre, R., Covas, M. I., Pujadas, M. A., Fitó, M., & Farré, M. (2006). Is dopamine behind the health benefits of red wine? *European Journal of Nutrition*, *45*(5), 307–310.

Dias, F. D. S., & Silva, M. F. (2013). Determination of quercetin , gallic acid , resveratrol , catechin and malvidin in brazilian wines elaborated in the Vale do São Francisco using liquid – liquid extraction assisted by ultrasound and GC-MS, 963–968.

Flores, H. E., & Galston, A. W. (1982). Analysis of polyamines in higher plants by high performance liquid chromatography. *Plant Physiology*, *69*(3), 701–6.

Granato, D., Koot, A., Schnitzler, E., & van Ruth, S. M. (2015). Authentication of geographical origin and crop system of grape juices by phenolic compounds and antioxidant activity using chemometrics. *Journal of Food Science*, *80*(3), C584–C593.

IOV - International organisation of vine and wine. (2011). *Compendium of international Methods of Wine and must Analysis*. *International Organisation of vine and wine*. Volume I : 979-10-91799-65-2.

Jemai, H., Feki, a. E. L., & Sayadi, S. (2009). Antidiabetic and antioxidant effects of hydroxytyrosol and oleuropein from olive leaves in alloxan-diabetic rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(19), 8798–8804.

Koziet, J., Rossmann, A., Martin, G. J., & Ashurts, P. R. (1993). Determination of carbon-13 content of sugars of fruit and vegetable juices. A European inter-laboratory comparison. *Analytica Chimica Acta*, *271*(1), 31–38.

Landete, J. M., Ferrer, S., Polo, L., & Pardo, I. (2005). Biogenic amines in wines from three Spanish regions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53*(4), 1119–1124.

Lima, G. P. P., Da Rocha, S. A., Takaki, M., Ramos, P. R. R., & Ono, E. O. (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), 1838–1843.

Linares, D. M., del Rio, B., Redruello, B., Ladero, V., Martin, M. C., Fernandez, M., … Alvarez, M. A. (2016). Comparative analysis of the in vitro cytotoxicity of the dietary biogenic amines tyramine and histamine. *Food Chemistry*, *197*, 658–663.

Minussi, R. C., Rossi, M., Bologna, L., Cordi, L., Rotilio, D., Pastore, G. M., & Durán, N. (2003). Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. *Food Chemistry*, *82*(3), 409–416.

Moreno-Arribas, M. V., & Polo, M. C. (2009). *Wine chemistry and biochemistry*. *Wine Chemistry and Biochemistry*. (pp. 1–728). New York: Springer Science + Business Media LLC.

Natividade, M. M. P., Corrêa, L. C., Souza, S. V. C. de, Pereira, G. E., & Lima, L. C.

de O. (2013). Simultaneous analysis of 25 phenolic compounds in grape juice for HPLC: Method validation and characterization of São Francisco Valley samples. *Microchemical Journal*, *110*, 665–674.

Nixdorf, S. L., & Hermosín-Gutiérrez, I. (2010). Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. *Analytica Chimica Acta*, *659*(1–2), 208–215.

Preti, R., Bernacchia, R., & Vinci, G. (2016). Chemometric evaluation of biogenic amines in commercial fruit juices. *European Food Research and Technology*. https://doi.org/10.1007/s00217-016-2701-5

Preti, R., Vieri, S., & Vinci, G. (2016). Biogenic amine profiles and antioxidant properties of Italian red wines from different price categories. *Journal of Food Composition and Analysis*, *46*, 7–14.

Rodriguez-Naranjo, M. I., Ordóñez, J. L., Callejón, R. M., Cantos-Villar, E., & Garcia-Parrilla, M. C. (2013). Melatonin is formed during winemaking at safe levels of biogenic amines. *Food and Chemical Toxicology*, *57*, 140–146.

Sen, I., & Tokatli, F. (2014). Authenticity of wines made with economically important grape varieties grown in Anatolia by their phenolic profiles. *Food Control*, *46*, 446–454.

Shukitt-Hale, B., Carey, A., Simon, L., Mark, D. A., & Joseph, J. A. (2006). Effects of Concord grape juice on cognitive and motor deficits in aging. *Nutrition*, *22*(3), 295–302.

