



**Guida Maria da Silva Tralhão**

Licenciatura em Engenharia Alimentar – ramo Qualidade Alimentar

Bacharel em Engenharia Agro-Alimentar – ramo Vinhos

**Propriedades antioxidantes e compostos  
bioactivos em vinhos portugueses  
monocasta**

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em  
Qualidade Alimentar

Orientador: Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves  
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente:

Arguente(s):

Vogais:



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro de 2015**



# **Propriedades antioxidantes e componentes bioactivos de vinhos portugueses monocasta**

*Copyright*, Guida Maria da Silva Tralhão, FCT/UNL e UNL

O conteúdo da presente dissertação é da responsabilidade do autor.

Não é permitido reproduzir, todo ou em parte, o conteúdo desta dissertação, sem a autorização prévia do autor por escrito.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

O autor,

Guida Maria da Silva Tralhão



“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)



## AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho, foi imprescindível a ajuda e colaboração de todos os que me acompanharam durante a realização deste trabalho, a quem devo um sincero e profundo agradecimento.

À Professora Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves, orientadora desta tese, pelo seu apoio, entusiasmo, dedicação e ensinamentos. A sua orientação, amizade e boa disposição foram cruciais para que este projecto chegasse até aqui.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Coordenadora do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa (DCTB), pelo apoio e incentivo sempre presentes.

À Comissão de Acompanhamento deste projecto, nas pessoas, da Doutora Maria João Cabrita da Universidade de Évora, ao Engenheiro José Rodrigues, da Escola superior Agrária de Santarém e Engenheiro Pedro Ribeiro Corrêa pelas sugestões aquando a discussão do Projecto de Tese.

Às Comissões Vitivinícolas Regionais do Alentejo, Algarve, Península de Setúbal, Tejo, Lisboa, Dão, Vinhos Verdes e Trás-os-Montes e Alto Douro, e a todos os produtores particulares, por terem acreditado neste projecto e cedido as amostras de vinhos. Só assim este trabalho pode contribuir para a vitivinicultura em Portugal.

Gostaria de expressar o meu apreço pela amizade, carinho, ajuda e apoio demonstrados, no decorrer deste projecto.

À minha colega, amiga e sócia Ana Varela, que foi uma peça chave no decorrer destes 5 anos. A ajuda com a parte prática do trabalho, o incentivo e carinho nas horas menos boas, foi crucial para o término deste projecto. Sem ti, tudo seria mais difícil!

Ao Vasco, pela paciência interminável, apoio interminável, disponibilidade interminável e principalmente, por ter acreditado neste projecto e fazer dele o “nosso projecto”.

À minha filha Madalena, apenas quero dizer ...”faz o teu caminho do tamanho dos teus sonhos”.

À minha família, pai e irmã, pelo apoio e ajuda sempre disponibilizada.





## RESUMO

Tem sido atribuída ao vinho a designação de alimento antioxidante, devido ao seu alto teor em compostos polifenólicos, pelo que o seu consumo moderado pode apresentar efeitos benéficos para a saúde do consumidor.

Neste trabalho foram estudados 228 vinhos portugueses monocastas (190 tintos, 30 brancos e 8 rosés), produzidos em 8 regiões do país, (Alentejo, Algarve, Península de Setúbal, Lisboa, Tejo, Verdes, Dão e Trás-os-Montes e Alto Douro) a partir de 12 castas tintas (Alfrocheiro, Alicante Bouschet, Aragonez-Tinta Roriz, Cabernet Sauvignon, Castelão, Merlot, Petit Verdot, Syrah, Tinta Miúda, Touriga Nacional, Trincadeira e Vinhão) e 6 castas brancas (Antão Vaz, Arinto, Chardonnay, Fernão Pires, Malvasia Fina e Verdelho).

Estes vinhos foram avaliados quanto à sua composição fenólica por HPLC-DAD, propriedades antioxidantes (reação de Folin-Ciocalteu, poder de redução férrica, FRAP e capacidade de sequestração do radical DPPH) e foram caracterizados por UV-VIS.

Observaram-se correlações fortes entre as actividades antioxidantes dos vinhos e as suas características cromáticas, nomeadamente as suas absorvâncias a 420, 520 e 620 nm, mas também com as absorvâncias a 280 nm, 320 nm ou 360 nm que correspondem a compostos fenólicos não corados.

As castas Alicante Bouschet e Petit Verdot destacaram-se quanto às suas propriedades antioxidantes enquanto as regiões da Península de Setúbal e do Dão revelaram ter características que favorecem a actividade antioxidante dos vinhos nelas produzidos, por comparação com vinhos das mesmas castas produzidos noutras regiões.

A análise de HPLC permitiu detectar 52 compostos fenólicos (17 ácidos hidroxibenzoicos ou derivados, 8 flavanóis ou procianidinas, 12 ácidos hidroxicinâmicos e 7 flavonóis) presentes na maior parte dos vinhos tintos analisados.

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam a complexidade de factores que determinam as propriedades biológicas e composição fenólica dos vinhos tintos, rosés ou brancos, e que incluem casta, parâmetros de afo-climáticos e características do processo de vinificação.

**Palavras-chave:** vinhos monovarietais, actividade antioxidante, compostos fenólicos, propriedades cromáticas.



## ABSTRACT

The designation of antioxidant food has been attributed to wine due to its high content of polyphenolic compounds that explains why moderate wine consumption may have beneficial effects on the consumer health.

In this work were studied 228 monovarietal Portuguese wines (190 red, 30 white and 8 rosés), produced in 8 regions (Alentejo, Algarve, Setúbal Peninsula, Lisbon, Tagus, Green, Dan and Trás-os-Montes and Alto Douro) from 12 grape varieties (Alfrocheiro, Alicante Bouschet, Aragonez-Tinta Roriz, Cabernet Sauvignon, Castelão, Merlot, Petit Verdot, Syrah, Tiny Ink, Touriga Nacional, Trincadeira and Vinhão) and 6 white varieties (Antão Vaz, Arinto, Chardonnay, Fernão Pires, Malvasia Fina and Verdelho).

The wines were evaluated for their phenolic content by HPLC-DAD, antioxidant properties (Folin-Ciocalteu reaction, ferric power reduction FRAP and sequestration capacity of DPPH) and were characterized by UV-VIS.

Strong correlations were observed between antioxidant activity of wines and their chromatic properties, in particular their absorbances at 420, 520 and 620 nm, but also with the absorbances at 280 nm, 320 nm or 360 nm which correspond to non-colored phenolics.

Alicante Bouschet and Petit Verdot varieties stood out as to their antioxidant properties, while the regions of the Setúbal Peninsula and Dan were found to have characteristics that favor the antioxidant activity of the wine in them produced, compared to wines from the same grape varieties produced in other regions.

HPLC analysis allowed the detection of 52 phenolic compounds (17 hydroxybenzoic acids or derivatives thereof, 8 flavanols and procyanidins, 12 hydroxycinnamic acids and 7 flavonols) present in most red wines analyzed.

The results of this study highlight the complexity of factors that determine the biological properties and phenolic composition of red, rosé or white wines, including grape variety, soil and climatic parameters and characteristics of the winemaking process.

**Keywords:** monovarietal wines, antioxidant activity, phenolic compounds, chromatic properties



## ÍNDICE GERAL

COPYRIGHT.....	III
AGRADECIMENTOS.....	VII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	XI
ÍNDICE GERAL.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XXI
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	XXV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XXVII
CAPÍTULO 1.....	1
1.1 Enquadramento geral do tema da tese.....	2
1.2 Objectivos gerais e específicos.....	10
1.3 Hipóteses de estudo e abordagem proposta.....	10
1.4 Organização e estrutura da tese.....	11
1.5 Bibliografia.....	12
CAPÍTULO 2.....	16
2.1 Breve perspectiva histórica.....	17
2.2 Regiões Vitivinícolas em estudo.....	19
2.2.1 Algarve.....	21
2.2.2 Alentejo.....	21
2.2.3 Península de Setúbal.....	22
2.2.4 Tejo.....	23
2.2.5 Lisboa.....	24
2.2.6 Verdes.....	25
2.2.7 Dão.....	25
2.2.8 Trás-os-Montes.....	26
2.3 Sector vitivinícola português.....	26
2.4 Castas.....	29
2.4.1 Antão Vaz.....	30
2.4.2 Fernão Pires.....	30
2.4.3 Arinto.....	30
2.4.5 Verdelho.....	31
2.4.6 Malvasia Fina.....	32
2.4.7 Alicante Bouschet.....	32
2.4.8 Alfrocheiro.....	32
2.4.9 Tinta Roiz/Aragonez.....	33
2.4.10 Castelão/Periquita/João de Santarém.....	33
2.4.11 Tinta Miúda.....	33
2.4.12 Touriga Nacional.....	33
2.4.13 Trincadeira/Tinta Amarela.....	34
2.4.14 Vinhão.....	34
2.4.15 Cabernet Sauvignon.....	35
2.4.16 Merlot.....	35
2.4.17 Petit Verdot.....	36
2.4.18 Syrah.....	36
2.5 Composição química do vinho.....	36
2.5.1 Compostos fenólicos.....	37
2.5.2 Compostos não flavonóides.....	38
2.5.3 Ácidos benzóicos.....	38
2.5.4 Ácidos hidroxicinâmicos.....	38

2.5.5 Compostos de natureza flavonóide .....	39
2.5.6 Flavonóis.....	40
2.5.7 Flavanóis.....	40
2.5.8 Antocianinas.....	41
2.5.9 Estilbenos.....	42
2.6 Estruturação da amostragem efectuada neste trabalho .....	42
2.7 Bibliografia.....	46
CAPÍTULO 3 .....	49
3.1 Propriedades físico-químicas.....	50
3.1.2 Acidez total.....	50
3.1.3 Acidez volátil.....	51
3.1.4 pH.....	52
3.1.5 Dióxido de enxofre livre e total .....	52
3.1.6 Açúcares totais .....	53
3.2 Características cromáticas.....	53
3.3 Actividade antioxidante – conceitos, definições e métodos de avaliação.....	55
3.3.1 Radical hidroxilo.....	57
3.3.2 Radical anião superóxido.....	57
3.3.3 Peróxido de hidrogénio.....	58
3.3.4 Oxigénio singleto .....	58
3.3.5 Métodos de avaliação da actividade antioxidante .....	60
3.3.6 Métodos de avaliação da actividade antiradicalar .....	61
3.4 Factores que influenciam o teor de compostos bioactivos e a actividade antioxidante do vinho ..	63
3.4.1 Condições edafo-climáticas .....	63
3.4.2. Práticas Enológicas.....	72
3.4.3. Castas.....	76
3.4.4. Determinação de actividade antioxidante em vinhos.....	77
3.5 Material e Métodos.....	84
3.5.1 Propriedades físico-químicas.....	84
3.5.2 Características cromáticas.....	88
3.5.3 Actividade antioxidante, actividade anti-radicalar e actividade redutora.....	89
3.6 Resultados e Discussão .....	91
3.6.1 Propriedades físico-químicas.....	92
3.6.2 Características cromáticas.....	97
3.6.3 Propriedades antioxidantes.....	104
3.6.4 Correlações.....	180
3.7 Bibliografia.....	188
CAPÍTULO 4 .....	195
4.1 Introdução .....	196
4.1.1 Análise de compostos fenólicos em vinhos .....	196
4.1.2 Compostos fenólicos totais .....	197
4.2 Factores que influenciam os compostos fenólicos e a composição química do vinho .....	202
4.2.1 Efeito da casta .....	203
4.2.2 Efeito do processo de vinificação .....	204
4.2.3 Efeito do envelhecimento.....	205
4.4. Métodos analíticos .....	212
4.5. Materiais e Métodos .....	213
4.5.1 Materiais, Reagentes e Equipamentos .....	213
4.5.2 Procedimento de análise .....	214
4.6 Resultados e Discussão .....	217
4.6.1 Comparação das concentrações de compostos fenólicos em vinhos tintos .....	225