Souto, A. A., Carneiro, M. C., Seferin, M., Senna, M. J. H., Conz, A., & Gobbi, K. (2001). Determination of trans -resveratrol concentrations in brazilian red wines by HPLC. *Journal of Food Composition and Analysis*, *14*(4), 441–445.

Souza, S. C., Theodoro, K. H., Souza, É. R., Da Motta, S., & Glória, M. B. A. (2005). Bioactive amines in brazilian wines: types, levels and correlation with physico-chemical parameters. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, *48*(1), 53–62.

ten Brink, B., Damink, C., Joosten, H. M. L. J., & Huis in ’t Veld, J. H. J. (1990). Occurrence and formation of biologically active amines in foods. *International Journal of Food Microbiology*, *11*(1), 73–84.

Toaldo, I. M., Cruz, F. A., Alves, T. D. L., de Gois, J. S., Borges, D. L. G., Cunha, H. P., … Bordignon-Luiz, M. T. (2015). Bioactive potential of Vitis labrusca L. grape juices from the Southern Region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects. *Food Chemistry*, *173*, 527–535.

Tofalo, R., Perpetuini, G., Schirone, M., & Suzzi, G. (2016). *Biogenic Amines: Toxicology and Health Effect*. *Encyclopedia of Food and Health* (1st ed.). Elsevier Ltd.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Visando novas alternativas tecnológicas na vitivinicultura através do melhoramento genético é possível desenvolver novos materiais adaptáveis às diferentes condições edafoclimáticas, com capacidade de resistência a problemas fitossanitários e desta maneira contribuir para a ampliação do cultivo desses recursos genéticos da videira no Brasil. Além de focalizar nas atividades produtivas e de adaptabilidade desses materiais, é necessário, identificar, quantificar e aprofundar nos parâmetros de qualidade que o consumidor dos produtos processados espera encontrar nesse tipo de alimento.

Vinhos tintos e sucos de uva são apetecíveis em grande porcentagem pelas altas concentrações dos compostos fenólicos e a sua comprovada atividade antioxidante, característica que distingue estes alimentos dos demais. No caso do perfil de substâncias voláteis fornecem o aroma característico destas bebidas que influenciam diretamente na aceitabilidade pelo consumidor. De igual forma as aminas biogênicas, que dependendo do tipo e concentração pode significar um benefício ou um problema para o consumidor. Portanto, esses grupos de compostos são frequentemente usados como indicadores químicos de qualidade que servem para orientar às pesquisas dependendo dos interesses.

Os resultados deste trabalho sugerem um bom posicionamento de materiais híbridos de videiras desenvolvidos no Brasil, de igual forma os materiais introduzidos, adaptados com bom sucesso. Os perfis interessantes de compostos fenólicos, atividade antioxidante, cor e aminas biogênicas e de substâncias voláteis indicam o grande potencial destas uvas para uso na elaboração de bebidas, seja individualmente ou por meio de cortes com mais de uma uva. O atual trabalho possibilitou resultados similares ou melhores em compostos quando comparado aos cultivares clássicos usados na elaboração de produtos de uva, permitindo indicar estes alimentos como boas fontes de moléculas bioativas, de maneira a garantir produtos de ótima qualidade com maior abrangência e preferência pelos produtos nacionais.

REFERÊNCIAS

BETTUZZI, S. et al. Coordinate changes of polyamine metabolism regulatory proteins during the cell cycle of normal human dermal fibroblasts. **FEBS Letters**, v. 446, n. 1, p. 18-22, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0014-5793(99)00182-9>. Acesso em: 30 mar. 2018.

BORGES, R. et al. Avaliação sensorial de suco de uva cv. Isabel em cortes com diferentes cultivares. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. spe1, p. 584-591, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-29452011000500080>. Acesso em: 10 fev. 2018.

BOVERCID, S. et al. Biogenic mono-, di- and polyamine contents in Spanish wines and influence of a limited irrigation. **Food Chemistry**, v. 96, n. 1, p. 43-47, maio 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.054>. Acesso em: 30 mar. 2018.