4.6.2	Comparação das concentrações de compostos fenólicos em vinhos rosés .....	282
4.6.3	Comparação de concentrações de compostos fenólicos em vinhos brancos .....	290
4.6.4	Comparação das concentrações médias de compostos fenólicos das diferentes castas ....	304
4.6.5	Correlações.....	329
4.7	Bibliografia.....	332
CAPÍTULO 5 .....		342
5.1	Conclusões finais.....	343
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	362
5.3	Bibliografia.....	363
ANEXO I – AMOSTRAGEM .....		364
ANEXO II – CORRELAÇÕES DE PEARSON.....		370
ANEXO III – VALORES INDIVIDUAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....		376





## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

Figura 2.1: Regiões Vitivinícolas de Portugal (Wines of Portugal, 2014). .....	20
Figura 2.2: Produção Nacional de vinho por Região Vitivinícola (Infovini, 2014). .....	28
Figura 2.3: Evolução da Produção e Consumo de vinho em Portugal (volume – 1000hl) (Infovini, 2014). .....	28
Figura 2.4: Consumidores mundiais de vinho – ano de 2012 (IVV, 2014). .....	29
Figura 2.5: Amostragem: número de vinhos por casta. ....	44
Figura 2. 6: Representação da Amostragem – nº vinhos por Região Vitivinícola. ....	46

### CAPÍTULO 3

Figura 3.1: Actividade antioxidante de vinhos da casta Alfrocheiro, avaliada por: a) reacção de Folin-Ciocalteu, b) teste de actividade antioxidante de redução férrica, (FRAP) c) teste de actividade anti-radicalar, (DPPH). .....	126
Figura 3.2: Actividade antioxidante de vinhos da casta Alicante Bouschet, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade antioxidante de redução férrica, (FRAP) c) Teste de actividade anti-radicalar, (DPPH). ....	129
Figura 3.3: Actividade antioxidante de vinhos da casta Aragonês/Tinta Roriz, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). .....	133
Figura 3.4: Actividade antioxidante de vinhos da casta Cabernet Sauvignon, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). .....	136
Figura 3.5: Actividade antioxidante de vinhos da casta Castelão, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). ....	139
Figura 3.6: Actividade antioxidante de vinhos da casta Merlot, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). ....	142
Figura 3.7: Actividade antioxidante de vinhos da casta Petit Verdot, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). ....	145
Figura 3.8: Actividade antioxidante de vinhos da casta Syrah, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). ....	148
Figura 3.9: Actividade antioxidante de vinhos da casta Touriga Nacional, avaliada por reacção de Folin-Ciocalteu. ....	154
Figura 3.10: Actividade antioxidante de vinhos da casta Touriga Nacional, avaliada por teste de actividade anti-radicalar (DPPH). ....	155

Figura 3.11: Actividade antioxidante de vinhos da casta Touriga Nacional, avaliada por teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). .....	156
Figura 3.12: Actividade antioxidante de vinhos da casta Trincadeira, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). .....	158
Figura 3.13: Actividade antioxidante de vinhos da casta Vinhão, avaliada por: a) reacção de Folin-Ciocalteu, b) teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). .....	160
Figura 3.14: Actividade antioxidante de vinhos da casta Arinto, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). .....	163
Figura 3.15: Actividade antioxidante de vinhos da casta Chardonnay, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). .....	165
Figura 3.16: Actividade antioxidante de vinhos da casta Fernão Pires, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP). .....	167
Figura 3.17: Teores médios de compostos fenólicos totais avaliados pelo método de Folin-Ciocalteu para os vinhos tintos, brancos e rosés incluídos neste trabalho. ....	170
Figura 3.18: Valores médios da actividade reductora férrica pelo método de FRAP para as castas tintas, brancas e rosés incluídos neste trabalho. ....	171
Figura 3.19: Valores médios de compostos fenólicos totais avaliados pelo método de FRAP para os vinhos tintos, brancos e rosés incluídos neste trabalho. ....	173
<b>CAPÍTULO 4</b>	
Figura 4.1: Estrutura dos compostos injectados: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e derivados c) flavanóis, d) flavonóis, e) estilbenos, f) outros compostos ( <a href="http://www.sigmaaldrich.com">http://www.sigmaaldrich.com</a> ). .....	219
Figura 4.2: Perfis de compostos fenólicos detectados num vinho da casta Cabernet Sauvignon, proveniente da região de Península de Setúbal, (C11), aos comprimentos de onda: a) 280 nm, b) 320 nm e c) 360 nm. ....	221
Figura 4.3: Perfis de compostos fenólicos detectados num vinho da casta Arinto, proveniente da região do Tejo, (E22), aos comprimentos de onda: a) 280 nm, b) 320 nm e c) 360 nm. ....	223
Figura 4.4: Perfis de compostos fenólicos detectados num vinho rosé da casta Touriga Nacional, proveniente da região do Tejo, (E2), aos comprimentos de onda: a) 280 nm, b) 320 nm e c) 360 nm. ....	224
Figura 4.5: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Alfrocheiro: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis .....	254
Figura 4.6: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Alicante Bouschet: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	257

Figura 4.7: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Aragonez/Tinta Roriz: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis .....	259
Figura 4.8: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Cabernet Sauvignon: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis .....	262
Figura 4.9: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Castelão: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	265
Figura 4.10: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Merlot: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	268
Figura 4.11: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Petit Verdot: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	270
Figura 4.12: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Syrah: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	273
Figura 4.13: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Touriga Nacional: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	277
Figura 4.14: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Trincadeira: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	279
Figura 4.15: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Vinhão: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	281
Figura 4.16: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos rosés: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	289
Figura 4.17: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Arinto: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	299
Figura 4.18: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Chardonnay: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	301
Figura 4.19: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Fernão Pires: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis. ....	303
Figura 4.20: Comparação das concentrações médias de compostos hidroxibenzóicos e outros, detectados a 280 nm, em castas utilizadas para produzir vinhos tintos. ....	309
Figura 4.21: Comparação das concentrações médias de compostos fenólicos detectados a 320 nm, em castas utilizadas para produzir vinhos tintos. ....	314
Figura 4.22: Comparação das concentrações médias de compostos fenólicos detectados a 360 nm, em castas utilizadas para produzir vinhos tintos. ....	316
Figura 4.23: Concentrações médias dos compostos identificados a 280 nm, para os compostos fenólicos individuais em vinhos rosés. ....	320
Figura 4.24: Concentrações médias dos compostos identificados a 320 nm, para os compostos fenólicos individuais em vinhos rosés. ....	321

Figura 4.25: Concentrações médias dos compostos identificados a 360 nm, para os compostos fenólicos individuais em vinhos rosés. ....322

## ÍNDICE DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

Tabela 1.1: Conteúdo de fenólicos, em mg de ácido gálico por litro em bebidas consideradas fontes de polifenóis.....	4
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

### CAPÍTULO 2

Tabela 2.1: Resumo da pesquisa bibliográfica de vinhos tintos monocasta, no doseamento da capacidade antioxidante.....	42
Tabela 2.2: Numeração e codificação das amostras.....	44
Tabela 2.3: Distribuição do nº de vinhos monocasta por região.....	45

### CAPÍTULO 3

Tabela 3.1: Actividades antioxidantes de vinhos avaliadas por diferentes metodologias.....	79
Tabela 3.2: Médias das propriedades físico químicas dos 228 vinhos das 18 castas analisadas.....	93
Tabela 3.3: Critérios de aceitação dos parâmetros analíticos determinados.....	94
Tabela 3.4: Médias das características cromáticas dos 228 vinhos das 18 castas analisadas.....	99
Tabela 3.5: Teor de compostos fenólicos totais (TFT), actividade antiradicalar (DPPH) e actividade redutora (FRAP) dos vinhos tintos incluídos neste trabalho.....	106
Tabela 3.6: Teor de compostos fenólicos totais (TFT), actividade antiradicalar (DPPH) e actividade redutora (FRAP) dos vinhos rosés incluídos neste trabalho.....	119
Tabela 3.7: Teor de compostos fenólicos totais (TFT), actividade antiradicalar (DPPH) e actividade redutora (FRAP) dos vinhos brancos incluídos neste trabalho.....	122
Tabela 3.8: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Alicante Bouschet, agrupados por região de produção.....	128
Tabela 3.9: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Aragonez/Tinta Roriz, agrupados por região de produção.....	132
Tabela 3.10: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Cabernet-Sauvignon, agrupados por região de produção.....	135
Tabela 3.11: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Castelão, agrupados por região de produção.....	138
Tabela 3.12: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Merlot, agrupados por região de produção.....	141
Tabela 3.13: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Petit Verdot, agrupados por região de produção.....	144
Tabela 3.14: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Syrah, agrupados por região de produção.....	147
Tabela 3.15: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Tinta Miúda.....	149
Tabela 3.16: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Touriga Nacional, agrupados por região de produção.....	153

Tabela 3.17: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Trincadeira, agrupados por região de produção.....	157
Tabela 3.18: Valores das propriedades antioxidantes do vinho da casta Antão Vaz, produzida na região do Alentejo.....	161
Tabela 3.19: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Arinto, agrupados por região de produção.....	162
Tabela 3.20: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Chardonnay, agrupados por região de produção.....	164
Tabela 3.21: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Fernão Pires, agrupados por região de produção.....	166
Tabela 3.22: Valores das propriedades antioxidantes do vinho da casta Malvasia Fina, produzida na região do Dão.....	168
Tabela 3.23: Valores das propriedades antioxidantes do vinho da casta Verdelho, produzido na região do Alentejo.....	168
Tabela 3.24: Médias de TFT, FRAP e DPPH para o conjunto de vinhos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação de amostra.....	169
Tabela 3.25: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região do Algarve.....	174
Tabela 3.26: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região do Alentejo.....	175
Tabela 3.27: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região do Tejo.....	176
Tabela 3.28: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região da Península de Setúbal.....	177
Tabela 3.29: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região de Lisboa.....	178
Tabela 3.30: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região do Dão.....	179
Tabela 3.31: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos monocasta, produzidos na região dos Vinhos Verdes.....	179
Tabela 3.32: Correlações entre as várias medidas estudadas nos vinhos tintos e as observâncias na região do visível, parâmetros da cor e as diferentes áreas cromatográficas.....	182
Tabela 3.33: Correlações entre as várias medidas estudadas nos vinhos brancos e as observâncias na região do visível, parâmetros da cor e as diferentes áreas cromatográficas.....	187
<b>CAPÍTULO 4</b>	
Tabela 4.1: Concentração (mg/L) de compostos fenólicos individuais e respectivas gamas de concentração da literatura consultada.....	206
Tabela 4.2: Padrões utilizados, tempos de retenção, rectas de calibração, coeficientes de correlação e gamas de trabalho de calibração.....	216
Tabela 4.3: Gamas de concentrações médias totais em (mg/L) de compostos fenólicos, quantificados a 280nm, 320nm, 360nm, nos vinhos tintos analisados.....	226