BURIN, V. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of Vitis vinifera and Vitis labrusca grapes: Evaluation of different extraction methods. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 155-163, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.12.014>. Acesso em: 30 mar. 2018.

BUSTO, O., GUASCH, J., & BORRULL, F. (1996). Biogenic amines in wine : a review of analytical methods. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, 30(2), 85-101. Disponível em: <https://doi.org/10.20870/oeno-one.1996.30.2.1106>. Acesso em: 30 mar. 2018.

CAMARGO, U. A, GARCIA MAIA, J. D., & RITSCHEL, P. (2010). Novas cultivares brasileiras de uva. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, RS. 64 p. ISBN 978-85-89921-09-1.

CASASSA, L. F.; BOLCATO, E. A.; SARI, S. E. Chemical, chromatic, and sensory attributes of 6 red wines produced with prefermentative cold soak. **Food Chemistry**, v. 174, p. 110-118, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.146>. Acesso em: 30 mar. 2018.

CECCHINI, F.; MORASSUT, M. Effect of grape storage time on biogenic amines content in must. **Food Chemistry**, v. 123, n. 2, p. 263-268, nov. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.026>. Acesso em: 30 mar. 2018.

CHEN, A. Y.; CHEN, Y. C. A review of the dietary flavonoid, kaempferol on human health and cancer chemoprevention. **Food Chemistry**, v. 138, n. 4, p. 2099-2107, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.139>. Acesso em: 30 mar. 2018.

CLIFF, M. A.; KING, M. C.; SCHLOSSER, J. Anthocyanin, phenolic composition, colour measurement and sensory analysis of BC commercial red wines. **Food Research International**, v. 40, n. 1, p. 92–100, jan. 2007. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.08.002>. Acesso em: 30 mar. 2018.

COOLS, R. Role of dopamine in the motivational and cognitive control of behavior. **The Neuroscientist : a review journal bringing neurobiology, neurology and psychiatry**, v. 14, n. 4, p. 381–395, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/1073858408317009>. Acesso em: 30 mar. 2018.

CORREDOR, Z. et al. Unfermented grape juice reduce genomic damage on patients undergoing hemodialysis. **Food and Chemical Toxicology**, v. 92, p. 1-7, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2016.03.016>. Acesso em: 30 mar. 2018.

CUNHA, S. C.; FARIA, M. A.; FERNANDES, J. O. Gas chromatography-mass spectrometry assessment of amines in port wine and grape juice after fast chloroformate extraction/derivatization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 16, p. 8742-8753, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf201379x>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DAUCHET, L.; AMOUYEL, P.; DALLONGEVILLE, J. Fruits, vegetables and coronary heart disease. **Nature Reviews Cardiology**, v. 6, n. 9, p. 599-608, 4 set. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nrcardio.2009.131>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DAVIDSON, N. et al. Clinical aspects of cell death in breast cancer: The polyamine pathway as a new target for treatment. **Endocrine-Related Cancer**, v. 6, n. 1, p. 69-73, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1677/erc.0.0060069>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DE LA TORRE, R. et al. Is dopamine behind the health benefits of red wine? **European Journal of Nutrition**, v. 45, n. 5, p. 307-310, 3 ago. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00394-006-0596-9>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DE MELLO, L. M. R. Vitivinicultura brasileira: panorama 2015. **Comunicado Técnico 191**, Bento Gonçalves, RS, n. 1808–6802, p. 1-5, dezembro, 2016a. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1060511>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DE MELLO, L. M. R. O Brasil no Contexto do Mercado Vitivinícola Mundial: panorama 2015. **Comunicado Técnico 192**, Bento Gonçalves, RS, n. 1808-6802, p. 1–5, dezembro, 2016b. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1060516>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DE MELLO, L. M. R. Vitivinicultura brasileira: panorama 2016. **Comunicado Técnico 199**, Bento Gonçalves, RS, n. 1808–6802, p. 1-7, outubro, 2017. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1086551>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DE MELLO, L. M. R.; MACHADO, C. A. **Banco de dados de uva, vinho e**

derivados, 2018. Disponível em: <http://vitibrasil.cnpuv.embrapa.br/index.php?opcao=opt_01&interno=1>. Acesso em: 14 fev. 2018.