Tabela 4.4: Teor de compostos hidroxibenzóicos e outros, identificados a 280 nm (mg/L), nos vinhos tintos incluídos neste trabalho.....	227
Tabela 4.5: Teor de compostos hidroxicinâmicos e outros, identificados a 320 nm (mg/L), nos vinhos tintos incluídos neste trabalho.....	235
Tabela 4.6: Teor de compostos flavonóis, identificados a 360 nm (mg/L), nos vinhos tintos incluídos neste trabalho.....	244
Tabela 4.7: Gamas de concentrações médias totais em (mg/L) de compostos fenólicos, quantificados a 280nm, 230nm, 360nm, nos vinhos rosés analisados.....	283
Tabela 4.8: Teor de compostos hidroxibenzóicos e outros, identificados a 280 nm (mg/L), nos vinhos rosés incluídos neste trabalho.....	285
Tabela 4.9: Teor de compostos hidroxicinâmicos e outros, identificados a 320 nm (mg/L), nos vinhos rosés incluídos neste trabalho.....	286
Tabela 4.10: Teor de compostos flavonóis, identificados a 360 nm (mg/L), nos vinhos rosés incluídos neste trabalho.....	287
Tabela 4.11: Gamas de concentrações médias totais em (mg/L) de compostos fenólicos, quantificados a 280nm, 230nm, 360nm, nos vinhos brancos analisados.....	291
Tabela 4.12: Teor de compostos hidroxibenzóicos e outros, identificados a 280 nm (mg/L), nos vinhos brancos incluídos neste trabalho.....	292
Tabela 4.13: Teor de compostos hidroxicinâmicos e outros, identificados a 320 nm (mg/L), nos vinhos brancos incluídos neste trabalho.....	294
Tabela 4.14: Teor de flavonóis, identificados a 360 nm (mg/L), nos vinhos brancos incluídos neste trabalho.....	296
Tabela 4.15: Média de compostos identificados a 280nm (mg/L), para o conjunto de vinhos tintos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.....	308
Tabela 4.16: Média de compostos identificados a 320nm (mg/L), para o conjunto de vinhos tintos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.....	313
Tabela 4.17: Média de compostos identificados a 360nm (mg/L), para o conjunto de vinhos tintos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.....	315
Tabela 4.18: Média de compostos identificados a 280nm (mg/L), para o conjunto de vinhos rosés de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.....	319
Tabela 4.19: Média de compostos identificados a 320nm (mg/L), para o conjunto de vinhos rosés de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.....	319
Tabela 4.20: Média de compostos identificados a 360nm (mg/L), para o conjunto de vinhos rosés de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.....	319
Tabela 4.21: Média de compostos identificados a 280nm (mg/L), para o conjunto de vinhos brancos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.....	326
Tabela 4.22: Média de compostos identificados a 320nm (mg/L), para o conjunto de vinhos brancos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.....	326

Tabela 4.23: Média de compostos identificados a 360nm (mg/L), para o conjunto de vinhos brancos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra. ....327

Tabela 4.24: Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações de componentes fenólicos individuais determinados em vinhos tintos e a sua actividade antioxidante, para correlações fortes ( $r > 0,6$ ).....331

## **ANEXO I**

Tabela AI.1: Amostragem realizada para vinhos do Alentejo.....364

Tabela AI.2: Amostragem realizada para vinhos do Algarve. ....365

Tabela AI.3: Amostragem realizada para vinhos de Lisboa.....365

Tabela AI.4: Amostragem realizada para vinhos da Península de Setúbal.....366

Tabela AI.5: Amostragem realizada para vinhos do Tejo. ....367

Tabela AI.6: Amostragem realizada para vinhos verdes. ....368

Tabela AI.7: Amostragem realizada para vinhos do Dão.....368

Tabela AI.8: Amostragem realizada para vinhos de Trás-os-Montes e Alto Douro.....369

## **ANEXO II**

Tabela AII.1: Correlação de Pearson entre as famílias de compostos fenólicos e o teor de fenólicos totais (Folin Ciocalteu) e a actividade antioxidante (FRAP e DPPH) , nos vários vinhos tintos,  $n > 10$ .  
.....370

Tabela AII.2: Correlação de Pearson entre as famílias de compostos fenólicos e o teor de fenólicos totais (Folin ciocalteu) e a actividade antioxidante (FRAP e DPPH), nos vinhos da casta Arinto. ...375

## **ANEXO III**

Tabela AIII.1: Resultados para as propriedades físico químicas dos 228 vinhos das 18 castas analisadas. ....376



## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Eq. 1.....	54
Eq. 2.....	54
Eq. 3.....	57
Eq. 4.....	57
Eq. 5.....	87
Eq. 6.....	87
Eq. 7.....	87
Eq. 8.....	87
Eq. 9.....	89
Eq. 10.....	89
Eq. 11.....	89



## LISTA DE ABREVIATURAS

A (280) – Somatório das áreas cromatográficas a 280 nm  
A (320) – Somatório das áreas cromatográficas a 320 nm  
A (360) – Somatório das áreas cromatográficas a 360 nm  
A<sub>420</sub> – Absorvância a 420nm  
A<sub>520</sub> – Absorvância a 520nm  
A<sub>620</sub> – Absorvância a 620nm  
ABTS - Ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazol) 6-ácido sulfónico  
AHB – Ácidos hidroxibenzoicos  
AHC – Ácidos hidroxicinâmicos  
ANOVA - Análise de variância  
CV<sub>a</sub> (%) – Coeficiente de variação da amostra  
DAD - *Detector Diode Array*  
DPPH – Determinação da actividade antirradicalar  
DPPH - 2,2-difenil-1-picrilhidrazila  
EAG – Equivalentes de ácido gálico  
EIL – Ensaios interlaboratoriais  
ESF – Equivalentes de sulfato ferroso  
ET – Equivalentes de Trolox  
FLAV – Flavonóis  
FRAP – Determinação da actividade redutora férrica  
FRAP - Poder antioxidante/redutor do ferro  
HPLC - Cromatografia líquida de alta precisão  
IC – Intensidade da Cor  
IPAC – Instituto Português da Acreditação  
n.d. – Não detectado  
nm - Nanómetros  
OIV – Organização Internacional da Vinha e do Vinho  
s/i – Sem identificação  
SO<sub>2</sub> Livre – Dióxido de enxofre livre  
SO<sub>2</sub> Total – Dióxido de enxofre total  
SOMA – Somatório  
T – Tonalidade  
TAVA – Título alcoométrico volúmico adquirido (% v/v)  
TFT – Teor de fenólicos totais  
UV - Ultravioleta  
UV-VIS - Ultravioleta-visível



# CAPÍTULO 1

---

## 1. Projecto de investigação

### 1.1 Enquadramento geral da tese

### 1.2 Objectivos gerais e específicos

### 1.3 Hipóteses de estudo e abordagem proposta

### 1.4 Organização e estrutura da tese

### 1.5 Bibliografia

## 1.1 Enquadramento geral do tema da tese

O crescente interesse na prevenção de doenças e no aumento da longevidade com qualidade de vida aumentou a procura de alimentos que tragam algum benefício à saúde.

O vinho tem sido classificado como produto bioactivo devido ao seu alto teor em compostos fenólicos pelo que tem sido sugerido que o seu consumo moderado tem efeitos benéficos para a saúde do consumidor. A designação do vinho como sendo um alimento antioxidante conduziu a um aumento no consumo de vinhos em alguns países e à promoção dos antioxidantes do vinho como objecto de marketing.

Os antioxidantes alimentares são um conjunto heterogéneo de substâncias formadas por vitaminas, minerais, ácidos gordos, peptídeos, pigmentos naturais e outros componentes animais ou vegetais que bloqueiam o efeito prejudicial dos radicais livres e neutralizam espécies oxidantes. Podemos encontrá-los maioritariamente em alimentos vegetais, o que explica parte das acções saudáveis que estes exercem nos organismos. Podemos então considerar que, numa perspectiva biológica, o termo antioxidante, significa inibidor da oxidação de componentes celulares, e em particular de biomoléculas. Esta oxidação resulta de reacções metabólicas e é agravada por factores exógenos, como por exemplo, poluição, *stress* e radiações ionizantes, sendo frequentemente mediada por espécies designadas por radicais livres.

Os radicais livres são moléculas ou átomos com um electrão não emparelhado na última camada de valência, o que lhes confere elevada reactividade. São gerados diariamente como resultado das nossas reacções metabólicas mas formam-se e acumulam-se quantidades excessivas quando nos expomos a ambientes poluídos, tabaco, má alimentação, radiação e quando nosso organismo está debilitado. No entanto, estes radicais são indispensáveis na defesa contra infecções, actuando como agentes bactericidas, fungicidas e antivirais. Também aceleram a libertação do oxigénio da hemoglobina para os tecidos e favorecem a renovação de células do corpo. Os radicais de oxigénio (radicais hidroxila e peroxila) e o anião superóxido têm um papel primordial nas reacções bioquímicas e fisiológicas do organismo. Ou seja: os radicais livres são essenciais à vida mas, quando em excesso causam danos (*stress* oxidativo) e aumentam o risco de doenças cardiovasculares, Parkinson, AVC, Alzheimer, esclerose múltipla e envelhecimento celular. A produção contínua de radicais livres durante os processos metabólicos, leva a que o organismo desenvolva muitos mais mecanismos de defesa antioxidante para limitar a ocorrência de doenças ou danos celulares (Sies, 1993). Muitos dos alimentos que ingerimos fazem parte destes mecanismos de defesa, daí a importância do estudo da capacidade antioxidante dos alimentos para auxiliar na protecção dos radicais livres.

O nível saudável de radicais livres atinge-se através de um equilíbrio entre as reacções que os formam e a sua neutralização por antioxidantes endógenos e exógenos, nomeadamente os provenientes da dieta. Quando há um aumento dos radicais livres e uma diminuição dos agentes antioxidantes, o nosso

organismo é muito prejudicado, ficando num estado de *stress* oxidativo (Molyneaux, 2004; Huang *et al.*, 2005). Este é um dos motivos para que a nossa alimentação seja rica em substâncias que inibem a oxidação de moléculas biológicas importantes, ou seja rica em antioxidantes.

Os antioxidantes presentes nas plantas podem actuar como agentes redutores, sequestradores de radicais livres, inibidores de enzimas ou quelantes de metais. A maioria dos efeitos biológicos destes compostos está relacionada com a sua actividade antioxidante (Velioglu *et al.*, 1998; Wang, 2005).

As características nutricionais, funcionais e agrícolas do vinho são responsáveis pelo aumento do interesse neste alimento nas últimas décadas. No entanto, registos históricos mostram que o uso medicinal do vinho pelo homem é uma prática milenar. Povos ocidentais, como os egípcios, os gregos e os romanos, utilizaram o vinho como um remédio para o corpo e para a alma.

Dos Séc. XVII ao XIX, o vinho foi considerado como agente promotor de bem-estar e saúde e intensificou-se os estudos e prática na medicina em geral. No entanto, a partir do Séc. XX, estudos epidemiológicos comprovaram os benefícios deste produto alimentar para a saúde, correlacionando inversamente a ingestão moderada de vinho e a incidência de doenças cardiovasculares. A este estudo foi chamado de Paradoxo Francês. O tipo de alimentação e de vida dos franceses, rica em excessos, desde, consumo de gordura animal, tabagismo, sedentarismo, são factores primordiais para o desenvolvimento de cardiopatias. No entanto, este povo revelou uma baixa incidência de doenças cardiovasculares devido ao consumo moderado e regular de vinho tinto às refeições (Béliveau e Gringas, 2007; Sun *et al.*, 2002).

A OMS (Organização Mundial de Saúde) confirmou através do projecto Mónica (Estudo Multinacional de Tendências e Determinantes de Doença Cardiovascular) que o nível de mortalidade provocado pelas doenças cardiovasculares era muito menor em França do que noutros países que também apresentam um menor consumo de vinho tinto. Os franceses consomem 7,6 vezes mais vinho que a população norte americana e 3 a 13 vezes mais vinho que a restante população europeia (Criqui e Ringel, 1994).

Renauld e Lorgeril (Renauld *et al.*, 1992) afirmaram que a ingestão de 3 a 5 doses de vinho por dia, reduz para 49% o índice de mortalidade por doenças cardiovasculares. Neste estudo, também confirmaram que a ingestão moderada de vinho também é capaz de inibir certos tipos de cancro e doenças inflamatórias. Pignatelli *et al.* em 2006, também veio confirmar esta teoria.

Nestes estudos procura-se avaliar se o consumo de antioxidantes presentes em produtos alimentares como os derivados da uva, reduz os efeitos nocivos dos radicais livres nomeadamente o seu envolvimento em diversas doenças não transmissíveis (Vaccari *et al.*, 2009).

A tabela seguinte, adaptada de Seramm *et al.*, 2008, evidencia que o vinho tem uma quantidade de compostos fenólicos (expressa em equivalentes de ácido gálico/L) superior a outras bebidas comuns.

Tabela 1.1: Conteúdo de fenólicos, em mg de ácido gálico por litro em bebidas consideradas fontes de polifenóis.

Bebida	Ácido Gálico (mg/L)
Sumo romã	3800
Vinho tinto	3500
Sumo uva	2600
Sumo de jabuticaba	2300
Sumo de cereja negra	2100
Sumo de açai	2100
Chá branco	900
Chá verde	800
Chá preto	400
Sumo laranja	700
Sumo maçã	400

Os compostos fenólicos são elementos importantes da composição da uva, sendo extraídos para o vinho durante a vinificação. O perfil de compostos fenólicos de um vinho varia bastante em função das condições proporcionadas para a sua maturação e envelhecimento (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998). Estes actuam como redutores de oxigénio singlete, e quelantes de metais, inibindo assim as reacções de oxidação lipídica (Satué-Garcia, *et al.*, 1997; Hopia *et al.*, 1999) e cumprindo portanto a sua função de antioxidantes. Esta actividade depende da sua estrutura química e está relacionada com o seu poder redutor (velocidade de inactivação do radical livre, reactividade com outros antioxidantes e quelação de metais) (Mamede *et al.*, 2004).

Os compostos fenólicos de origem vegetal podem ser classificados como flavonóides e não flavonóides. Os flavonóides são os que apresentam estrutura química C6-C3-C6. Os não flavonóides são divididos em três classes: derivados da estrutura química C6-C1, como o ácido hidroxibenzóico, o ácido elágico e o ácido gálico; derivados da estrutura química C6-C3, como o ácido cafeico, os hidroxicinamatos e o ácido p-cumárico, e ainda os derivados da estrutura química C6-C2-C6, como o trans-resveratrol, o cis-resveratrol (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

No caso das uvas, os componentes flavonóides compreendem os flavanóis (catequina, epicatequina e epigalocatequina), flavonóis (caempferol, quercetina e miricetina) e antocianinas, enquanto os não-flavonóides incluem os ácidos fenólicos, hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos. Além destes compostos, pode-se encontrar também o resveratrol, um polifenol pertencente à classe dos estilbenos. As antocianinas são flavonóides amplamente distribuídos na natureza e são responsáveis pela maioria das cores azul, violeta e todas as tonalidades de vermelho, presentes em flores e frutos. Em uvas tintas, as antocianinas, constituem a maior percentagem de compostos fenólicos, e influenciam significativamente as características organolépticas do vinho, nomeadamente a sua coloração e o seu sabor. As catequinas e epicatequinas, presentes principalmente nas grainhas das uvas, são os principais compostos fenólicos responsáveis pelo sabor e adstringência de vinhos e sumos de uva. A



quercetina, caempferol e miricetina, embora presentes em menor quantidade, possuem importante papel no desenvolvimento da coloração do vinho, actuando como co-pigmentos junto às antocianinas

Sob o ponto de vista nutracêutico, os flavonóides (catequina, epicatequina e proantocianidinas) são reconhecidamente agentes capazes de reduzirem significativamente a incidência de doenças circulatórias, pois inibem a oxidação de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e previnem a coagulação excessiva do sangue, reduzindo a formação de placas ateroscleróticas (Rauha *et al.*, 2000). Podemos definir que os efeitos bioquímicos e farmacológicos dos flavonóides são muito amplos, com especial destaque para as funções antioxidantes, anti-inflamatórias, anti-coagulantes, e de prevenção do envelhecimento das células cerebrais, podendo assim evitar ou minorar os efeitos de patologias neurológicas como Parkinson ou Alzheimer. Os flavonóides podem inibir enzimas como a prostaglandina sintetase, a lipo-oxigenase e a ciclo-oxigenase, todas relacionadas directamente com a tumorigénese. Também têm o poder de activar enzimas do sistema desintoxicante como a glutionina-transferase. Os flavonóides podem ainda regenerar a forma activa de outros antioxidantes alimentares como a vitamina C ou a vitamina E, que são eficientes sequestradores de radicais livres (Koo e Suhaila, 2001).

Os estilbenos são compostos fenólicos complexos, presentes na uva, no vinho e na madeira de carvalho (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998). Estes compostos são caracterizados por possuírem dois anéis benzénicos, geralmente ligados através de uma cadeia com um etano ou um etileno. O composto mais conhecido desta família é o resveratrol que está presente tanto na uva como no vinho. Devido à presença da dupla ligação, o resveratrol (ou 3,5,4'-trihidroxiestilbeno) possui dois isómeros, *cis* e *trans*, consoante os dois anéis benzénicos estão, ou não, para o mesmo lado.

O resveratrol encontra-se essencialmente na película, mas lamentavelmente a correspondência entre o seu teor na película e o seu teor nos vinhos é relativamente baixa (Sun *et al.*, 2006).

A extracção de estilbenos a partir de uvas ou dos seus subprodutos tem sido abordada por muitos investigadores dada a bioactividade destes compostos. Os estilbenos actuam como fitoalexinas relativamente às plantas que os formam, ou seja, protegem-nas de infecções microbianas ou dos efeitos nocivos da radiação ultravioleta. Na última década surgiram diversos estudos que demonstraram que estes compostos são benéficos para a saúde humana devido às suas propriedades anti-inflamatórias, antioxidantes, anti-tumorais e aos seus efeitos cardio e neuro-protectores. Por serem compostos fenólicos, apresentam também actividade na modulação do metabolismo dos lípidos e na inibição da oxidação de lipoproteínas de baixa densidade, podendo prevenir assim os níveis altos de colesterol (Dominguez *et al.*, 2001; Kolouchová-Hanzliková *et al.*, 2004).

No entanto, não está ainda completamente esclarecido quais os antioxidantes presentes nos vinhos tintos que mais contribuem para a sua actividade biológica.

Sabe-se que as antocianinas são pouco absorvidas a nível intestinal sendo encontradas predominantemente na urina e não no sangue, após 3 horas de digestão (Cao *et al.*, 2001). No entanto,

tanto as catequinas como o resveratrol podem ser encontrados no plasma após ingestão de vinho tinto (De Lange *et al.*, 2003).

Por outro lado, o teor de resveratrol nos vinhos tintos é cerca de 10 a 20 vezes mais baixo que as catequinas, pelo que estes compostos poderão ter uma maior contribuição para a actividade biológica do vinho tinto pelo facto de estarem presentes em doses superiores (Ling *et al.*, 2011).

Assim não está completamente esclarecida a relação entre a actividade biológica do vinho tinto e a biodisponibilidade dos seus componentes fenólicos apesar de se verificar que o vinho tinto tem um efeito benéfico sobre o sistema cardiovascular que é muito superior ao do vinho branco (Ling *et al.*, 2011).

As técnicas de vinificação, especialmente o tempo e a temperatura de fermentação, o tempo de contacto com a película (maceração), as leveduras e bactérias utilizadas, o envelhecimento (quer seja em garrafa ou em barricas de madeira) e o uso de agentes de clarificação, podem influenciar a quantidade de resveratrol e de outros compostos fenólicos no vinho (Goldberg *et al.*, 1996).

A sociedade em geral, o consumidor, a comunidade científica, as agências reguladoras e a comunicação social, têm vindo a desenvolver uma nova consciência em relação à correlação que existe entre saúde e hábitos alimentares. O facto de alguns alimentos (os chamados alimentos funcionais) apresentarem funções benéficas para a saúde, além da sua função nutricional básica, é um argumento importante para que este alimento tenha um lugar destacado no mercado e que estas informações constem nos respectivos rótulos.

Sendo o vinho um alimento funcional, é imperativo que as suas propriedades nutracêuticas venham mencionadas nos rótulos dos vinhos, orientando assim os consumidores para as qualidades específicas deste produto.

Na região de Napa Valley, Califórnia, o governo americano autorizou produtores de vinho tinto a mencionarem nos seus rótulos: *"um a dois copos de vinho tinto por dia faz bem à saúde"*.

Devido à grande diversidade de técnicas de vinificação foi sugerido que o conteúdo de antioxidantes venha expresso no rótulo, em polifenóis totais ou em subgrupos, como as antocianinas, ou os flavonóis, para que o consumidor possa escolher o benefício que determinado vinho pode trazer à saúde (Waterhouse, 2005).

Fuhrman e colaboradores refere que os vinhos tintos apresentam maior actividade antioxidante do que os vinhos brancos. Justifica esta situação pelo maior teor de flavonóides que existe na película das uvas tintas (Fuhrman *et al.*, 2001). Em 2003, Lugasi e colaboradores, foram mais incisivos e definiram que nos vinhos tintos, o teor em compostos fenólicos totais pode variar entre 708 e 4059 mgL<sup>-1</sup> expresso em equivalentes de ácido gálico. Nos vinhos brancos, os valores são muito baixos e variam entre 165 a 331 mgL<sup>-1</sup> (Lugasi *et al.*, 2003).

No entanto, alguns estudos *in vivo* demonstram que os vinhos brancos também podem actuar na prevenção de doenças cardiovasculares apesar da menor concentração em antioxidantes (Rajdl *et al.*, 2007).

Outros autores referem que a actividade antioxidante do vinho, depende da natureza dos compostos presentes, das suas concentrações e ainda de possíveis acções sinérgicas ou antagónicas que podem ocorrer entre estes compostos (Rice-Evans *et al.*, 1996, Velioglu *et al.*, 1998).

A composição fenólica da uva é determinada por factores genéticos e por factores ambientais que afectam particularmente os teores em que estes compostos estão presentes (Downey *et al.*, 2006). Os factores não-genéticos (extrínsecos à uva) são o solo, o clima, a localização geográfica, práticas vitivinícolas, estado de maturação, área e rendimento de produção (Jones *et al.*, 2000; Fulensky *et al.*, 2003).

Em regime de produção biológica as plantas estão mais susceptíveis a infecções por fungos e, como tal, deverão produzir teores mais elevados de alguns metabolitos secundários, nomeadamente compostos fenólicos, para sua própria defesa (Asami *et al.*, 2003; Lombardi-Boccia *et al.*, 2004). Estes autores compararam os teores de polifenóis totais, antocianinas, resveratrol, catequina, epicatequina, procianidinas e ácido ascórbico bem como a actividade antioxidante de sumos de uvas brancas e de uvas tintas, produzidas em agricultura biológica e em agricultura convencional. Os sumos produzidos a partir de uvas biológicas apresentaram teores mais elevados de compostos fenólicos e resveratrol do que os sumos provenientes de uvas produzidas em agricultura convencional. Também as uvas tintas apresentavam teores mais elevados de polifenóis totais e resveratrol.

Estes resultados foram confirmados por Mulero e colaboradores, que obtiveram teores mais elevados de polifenóis em uvas produzidas por agricultura biológica (Mulero *et al.*, 2010).

Outros autores estudaram a influência da rega na composição fenólica das uvas da casta Touriga francesa, em particular sobre os teores em antocianinas monoméricas presentes nas películas e as catequinas e as procianidinas oligoméricas presentes nas películas, grainhas e engaços. Estes autores concluíram que as uvas resultantes de videiras sujeitas a maior suplemento de água apresentaram, no ano em estudo, valores inferiores de antocianinas totais, e de todos os grupos de pigmentos antocianínicos. Já no que respeita ao teor em proantocianidinas presentes nas várias partes do cacho de uva, verificaram-se valores superiores destes compostos nos engaços e grainhas, nas vinhas com maior irrigação (Jordão *et al.*, 1998).