DECENDIT, A. et al. Malvidin-3-O-β glucoside, major grape anthocyanin, inhibits human macrophage-derived inflammatory mediators and decreases clinical scores in arthritic rats. **Biochemical Pharmacology**, v. 86, n. 10, p. 1461-1467, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2013.06.010>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DEL PRETE, V. et al. Occurrence of biogenic amines in wine: The role of grapes. **Food Chemistry**, v. 112, n. 2, p. 474-481, jan. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.05.102>. Acesso em: 30 mar. 2018.

DOOLEY, L. M. et al. Compositional and sensory impacts from blending red wine varietals. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 63, n. 2, p. 241-250, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5344/ajev.2012.11086>. Acesso em: 30 mar. 2018.

ELIASSEN, K. Dietary polyamines. **Food Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 273-280, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00405-8>. Acesso em: 30 mar. 2018.

FERNANDES, I. et al. Bioavailability of anthocyanins and derivatives. **Journal of Functional Foods**, v. 7, n. 1, p. 54-66, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2013.05.010>. Acesso em: 30 mar. 2018.

FERNÁNDEZ-MAR, M. et al. Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review. **Food Chemistry**, v. 130, n. 4, p. 797-813, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.08.023>. Acesso em: 30 mar. 2018.

FERRARI, D. et al. Cyanidin-3-O-glucoside inhibits NF-kB signalling in intestinal epithelial cells exposed to TNF-kB and exerts protective effects via Nrf2 pathway activation. **Toxicology Letters**, v. 264, p. 51-58, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2016.10.014>. Acesso em: 30 mar. 2018.

FIGUEIRA, R. et al. Método de análise isotópica (δ13C) e quantificação da percentagem de fonte C3 em sucos de uva comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 13, n. 2, p. 147-155, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.4260/BJFT2010130200020>. Acesso em: 30 mar. 2018.

GARRIDO, J.; BORGES, F. Wine and grape polyphenols - A chemical perspective. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 1844-1858, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.08.002>. Acesso em: 30 mar. 2018.

GONZÁLEZ MARCO, A.; ANCÍN AZPILICUETA, C. Amine concentrations in wine stored in bottles at different temperatures. **Food Chemistry**, v. 99, n. 4, p. 680-685,

jan. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.08.043>. Acesso em: 30 mar. 2018.

GRUJIC-MILANOVIC J. et al. The red wine polyphenol, resveratrol improves hemodynamics, oxidative defence and aortal structure in essential and malignant hypertension. **Journal of Functional Foods**, v. 34, p. 266-276, 2017. <Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.04.035>. Acesso em: 30 mar. 2018.

HAJOS, G. et al. Changes in biogenic amine content of Tokai grapes, wines, and aszu-wines. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 7, p. 1142-1144, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb10254.x>. Acesso em: 30 mar. 2018.

HENRÍQUEZ-AEDO, K. et al. Identification of biogenic amines-producing lactic acid bacteria isolated from spontaneous malolactic fermentation of chilean red wines. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 183-189, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.003>. Acesso em: 30 mar. 2018.

IACOPINI, P. et al. Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content, in vitro antioxidant activity and interactions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, n. 8, p. 589-598, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.03.011>. Acesso em: 30 mar. 2018.

KALAČ, P. Health effects and occurrence of dietary polyamines: A review for the period 2005–mid 2013. **Food Chemistry**, v. 161, p. 27-39, out. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.102>. Acesso em: 30 mar. 2018.

KIMOKOTI, R. W.; MILLEN, B. E. Nutrition for the Prevention of Chronic Diseases. **Medical Clinics of North America**, v. 100, n. 6, p. 1185-1198, nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcna.2016.06.003>. Acesso em: 30 mar. 2018.

KING, E. et al. Regional sensory and chemical characteristics of malbec wines from mendoza and california. **Food Chemistry**, v. 143, p. 256-267, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.085>. Acesso em: 30 mar. 2018.

KONAKOVSKY, V. et al. Levels of histamine and other biogenic amines in high-quality red wines. **Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment**, v. 28, n. 4, p. 408–416, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19440049.2010.551421>. Acesso em: 30 mar. 2018.