Conforme já foi referido, o teor de compostos antioxidantes do vinho, depende essencialmente do processo de vinificação, pois como os compostos fenólicos estão distribuídos em diferentes teores no bago, os diferentes tipos de vinificação podem favorecer a extração destes compostos e a ocorrência de determinadas reacções químicas. Os compostos não flavonóides estão presentes na polpa,

enquanto que os flavonoides, estão na película, grainha e engaço (Kammerer, *et al.* 2004; Rodríguez Montealegre, *et al.*, 2006)

No processamento de vinhos brancos, em que as uvas estão sujeitas a maceração pré-fermentativa, com tempo e temperatura controlada, são mais facilmente extraídos compostos responsáveis pelos aromas e compostos fenólicos existentes na película. Esta técnica de vinificação também pode ser usada nos vinhos tintos para melhor extração dos compostos fenólicos (Fuhrman *et al.*, 2001). Períodos de maceração pré-fermentativa de 12 a 24 h e temperaturas baixas (5°C) permitiram observar um aumento do teor de alguns compostos, nomeadamente ácido gálico, ácido caftarico, ácido cafeico, ácidos hidroxibenzoicos e alguns flavonoides (Ho *et al.*, 1999; Gómez-Míguez, 2004).

Sun e colaboradores realizaram um estudo sobre a quantificação de resveratrol em três tipos de vinho, branco, tinto e rosé de diversas regiões de Portugal, onde também estudou diferentes técnicas de vinificação (maceração carbónica, curtimenta com engaço e curtimenta sem engaço (Sun *et al.*, 2003). Conforme a maioria dos autores, os vinhos tintos apresentaram teores de resveratrol, superiores aos do vinho rosé e por sua vez superiores aos do vinho branco. O autor conclui que estes teores diferentes dos vinhos, confirmam que os teores de resveratrol dependem do tipo de vinho e do tipo de vinificação, que pode estar associado ao tempo de maceração. O aumento do tempo desta após a fermentação alcoólica não influencia o teor de resveratrol, pois parece que a extração deste se completa na fermentação alcoólica. A curtimenta com ou sem engaço, nada influencia no teor de resveratrol, pois parece que o engaço pouco contribui para os teores deste composto.

As técnicas de clarificação também podem afectar a qualidade do vinho e consequentemente o teor em compostos fenólicos. Materiais utilizados nesta técnica, como o PVPP, albumina de ovo, gelatina, caseína, podem provocar a diminuição dos compostos fenólicos e alterar a cor dos vinhos. Durante este processo ocorre a eliminação de compostos fenólicos de natureza coloidal envolvidos em processos de oxidação e adstringência dos vinhos, contribuindo para a melhoria das características sensoriais dos vinhos obtidos (Sims *et al.*, 1999).

O aumento da temperatura de fermentação, a utilização de enzimas, são outras técnicas que são utilizadas para aumentar a taxa de extração de compostos fenólicos, e assim um incremento da actividade antioxidante (Sacchi *et al.*, 2005).

O envelhecimento é outra das etapas da vinificação, sendo que este pode ser em madeira ou em cubas, neste caso armazenamento. Nesta fase, os compostos fenólicos sofrem reacções de oxidação e de condensação, formando-se compostos que têm um papel importante na adstringência e na cor do vinho, por exemplo, as antocianinas, catequinas e procianidinas reagem para formar procianidinas oligoméricas (Revilla *et al.*, 2000; Monagas, *et al.* 2005). A utilização de madeira permite a difusão lenta de oxigénio atmosférico para o interior das barricas, o que causa a oxidação lenta dos compostos fenólicos do vinho e o aparecimento progressivo de uma coloração acastanhada (Canas *et al.*, 2008).

No caso do estágio em garrafa, um estudo realizado por (Suárez *et al.*, 2007) em relação aos vinhos da casta Merlot, confirma que existem importantes alterações na composição fenólica e na cor durante este processo. Antocianinas e derivados do piruvato (vitisina A) diminuem durante o estágio em garrafa, enquanto que derivados do vinilfenol aumentam a sua concentração no mesmo período. Em relação aos compostos não antociânicos, o tempo em garrafa parece ter influência na concentração dos principais não flavonóides (ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos e seus derivados, estilbenos, alcoóis e outros compostos relacionados) do que nos flavonóides (flavanóis e flavonóis). Em relação aos teores dos diferentes grupos de antocianinas e de não antocianinas, estes sofreram apenas ligeira modificação nas condições não oxidativas dos estágios em garrafas. Mas, as mais importantes diferenças nas características da cor dos vinhos (decréscimo dos componentes vermelho e aumento do amarelo e azul) coincidem com as maiores diferenças nos teores em antocianinas. As maiores alterações do teor de antocianinas ocorrem durante o primeiro ano, que coincide com as grandes alterações da cor do vinho (R. Suárez *et al.*, 2007).

O teor em matéria corante da uva para além de variar com as condições climáticas, como já foi aqui referido várias vezes, também varia de casta para casta (Laureano, 1988). Alguns exemplos de vinhos portugueses obtidos pela mesma tecnologia de fabrico, a partir de diferentes castas assim como da mesma casta e solo, mas de anos diferentes, mostram igualmente acentuadas diferenças em relação à intensidade da cor dos vinhos. Estudos realizados por Bakker e colaboradores, em vinte e quatro castas da região do Douro, durante sete anos consecutivos, descrevem que a variação do teor de polifenóis é muito mais afectada pela casta do que pelo ano (Bakker *et al.*, 1986).

Um estudo em 2007, refere que quanto mais intensa a coloração da uva, mais interessante se toma do ponto de vista funcional, já que as uvas de coloração escura apresentaram maior conteúdo de compostos fenólicos e capacidade antioxidante (Abe *et al.* 2007).

Gallice e colaboradores, realizaram um estudo em que correlacionaram praticamente todos os parâmetros físico-químicos relacionados com a actividade antioxidante de vinhos. Foram avaliados (cor, teor de polifenóis totais, concentração de resveratrol e actividade antioxidante). Os resultados encontrados são compatíveis com os antecedentes relatados na literatura para amostras de natureza similar. Os estudos quimiométricos, que realizou, são fundamentados no uso de análise de componentes principais e permitiram verificar alguma correlação entre o grau de maturação dos vinhos e os dados espectrais registados entre 400 e 800 nm. Outras correlações são menos evidentes (ex. cor e maturação, cor e teor de polifenóis totais, polifenóis totais e actividade antioxidante), em razão da complexidade química das amostras de vinho e da pouca selectividade das ferramentas analíticas de caracterização (ex. método de Folin-Ciocalteu) (Gallice *et al.*, 2011).

Actualmente, a composição fenólica dos vinhos, responsável pelas suas características organolépticas e informação das características mais típicas do vinho, pode ser usada como "impressão digital" para a sua diferenciação, de acordo com a origem geográfica, casta e ano de produção. A escolha do tipo de vinificação e das práticas enológicas tem como objectivo a qualidade do vinho como produto final e

está relacionado com o conhecimento das características físico-químicas da uva, bem como a avaliação da influência das diferentes práticas utilizadas desde a vinha até ao vinho. O conhecimento dos processos químicos que se realizam ao longo deste caminho, vinha-vinho, são cruciais para melhorar a cor do vinho e as suas características nutricionais e funcionais. Num futuro próximo, esperamos que a evolução destes conhecimentos nos leve a conseguir um maior e melhor controlo de qualidade final do produto vinho (Garrido *et al.*, 2011).

## 1.2 Objectivos gerais e específicos

O presente trabalho tem como objectivo principal o estudo do perfil de componentes fenólicos e da actividade antioxidante em vinhos portugueses monocastas, tintos, brancos e rosés e a avaliação da influência da casta e da região de produção.

Para o efeito pretendem-se executar as seguintes tarefas:

- ✓ Caracterização das propriedades cromáticas das amostras de vinho utilizando as técnicas espectrofotométricas convencionais UV-VIS,
- ✓ Determinação do teor de fenólicos totais, através do método de Folin-Ciocalteu,
- ✓ Determinação do perfil de compostos fenólicos, utilizando HPLC-DAD,
- ✓ Determinação da actividade anti-radicalar através das reacções de inibição dos radicais DPPH,
- ✓ Determinação da actividade redutora férrica (FRAP).

## 1.3 Hipóteses de estudo e abordagem proposta

Diferentes castas apresentam contributos específicos e distintos para a actividade antioxidante do vinho. Assim serão seleccionadas castas de vinhos monovarietais provenientes de diferentes regiões

Existem componentes do vinho que não afectam a sua cor, mas influenciam as suas propriedades antioxidantes. As propriedades cromáticas dos vinhos amostrados serão avaliadas mediante a intensidade e tonalidade da cor; utilizando as ferramentas estatísticas apropriadas. Serão testadas as correlações entre estes dados e os diferentes testes de actividade antioxidante aplicados aos mesmos vinhos, bem como resultados da sua caracterização química.

A relação entre a concentração relativa de algumas classes de compostos antioxidantes presentes no vinho e a sua actividade antioxidante global permite obter alguma informação sobre o contributo relativo de cada tipo de componente para a actividade total da matriz. Para tal, serão determinadas as concentrações de alguns grupos de compostos antioxidantes como, flavonóides, fenólicos, etc, utilizando métodos espectrofotométricos e/ou HPLC-DAD e procurar-se-á correlacioná-los com os resultados dos diferentes testes de actividade antioxidante aplicados aos mesmos vinhos.

A relação entre o teor de compostos antioxidantes individuais presentes no vinho e a sua actividade antioxidante global, fornece informação sobre quais os compostos que se encontram em maior concentração relativa e por isso influenciam a actividade antioxidante global da matriz, bem como, sobre os compostos que estando presentes em pequenas quantidades relativas, apresentam uma actividade antioxidante específica tão elevada que podem influenciar as propriedades globais da matriz. Neste contexto, serão determinados os teores de resveratrol, um componente com grande bioactividade específica, bem como os teores dos principais compostos fenólicos do vinho, determinados por HPLC-DAD; serão testadas as correlações eventualmente existentes entre as concentrações destes componentes individuais e os resultados dos diferentes testes de actividade antioxidante aplicados aos mesmos vinhos.

#### **1.4 Organização e estrutura da tese**

A tese encontra-se organizada em 6 capítulos da seguinte forma:

- ✓ Capítulo 1: Refere a introdução ao tema geral da tese, as questões em que foi baseado este projecto de investigação, e a abordagem proposta para cumprir os objectivos estabelecidos. Explicita quais os objectivos, gerais e específicos.
- ✓ Capítulo 2: Compõe a introdução geral da tese, nomeadamente, uma breve perspectiva histórica sobre o vinho desde a antiguidade até ao processo de regulamentação das Denominações de Origem e a constituição das Comissões Vitivinícolas Regionais, a evolução da produção mundial de vinho e por região vitivinícola, bem como uma breve referência ao consumo de vinho. Referencia uma breve caracterização das regiões vitivinícolas (Algarve, Alentejo, Tejo, Península de Setúbal, Lisboa, Dão, Verdes e Trás-os-Montes) e as castas estudadas neste trabalho, nomeadamente, Touriga Nacional, Aragonez, Castelão, Alicante Bouschet, Merlot, Cabernet Sauvignon, Syrah, Petit Verdot, Trincadeira, Vinhão, Arinto, Chardonnay, Fernão Pires, Alfocheiro, Malvasia fina, Tinta Miúda, Antão Vaz e Verdelho. Este capítulo descreve também, ainda que sumariamente, a composição química do vinho, referenciando apenas os polifenóis existentes no vinho. Referencia a estruturação, organização da amostragem efectuada neste estudo, sendo que foram recolhidos 228 vinhos monocasta de 18 castas seleccionadas e 8 regiões vitivinícolas. Descreve também a metodologia desde a abertura das amostras até à análise e o organigrama das mesmas.
- ✓ Capítulo 3: Introduce o tema da actividade antioxidante, actividade antiradicalar e actividade redutora, definições e métodos de avaliação destas medidas, usados neste trabalho. Descreve quais os principais factores de influência no teor dos compostos bioactivos e na actividade antioxidante do vinho, como por exemplo, as condições edafoclimáticas da vinha, a influência da própria casta e as práticas enológicas na vinificação (temperaturas de fermentação, adição de SO<sub>2</sub>, curtimentos, tipo de leveduras aplicadas, clarificação dos mostos, etc.). Este capítulo descreve a caracterização das 228 amostras ao nível da análise físico-química (título alcoométrico volúmico adquirido, acidez total, acidez volátil, pH, SO<sub>2</sub> livre e total e açúcares totais), avaliação das características cromáticas (intensidade e tonalidade da cor) e avaliação

da actividade antioxidante mediante o teor de polifenóis totais (método de Folin-Ciocalteu), da actividade antirradicalar (sequestração do radical de DPPH) e da actividade antioxidante de redução férrica (FRAP) e também as medidas de absorvância a 280 nm, 320nm e 360nm, pelo método de UV-VIS.

- ✓ Capítulo 4: Engloba a determinação do perfil de compostos fenólicos nas amostras de vinho estudadas, por injeção directa, através da detecção por cromatografia de alta resolução com detector de díodos (HPLC-DAD). Quantificação de padrões de compostos fenólicos seleccionados com o objectivo da realização de rectas de calibração.
- ✓ Capítulo 5: Refere as conclusões gerais da tese e as sugestões para trabalhos futuros.

## 1.5 Bibliografia

Abe L.T. (2007). Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. *Ciência e Tecnologia Alimentar*, 27 (2), 394-400.

Asami D. K., Hong Y.J., Barrett D. M., Mitchell A.E. (2003). Comparison of the total phenolic and ascorbic acid content of freeze-dried and air-dried marionberry, strawberry and corn grown using conventional, organic and sustainable agricultural practices. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 1237-1241.

Beliveau R., Gringas D. (2007). Os alimentos contra o câncer: a prevenção e o tratamento do câncer pela alimentação. Petrópolis: Editora Vozes.

Brenner H., Berg G., Lappus N., Kliebsch U., Bode H. (1999). Alcohol consumption and *Helicobacter pylori* infection: Results from the German National Health Survey. *Epidemiol*, 10, 214-218.

Brenner H., Bode G., Adler G., Hoffmeister A., Koenig W., Rothenbacher D. (2001). Alcohol as a Gastric Disinfectant? The Complex Relationship between Alcohol and current *Helicobacter pylori* Infection. *Epidemiol*, 12, 209-214.

Canas S., Casanova V., Belchior A. P. (2008). Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine aged brandies. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 626–633.

Cao G., Muccitelli H. U., Sanchez-Moreno C., Prior, R. L. (2001). Anthocyanins are absorbed in glycosylated forms in elderly women: a pharmacokinetic study. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 73, 920–926.

Criqui M.H., Ringel B.L. (1994). Does diet or alcohol explain the French Paradox? *Lancet*, 344, 1719-1723.

Daroch F., Hoeneisen M., Gonzalez C.L., Kawaguchi F., Salgado F., Solar H. *et al.* (2001). *In vitro* antibactericidal activity of Chilean red wines against *Helicobacter pylori*. *Micróbios*, 104, 79-85.

De Lange D., Van Golden P., Scholman W., Kraaijenhagen R., Akkerman J., Van De Wiel, A. (2003). Red wine and red wine polyphenolic compounds but not alcohol inhibit ADP-induced platelet aggregation. *European Journal of Internal Medicine*, 14, 361–366.

Dominguez C., Guillén D.A., Barrosos C.G. (2001). Automated solid-phase extraction for sample preparation followed by high-performance liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection for the analysis of resveratrol derivatives in wine. *Journal of Chromatography A*, 918, 303-310.



- Downey M.O., Dokoozlian N.K., Krstic M.P. (2006). Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: A review of recent research. *American Journal of Viticulture and Enology*, 57, 257-268.
- Fuhrman B., Volkova N., Aviram M., (2001). White wine with red wine-like properties: increased extraction of grape skin's polyphenols improves the antioxidant capacity of the derived white wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3164-3168.
- Fulenski T., Ricardo-da-Silva J.M., (2003). Effects of cultivar and processing method on the contents of catechins and procyanidins in grape juice. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 640-646.
- Gallice W.C., Messerschmidt I., Peralta-Zamora P., (2011). Caracterização espectroscópica multivariada do potencial antioxidante de vinhos. *Química Nova*, 34 (3), 397-403.
- Garrido J., Borges F. (2011). Wine and grape polyphenols. A chemical perspective. *Food Research International*, 44, 3134-3148.
- Goldberg D. M. (1996). Method to assay the concentrations of phenolic constituents of biological interest in wines. *Analytical chemistry*, 68, 1688-1694.
- Gómez-Míguez M., Heredia F.J. (2004). Effect of the maceration technique on the relationships between anthocyanin composition and objective color of Syrah wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 5117-5123.
- Ho P., Hogg T.A., Silva M.C.M. (1999). Application of a liquid chromatographic method for the determination of phenolic compounds and furans in fortified wines. *Food Chemistry*, 64, 115-122.
- Jones G.V., Davis R.E. (2000). Climate Influences on grapevine phenology, grape composition, and wine production and quality for Bordeaux, France. *American Journal of Viticulture and Enology*, 51, 249-261.
- Jordão A. M., Ricardo-da-Silva J. M., Laureano O. (1998). Influência da rega na composição fenólica das uvas tintas da casta touriga francesa (*Vitis vinifera* L.). *Ciência e Tecnologia Alimentar*, 2 (2), 60-73.
- Kammerer D., Claus A., Carle R., Schieber A., (2004). Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 4360-4367.
- Kolouchová-Kolouchová-Hanzliková, I., (2004). Rapid method for resveratrol determination by HPLC with electrochemical and UV detection in wine. *Food Chemistry*, 87, 151-158.
- Koo H.M., Suhaila M. (2001). Flavonoid (myricetin, quercetin, kaempferol, luteolin, and apigenin) content of edible tropical plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (6), 3106-3112.
- Laureano O. (1988). A matéria corante dos vinhos tintos. Relações com a cor e a origem dos vinhos. Dissertação apresentada às provas de acesso à categoria de Investigador Auxiliar. Instituto Superior de Agronomia – UTL.
- Lombardi-Boccia G., Lucarini M., Lanzi S., Aguzzi A., Cappelloni M. (2004). Nutrients and antioxidant molecules in yellow plums (*Prunus domestica* L.) from conventional and organic productions: A comparative study. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 90-94.
- López S., Castro R., García E., Pazo J.A.S., Barroso C.G. (2001). The use of activated charcoal in combination with other fining agents and its influence on the organoleptic properties of Sherry wine. *European Food Research and Technology*, 212, 671-675.
- Lugasi A., Hóvári J. (2003). Antioxidant properties of commercial alcoholic and nonalcoholic beverages. *Nahrung/Food*, 47 (2), 79 – 86.

- Mahady G., Pendland S., Chadwick L. (2003). Letter: Resveratrol and red wine extracts inhibit the growth of cag A+ strains of *Helicobacter pylori* in vitro. *American Journal of Gastroenterology*, 98 (6), 1440-1441.
- Mamede M.E.O, Pastore G.M. (2004). Compostos fenólicos do vinho: estrutura e acção antioxidante. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, 22 (2), 233-252.
- Molyneux P. (2004). The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarinn Journal of Science and Technology*, 26 (2), 211-219.
- Monagas M., Suárez R., Gómez-Cordovés C., Bartolomé B. (2005). Simultaneous determination of nonanthocyanin phenolic compounds in red wines by HPLC-DAD/ESI MS. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56, 139-147.
- Murray L., Lane A.J., Harvey I.M., Prakosh N., Harvey R.F. (2002). Inverse relationship between alcohol consumption and active *Helicobacter pylori* infection: The Bristol Helicobacter project. *American Journal of Gastroenterology*. 97 (11), 2750-2755.
- Ogihara A., Kikuchi S., Hasegawa A., Kurosawa M., Kaneko E., Mizukoshi H. (2000). Relationship between *Helicobacter pylori* infection and smoking and drinking habits. *Journal of Gastroenterology and Hepatology*, 15, 271-276.
- Rajdl D., Racek J., Trefil L., Siala K. (2007). Effect of white wine consumption on oxidative stress markers and homocysteine levels. *Physiological Research*, 56 (2), 203-212.
- Rauha J.P., Remes S., Heinonen M., Hopia A., Kahkonen M., Kujala T., Pihlaja K., Vuorela H., Vuorela P. (2000). Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds. *International Journal of Food Microbiology*, 56 (1), 3-12.
- Renauld S., Logerli M. (1992). Wine, alcohol, platelets and the French paradox for coronary heart disease. *Lancet*, 339, 1523-1526.
- Revilla E., Ryan J.M. (2000). Analysis of several phenolic compounds with potential antioxidant properties in grape extracts and wines by high-performance liquid chromatography – photodiode array detection without sample preparation. *Journal of Chromatography A*, 881, 461-469.
- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud-Funel A. (1998). *Traité d’Oenologie I*. Editions Dunod, Paris.
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. (1998). *Chimie du vin – Stabilisation et traitements. Traité d’oenologie 2*, 2ª Edição, Éditions Dunod, Paris.
- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. (1996). Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Research Biology and Medicine*, 20, 933-956.
- Sacchi K.L., Bisson L.F., Adam, D.O. (2005). A review of the effect of winemaking techniques on phenolic extraction in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56, 197-206.
- Satué-García M.T., Andrés-Lacueva C., Lamuela-Raventós R.M., Frankel E.N., (1999). Spanish sparkling wines (cavas) as inhibitors of in vitro human low-density lipoprotein oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 2198–2202.
- Seeram N.P., Aviram M., Zhang Y., Henning S.M., Feng L., Dher M., Heber D. (2008). Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol rich in beverages in Unites States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (4), 1415-1422.
- Sheth N.K., Wisniewski T.R., Franson T.R. (1988). Survival of enteric pathogens in common beverages: An in vitro study. *American Journal of Gastroenterology*, 83 (6), 658-660.
- Sies H. (1993) Strategies of antioxidant defence. *European Journal of Biochemistry*, 215 (2), 213-219.

Sims C.A., Eastridge J.S., Bates R.P. (1995). Changes in phenols, color, and sensory characteristics of muscadine wines by pre- and post-fermentation additions of PVPP, casein, and gelatine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 155-158.

Suárez R., Monagas M., Bartolomé B., Gómez-Cordovés C. (2007). Phenolic composition and colour of *Vitis vinifera* L. Merlot wines from different vintages and aging time in bottle. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 22 (2) 35-44.

Sun A.Y., Simonyi A., Sun G.Y. (2002). The french paradox and beyond: neuroprotective effects of polyphenols. *Free Radical Biology e Medicine*, 32, 314-318.

Tian L., Wan H., Abdallah A.M., Prinyawiwatku W., Xu Z. (2011). Red and white wines inhibit cholesterol oxidation induced by free radicals. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 59, 6453-6458.

Vaccari, N.F.S., Soccol M.C.H., Ide G.M. (2009). Compostos fenólicos em vinhos e seus efeitos antioxidantes na prevenção de doenças. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, 8 (1), 71-83.

Velioglu Y.S., Mazza G., Gao L., Oomah B.D., (1998). Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4113-4117.

Waterhouse A. (2005). Consumer labels can convey polyphenolic content: Implications for public health. *Clinical and Developmental Immunology*, 12(1), 43-46.