LAGO-VANZELA, E. et al. Chromatic characteristics and color-related phenolic composition of Brazilian young red wines made from the hybrid grape cultivar BRS Violeta (“BRS Rúbea”×“IAC 1398-21”). **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 33–43, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.008>. Acesso em: 30 mar. 2018.

LEONG, S. Y.; BURRITT, D. J.; OEY, I. Evaluation of the anthocyanin release and health-promoting properties of Pinot Noir grape juices after pulsed electric fields. **Food Chemistry**, v. 196, p. 833–841, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.025>. Acesso em: 30 mar. 2018.

LIMA, M. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced in industrial scale by different processes of maceration. **Food Chemistry**, v. 188, p. 384-392, dez. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.014>. Acesso em: 30 mar. 2018.

MAINTZ, L.; NOVAK, N. Histamine and histamine intolerance. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 85, n. 5, p. 1185-1196, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/ajcn/85.5.1185>. Acesso em: 30 mar. 2018.

MCRAE, J. et al. Sensory Properties of Wine Tannin Fractions: Implications for In-Mouth Sensory Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 3, p. 719-727, 23 jan. 2013. Disponível em:<https://doi.org/10.1021/jf304239n>. Acesso em: 30 mar. 2018.

MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. Wine Chemistry and Biochemistry. **New York: Springer Science + Business Media LLC**, 728 p. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74118-5>. Acesso em: 30 mar. 2018.

MOTA, R. et al. Caracterização físico-química e aminas bioativas em vinhos da cv. Syrah I: efeito do ciclo de produção. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 380-385, jun. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612009000200023>. Acesso em: 30 mar. 2018.

NATIVIDADE, M. et al. Simultaneous analysis of 25 phenolic compounds in grape juice for HPLC: Method validation and characterization of São Francisco Valley samples. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 665-674, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.08.010>

NIXDORF, S. L.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, n. 1–2, p. 208-215. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.11.058>. Acesso em: 30 mar. 2018.

OIV (International organisation of vine and wine). Compendium of international Methods of Wine and must Analysis. **International Organisation of vine and** wine. Volume I : 979-10-91799-65-2. 2011. Disponível em: <http://www.oiv.int/public/medias/2624/compendium-2016-en-vol1.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2018.

ORTEGA-HERAS, M. et al. Study of the effect of vintage, maturity degree, and irrigation on the amino acid and biogenic amine content of a white wine from the Verdejo variety. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 10, p. 2073-2082, ago. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.6526>. Acesso em: 30 mar. 2018.

PANDEY, S. et al. Role of polyamines and ethylene as modulators of plant senescence. **Journal of Biosciences**, v. 25, n. 3, p. 291-299, 2000. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/BF02703938>. Acesso em: 30 mar. 2018.

PARPINELLO, G. et al. Chemical and sensory characterisation of Sangiovese red wines: Comparison between biodynamic and organic management. **Food Chemistry**, v. 167, p. 145-152, 15 jan. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.093>. Acesso em: 30 mar. 2018.

PINEAU, B. et al. Examples of perceptive interactions involved in specific “Red-” and “Black-berry” aromas in red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 3702-3708, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf803325v>. Acesso em: 30 mar. 2018.

PRETI, R.; VIERI, S.; VINCI, G. Biogenic amine profiles and antioxidant properties of Italian red wines from different price categories. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 46, p. 7-14, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.09.014>. Acesso em: 30 mar. 2018.

PROTAS, J. F. da S.; CAMARGO, U. A.; MELO, L. M. R. de. A vitivinicultura brasileira: realidade e perspectivas. 2002. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/539461/a-viticultura-brasileira-realidade-e-perspectivas>. Acesso em: 30 mar. 2018.

RAPP, A. Volatile flavour of wine: correlation between instrumental analysis and sensory perception. **Die Nahrung**, v. 42, n. 6, p. 351-363, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3803(199812)42:06<351::aid-food351>3.0.co;2-2>. Acesso em: 30 mar. 2018.

RENAUD, S.; DE LORGERIL, M. Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease. **The Lancet**, v. 339, n. 8808, p. 1523-1526, jun. 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0140-6736(92)91277-F>. Acesso em: 30 mar. 2018.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. Handbook of Enology, The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments: **Second Edition,** (Vol. 2), 441 p. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0470010398>. Acesso em: 30 mar. 2018.