Weisse M.E., Eberly B., Person D.A. (1995). Wine as a digestive aid: comparative effects of bismuth salicylate and red and white wine. *British Medical Journal*, 23-30 (311), 1657-1660.

# CAPÍTULO 2

---

## 2. Introdução Geral

### 2.1 Breve perspectiva histórica

### 2.2 Regiões vitivinícolas

### 2.3 Castas

### 2.4 Composição química do vinho

### 2.5 Bibliografia

## 2.1 Breve perspectiva histórica

Desde a antiguidade que o vinho tem sido considerado um produto de destaque em todas as civilizações. "Fruto da videira e do trabalho do Homem", está sempre presente quando se fala em agricultura.

A história do vinho está sempre aliada à religião e ao misticismo, e tornou-se fonte de lendas e inspirações de mitos. As expressões "dádiva de deuses", "Sangue de Cristo", e "essência da própria vida" atribuídas a este produto corroboram bem o papel do vinho na vertente cultural bem como a sua importância na nossa civilização, cujos fundamentos se encontram no direito romano e na religião cristã, que desde sempre enaltecera e dignificara este produto da agricultura (IVV, 2014).

Sempre envolto em mitos e em muitas dúvidas, pensa-se que a vinha terá sido cultivada pela primeira vez em terras da Península Ibérica (vale do Tejo e Sado), cerca de 2 000 anos a.C., pelos Tartessos, dos mais antigos habitantes desta Península, cuja civilização parece ter sido bastante avançada. Estes habitantes estabeleciam negociações comerciais com outros povos, permutando diversos produtos, entre os quais o vinho, que veio a servir, provavelmente, de moeda de troca no comércio de metais (IVV, 2014).

Cerca do século X a.C. os Fenícios, acabaram por se apoderar deste comércio dos Tartessos, e pensa-se que tenham trazido algumas castas para a Península Ibérica. Mais tarde, os Gregos instalaram-se nesta Península e foram eles que desenvolveram a viticultura, dando uma particular atenção à arte de fazer vinho (Martins, 2006).

Com a invasão dos Árabes, no início do Século VIII, começava um novo período para a Viticultura Ibérica. Com todos os pressupostos desta cultura, nomeadamente, a proibição do consumo de bebidas fermentadas, pelo Corão, o emir de Córdoba que governava a Lusitânia, deu sempre muita importância ao vinho, não proibindo a cultura da vinha nem a produção de vinho, pois para este povo a agricultura era importantíssima (Martins, 2006). No entanto, nos séculos XI e XII, com o domínio dos Almorávidas e Almoadas, os preceitos do Corão foram levados com maior rigor, dando-se, então, uma regressão na cultura da vinha (IVV, 2014).

A reconquista cristã prolongou-se até meados do século XIII e a cultura da vinha foi retomada, pois o vinho era essencial para a celebração das missas (Martins, 2006).

Entre os séculos XII e XIII, o vinho constituiu o principal produto exportado. Documentos existentes designadamente doações, legados, livros confirmam a importância da vinha e do vinho no território português, mesmo antes do nascimento da nacionalidade. As lutas dão-se por todo o território e as constantes acções de guerra iam destruindo as culturas, incluindo a vinha (IVV, 2014).

Desde a fundação de Portugal, em 1143 por D. Afonso Henriques, e mais tarde a conquista aos mouros em 1249, que o território português se tornou num centro activo de colonização agrícola, nomeadamente na área da cultura da vinha (IVV, 2014).

O vinho passou, então, a fazer parte da dieta do homem medieval começando a ter algum significado nos rendimentos dos senhores feudais, inclusive nos impostos cobrados pela circulação do vinho. Nas épocas de abundância, era proibido vender vinho, antes de aquele que pertencia ao rei estar todo vendido (Martins, 2006).

Os vinhos de Portugal começaram a ser conhecidos até no norte da Europa. Foi na segunda metade do século XIV, que a produção de vinho começou a ter um grande desenvolvimento, renovando-se e incrementando-se a sua exportação. Lisboa tornou-se o maior centro de consumo e distribuição, devido à sua posição estratégica (Barreto, 1988). A expansão marítima portuguesa levava este produto ao mundo todo (IVV, 2014).

O século XVII, fica marcado pelo conhecimento de um conjunto de publicações de várias obras de cariz geográfico e relatos de viagens, de autores portugueses e estrangeiros, onde é referenciado o percurso histórico das zonas vitivinícolas portuguesas, o prestígio dos seus vinhos e a importância do consumo e do volume de exportações (Simões, 1998).

No século XIX, com o aparecimento da filoxera, houve uma destruição enorme no território vitivinícola português. A praga da filoxera, que apareceu inicialmente na região do Douro em 1865, rapidamente se espalhou por todo o país, devastando a maior parte das regiões vinícolas. Todas as zonas do país foram afectadas, à excepção da região de colares, pois a natureza arenosa do solo, servia de barreira e a filoxera não atacava essas raízes (Martins, 2006).

Em 1907/1908, iniciou-se o processo de regulamentação oficial de várias outras denominações de origem portuguesas. Para além da região produtora de Vinho do Porto e dos vinhos de mesa Douro, demarcavam-se as regiões de produção de alguns vinhos, já então famosos, como são o caso dos vinhos da Madeira, Moscatel de Setúbal, Carcavelos, Dão, Colares e Vinho Verde (Lucena, 1999).

Em 1929, começou a reorganização do sector do vinho e foram criadas entidades reguladoras e coordenadoras, a Federação de Viticultores do Dão, a Federação de viticultores dos vinhos Verdes. Em 1932 criou-se a Casa do Douro, em 1933 o instituto do vinho do Porto e do Grémio dos Exportadores e logo a seguir, em 1937, a Junta Nacional do Vinho (Martins, 2006).

A política da qualidade dos vinhos portugueses é reforçada e evidenciada, quando foi criada a classificação de “Vinho Regional”, para os vinhos de mesa com indicação geográfica, a partir do conceito de Denominação de Origem que já estava referenciado na legislação comunitária. É nesta

conjectura que são constituídas as Comissões Vitivinícolas Regionais (CVR's) (associações interprofissionais regidas por estatutos próprios). Estas Comissões têm como objectivos a gestão das Denominações de Origem e dos Vinhos Regionais, de aplicação, vigilância e cumprimento da respectiva regulamentação. Também têm um papel fundamental na preservação da qualidade e do prestígio dos vinhos portugueses (Martins, 2006; IVV, 2014).

Actualmente, existem no total 14 Comissões Vitivinícolas Regionais, sendo elas:

- Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes
- Comissão Vitivinícola Regional de Trás-os-Montes
- Instituto dos Vinhos do Douro e Porto, I.P.
- Comissão Vitivinícola Regional Távora-Varosa
- Comissão Vitivinícola da Bairrada
- Comissão Vitivinícola Regional do Dão
- Comissão Vitivinícola Regional da Beira Interior
- Comissão Vitivinícola da Região de Lisboa
- Comissão Vitivinícola Regional do Tejo
- Comissão Vitivinícola Regional da Península de Setúbal
- Comissão Vitivinícola Regional Alentejana
- Comissão Vitivinícola do Algarve
- IVBAM - Instituto do Vinho, do Bordado e do Artesanato da Madeira, I.P.
- Comissão Vitivinícola Regional dos Açores

Estão reconhecidas e protegidas, na totalidade do território português, 33 Denominações de Origem e 8 Indicações Geográficas.

## **2.2 Regiões Vitivinícolas em estudo**

Portugal é um país de pequenas montanhas e muitas colinas, mas do ponto de vista do solo apresenta um mapa bastante diversificado, podendo ser organizado em quatro grupos distintos:

1. Uma zona de solos graníticos, concentrada na região dos Vinhos Verdes e Dão, com alguns apontamentos no Douro e pontualmente no Alto e Baixo Alentejo;
2. Uma zona de xisto, bastante espalhada por todo o país, com principal relevância no Douro e pontualmente na Beira Baixa, Alto Ribatejo, Alto e Baixo Alentejo. Os solos xistosos no Douro são uma marca importante na produção de vinho do Porto;
3. Uma zona de calcários, estes bastante diversos, com franca expressão nas zonas da Bairrada, Norte da Estremadura, Setúbal e Algarve;
4. Uma zona de bacias sedimentares terciárias onde estão englobado todo o Ribatejo, Palmela e algumas zonas do interior e da costa alentejana (Martins, 2006).

A diversidade dos solos, associada à variedade orográfica, origina zonas muito diversas no clima, também influenciado pelo Oceano Atlântico. Esta proximidade ao mar, implica uma menor amplitude térmica, ou seja, uma diferença menor entre a temperatura média do mês mais quente e a do mês mais frio. Esta influência é nitidamente mais perceptível em toda a costa algarvia e atlântica (Martins 2006).

A Figura 2.1 representa as Regiões vitivinícolas de Portugal.

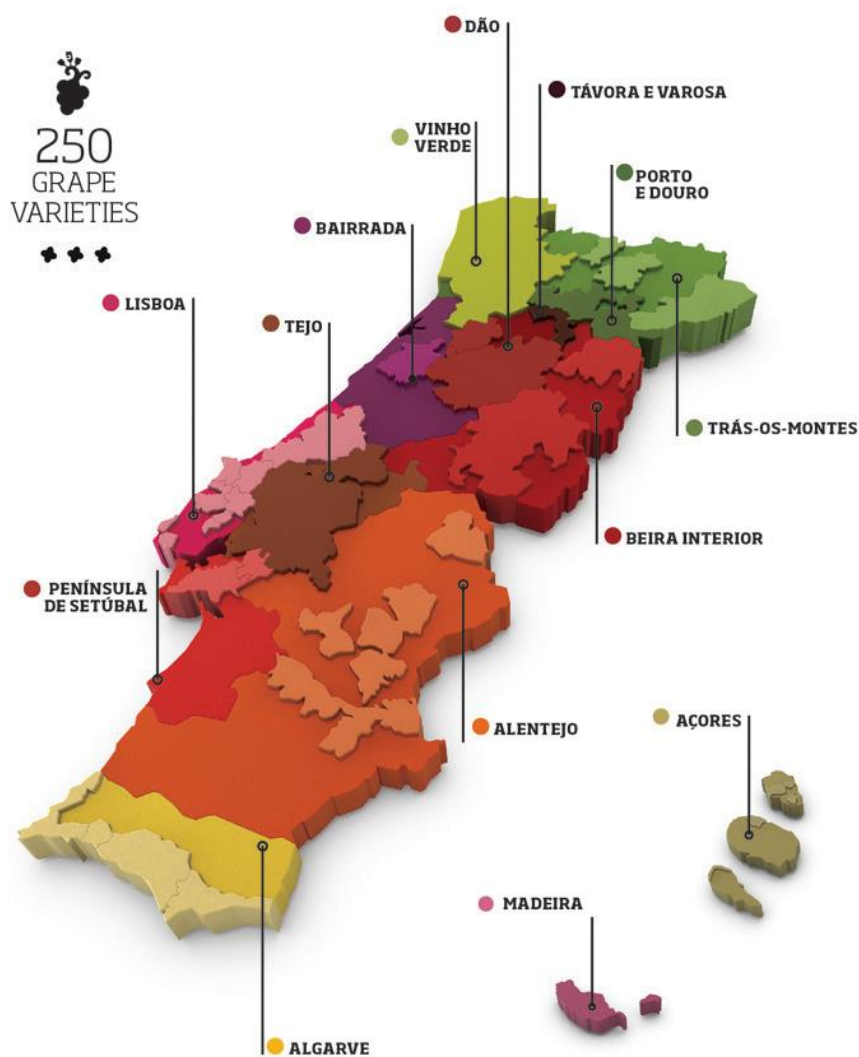


Figura 2.1: Regiões Vitivinícolas de Portugal (Wines of Portugal, 2014).