RODRIGUEZ-NARANJO, M. et al. Melatonin is formed during winemaking at safe levels of biogenic amines. **Food and Chemical Toxicology**, v. 57, p. 140-146, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.03.014>. Acesso em: 30 mar. 2018.

ROSSMANN, A. Determination of Stable Isotope Ratios in Food Analysis. **Food Reviews International**, v. 17, n. 3, p. 347-381, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/FRI-100104704>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SAUTTER, C. et al. Determinação de resveratrol em sucos de uva no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 437-442, set. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612005000300008>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SCHLACHTERMAN, A. et al. Combined Resveratrol, Quercetin, and Catechin

Treatment Reduces Breast Tumor Growth in a Nude Mouse Model. **Translational Oncology**, v. 1, n. 1, p. 19-27, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1593/tlo.07100>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SCHUEUERMANN, C. et al. GC-MS Metabolite Profiling of Extreme Southern Pinot noir Wines: Effects of Vintage, Barrel Maturation, and Fermentation Dominate over Vineyard Site and Clone Selection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 11, p. 2342-2351, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05861>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SLEGERS, A. et al. Volatile compounds from grape skin, juice and wine from five interspecific hybrid grape cultivars grown in Québec (Canada) for wine production. **Molecules**, v. 20, n. 6, p. 10980-11016, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules200610980>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SOUTO, A. et al. Determination of trans -Resveratrol Concentrations in Brazilian Red Wines by HPLC. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, n. 4, p. 441-445, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jfca.2000.0970>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SOUZA, S. et al. Bioactive amines in Brazilian wines: Types, levels and correlation with physico-chemical parameters. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. 1, p. 53-62, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-89132005000100009>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SUN, Q. et al. Comparison of odor-active compounds in grapes and wines from vitis vinifera and non-foxy American grape species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 19, p. 10657-10664, 2011. Disponível em: 10657-10664. <https://doi.org/10.1021/jf2026204>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SWIEGERS, J. et al. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 11, n. 2, p. 139-173, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2005.tb00285.x>. Acesso em: 30 mar. 2018.

TEN BRINK, B. et al. Occurrence and formation of biologically active amines in foods. **International Journal of Food Microbiology**, v. 11, n. 1, p. 73-84, ago. 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0168-1605(90)90040-C>. Acesso em: 30 mar. 2018.

TIL, H. et al. Acute and subacute toxicity of tyramine, spermidine, spermine, putrescine and cadaverine in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 35, n. 3-4, p. 337–348, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)00121-X>. Acesso em: 30 mar. 2018.

TOALDO, I. et al. Bioactive potential of Vitis labrusca L. grape juices from the Southern Region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects. **Food Chemistry**, v. 173, p. 527-535, abr. 2015.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.171>. Acesso em: 30 mar. 2018.

VIŞAN, L.; DOBRINOIU, R.; DĂNĂILĂ-GUIDEA, S. The Agrobiological Study, Technological and Olfactometry of Some Vine Varieties with Biological Resistance in Southern Romania. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 6, p. 623-630, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.08.105>. Acesso em: 30 mar. 2018.

VOIGT, J. P.; FINK, H. Serotonin controlling feeding and satiety. **Behavioural Brain Research**, v. 277, p. 14-31, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bbr.2014.08.065>. Acesso em: 30 mar. 2018.

WANG, J.; GAMBETTA, J. M.; JEFFERY, D. W. Comprehensive Study of Volatile Compounds in Two Australian Rosé Wines: Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) of Extracts Prepared Using Solvent-Assisted Flavor Evaporation (SAFE) or Headspace Solid-Phase Extraction (HS-SPE). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 19, p. 3838–3848, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01030>. Acesso em: 30 mar. 2018.

ZANG, L. et al. Effect of antioxidant protection by p-coumaric acid on low-density lipoprotein cholesterol oxidation. **American Journal of Physiology-Cell Physiology**, v. 279, n. 4, p. C954-C960, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1152/ajpcell.2000.279.4.C954>. Acesso em: 30 mar. 2018.