### 2.2.1 Algarve

No extremo Sul de Portugal Continental, o Algarve é uma zona característica, definida pela proximidade do mar, pelo clima, pela vegetação natural e pela cultura marcada pela longa ocupação árabe (IVV, 2014).

O clima é mediterrânico, pois devido à sua localização meridional e a protecção da barreira montanhosa, que reduz os ventos frios do Norte e a exposição em anfiteatro virado ao Sul, é definido como sendo, quente, seco, pouco ventoso, amplitudes térmicas muito reduzidas e com uma média de insolação acima das 3000 horas de sol por ano (IVV, 2014).

Os solos são litólicos, não húmicos, de arenitos, grés de Silves ou afins, rego solos psamíticos, solos mediterrânicos vermelhos ou amarelos de arenitos e de rañas, podzóis e aluvios solos (IVV, 2014).

Dada a tipicidade que as condições edafoclimáticas conferem aos vinhos, existem no Algarve quatro Denominações de Origem Controlada para os VQPRD "Lagoa", "Lagos", "Portimão" e "Tavira". O Vinho Regional "Algarve" produz-se em toda a Região do Algarve.

O Algarve, é a zona mais quente do país. No entanto, os vinhos brancos e rosés, são considerados frescos e atraentes, enquanto que os tintos são considerados aromáticos e elegantes. Tal facto, pode ser justificado, porque o mar mantém o Algarve mais frio, do que o Alentejo, por exemplo, especialmente, sobre as colinas panorâmicas ao norte do Algarve (Wines of Portugal, 2014).

As principais uvas brancas, são: Síria, Arinto e Malvasia Fina (apenas a última em Lagos). As principais uvas tintas, são: Negra Mole, Trincadeira e Castelão (Wines of Portugal, 2014).

### 2.2.2 Alentejo

São os acidentes orográficos do Alentejo que se distinguem na imensidão dos horizontes planos desta região, sendo que os mais importantes são as serras de Portel (421 m), Ossa (649 m) e S. Mamede (1025 m). Mas, é nas elevações isoladas que se geram os microclimas propícios ao plantio da vinha e que conferem qualidade às uvas (IVV, 2014).

As vinhas localizam-se na sua maioria, em substrato geológico de rochas plutónicas (granitos tonalitos, sienitos e sienitos nefelínicos), sendo contudo de salientar a diversidade de manchas pedológicas nas quais as vinhas são instaladas (nomeadamente manchas xistosas e argilo-calcárias) (IVV, 2014).

A posição meridional desta região é a principal responsável pelas características Mediterrânica e Continental do clima. A insolação tem valores bastante elevados, o que beneficia a maturação das

uvas, principalmente nos meses que antecedem a vindima, conferindo às uvas uma desejável acumulação de açúcares e de matérias corantes na película dos bagos (IVV, 2014).

Apesar de ser uma região tradicionalmente vitivinícola, os melhores terrenos são eleitos para a cultura cerealífera e exploração agro-pecuária, enquanto a vinha e a oliveira, dada a sua rusticidade, assentam nos solos com fraca capacidade de uso. Apenas 5% da terra é dedicada à produção vitivinícola (Wines of Portugal, 2014).

A similaridade das características organolépticas do vários VQPRD do Alentejo, justificam a Denominação de Origem "Alentejo", na qual estão incluídas as seguintes 8 sub-regiões: "Portalegre", "Borba", "Redondo", "Reguengos", "Vidigueira", "Évora", "Granja-Amareleja" e "Moura". O Vinho Regional "Alentejano" é produzido em toda a região vitivinícola Alentejo.

A sub-região de Portalegre, na direção da fronteira espanhola, a altitude e o clima frio propiciam a produção de vinhos muito elegantes. Por sua vez, a região central, em torno das cidades de Évora, Borba, Estremoz e Reguengos, é mais quente e os vinhos são caracterizados pela acidez equilibrada. Mais ao sul, próximo de Beja, os grandes vinhos são influenciados pelo solo que varia entre granito e xisto de giz (Wines of Portugal, 2014).

As principais uvas tintas da Região do Alentejo, variável com a sub-região, são: Aragonez, Trincadeira, Castelão, Alfrocheiro e Alicante Bouschet (Wines of Portugal, 2014).

As principais uvas brancas da Região do Alentejo, variável com a sub-região, são: Arinto, Antão Vaz, Roupeiro, Fernão Pires, Perrum.

### **2.2.3 Península de Setúbal**

Esta região divide-se em duas zonas orográficas completamente distintas: uma a Sul e Sudoeste, montanhosa, formada pelas serras da Arrábida, Rosca e S. Luís, e pelos montes de Palmela, S. Francisco e Azeitão, estes recortados por vales e colinas, com altitudes entre os 100 e os 500 m. A outra, pelo contrário, é plana, prolongando-se em extensa planície junto ao rio Sado (IVV, 2014).

O clima define-se como misto, subtropical e mediterrânico e sofre as influências do mar e das bacias hidrográficas do Tejo e do Sado, também pelas serras e montes que se situam na região e tem fracas amplitudes térmicas e um índice pluviométrico que se situa entre os 400 a 500 mm (IVV, 2014).

Os solos são argilo-arenosos ou franco-argilo-arenosos, calcários com ligeira alcalinidade, alguns deles compactos e férteis (IVV, 2014).

É nesta região vitivinícola que se produz o famoso e tão apreciado Moscatel de Setúbal, pois aqui predominam os vinhedos da variedade Moscatel denominada como DOC Setúbal (Denominação de Origem), destinadas a produção dos vinhos doces clássicos de Portugal (Moscatéis de Setúbal), e

também a tinta Castelão, muito mais adaptada aqui do que no resto de Portugal, base da produção dos tintos finos de Palmela (segunda DOC da região). Para ter a denominação DOC Palmela, o vinho tem de conter pelo menos 67% da uva Castelão. Esta casta é particularmente bem-sucedida nesses solos quentes e arenosos e seus vinhos são frutados, com moderado álcool e taninos maduros evoluindo com a idade. Notas de cedro, caixa de charuto, denotam seu caráter e complexidade. Quanto aos brancos, são secos e perfumados, produzidos geralmente com Fernão Pires e Moscatel de Setúbal (Wines of Portugal, 2014).

A qualidade dos vinhos desta região justificou o reconhecimento das Denominações de Origem Controladas "Setúbal" para a produção do vinho generoso, e "Palmela", na qual, para além de vinho branco e tinto, se inclui também a produção de vinho frizado, espumante, rosado e licoroso. O vinho com IG "Península de Setúbal" produz-se em todo o distrito de Setúbal (IVV, 2014).

As principais uvas tintas da Região de Península de Setúbal, para a sub-região Setúbal, são: Aragonez, Bastardo, Castelão, Touriga Franca, Touriga Nacional, Trincadeira, Moscatel Roxo. Para Palmela: Alicante Bouschet, Aragonez, Bastardo, Cabernet Sauvignon, Castelão, Merlot, Petit Verdot, Syrah, Tannat, Tinta Miúda, Tinto Cão, Touriga Nacional, Trincadeira (Wines of Portugal, 2014).

As principais uvas brancas da Região de Península de Setúbal, para a sub-região Setúbal, são: Antão Vaz, Arinto, Fernão Pires, Malvasia Fina, Moscatel Galego Branco, Moscatel de Setúbal, Rabo de Ovelha, Roupeiro Branco, Verdelho, Viosinho. Para Palmela: Alvarinho, Antão Vaz, Arinto, Chardonnay, Fernão Pires, Loureiro, Malvasia Fina, Moscatel Galego Branco, Moscatel de Setúbal, Pinot Blanc, Rabo de Ovelha, Roupeiro Branco, Sauvignon, Semillon, Verdelho e Viosinho (Wines of Portugal, 2014).

#### **2.2.4 Tejo**

Situada no Centro de Portugal, a região possui inegáveis condições naturais para o desenvolvimento das atividades agrícolas, florestais e pecuárias.

A Serra de Aires e Candeeiros, delimita a zona do Médio Tejo e a zona da Lezíria do Tejo, e o Rio Tejo, ao nível hidrográfico. É este acidente orográfico que define o clima como sul-mediterrânico temperado, com uma queda anual pluviométrica de cerca de 500-600 mm (IVV, 2014).

Encontramos nesta Região três zonas distintas de produção vitivinícola, conhecida como "O CAMPO", "O BAIRRO" e a "CHARNECA".

O CAMPO, junto ao Rio Tejo, zona de vastas planícies, é também conhecido como a LEZÍRIA DO TEJO. No inverno está sujeito a inundações, que se causam alguns transtornos, são também responsáveis pelos elevados índices de fertilidade que aqueles solos de aluvião possuem. A maioria dos viticultores entregam suas colheitas para cooperativas produtoras e o vinho produzido, em geral, é suave e fácil de beber, com predominância tintos e rosés frutados, e os brancos por sua vez são

aromático e para consumo diário. Por ser uma região fértil, considerada não propícia para a viticultura, alguns desses antigos vinhedos estão sendo dirigidos para outras culturas, nomeadamente, melão, morango, tomate, que se adaptam muito melhor nessas terras fluviais. É, por excelência a zona dos vinhos brancos, onde a casta Fernão Pires é predominante (IVV, 2014; Wines of Portugal, 2014).

O BAIRRO, zona de montanha, situado entre o Vale do Tejo e Porto de Mós, Candeeiro e Montejunto, com solos argilo-calcáreos, é a zona ideal para as castas tintas, nomeadamente a Castelão e a Trincadeira (IVV, 2014).

Por sua vez, A CHARNECA, localizada a sul do CAMPO, sul-leste do rio Tejo, fronteira com o Alentejo, é a zona que produz as condições ideais para vinhos de afinamento, brancos e tintos, apesar de apresentar rendimentos abaixo da média da região. É também a zona mais quente e seca desta região (IVV, 2014).

### **2.2.5 Lisboa**

Está identificada como uma das maiores regiões vitivinícolas do país em termos de área de vinha e de produção de vinho, a área da região de produção da Indicação Geográfica Lisboa, abrange todos os concelhos da faixa atlântica a Norte do estuário do Tejo, limitando a Norte com a Beira e a Leste com o Ribatejo (IVV, 2014).

A Sul, o solo é argilo-calcário e argilo-arenoso, com estratos de basalto e de granito, com clima temperado, sem grandes amplitudes térmicas, com uma queda pluviométrica anual que se situa entre os 600--700 mm. Aqui estão definidas as três Denominações de Origem conhecidas pela sua tradição e prestígio: são elas, caminhando de Leste para Oeste, Bucelas, Carcavelos e Colares (IVV, 2014).

Na parte central da região, estão reconhecidas as vinhas que dão lugar à Indicação Geográfica Lisboa e pela elevada qualidade, as Denominações de Origem "Alenquer", "Arruda", "Torres Vedras" e "Óbidos" (IVV, 2014).

Junto ao mar é de referir uma zona produtora de vinhos particularmente vocacionados para a produção de aguardentes de qualidade e que mereceram o reconhecimento da Denominação de Origem "Lourinhã".

Na zona mais a Norte, distingue-se uma vasta região de vinha que se estende desde as encostas das serras dos Candeeiros e de Aires até ao mar. Ali, produzem-se os vinhos com direito à Denominação de Origem "Encostas d'Aire" as sub-regiões desta DO, "Alcobaça" e "Ourém" (IVV, 2014).

De referenciar ainda, a produção do "Vinho Leve" com características muito próprias que o tomam bastante apreciado, em especial no tempo quente, importa também referir os espumantes com IG Lisboa (IVV, 2014).

As principais uvas brancas da Região de Lisboa, são: Arinto, Fernão Pires, Malvasia, Seara-Nova e Vital. Enquanto as uvas tintas, estão definidas, como sendo, Alicante Bouschet, Aragonez, Castelão, Tinta miúda, Touriga Franca, Touriga Nacional e Trincadeira (Wines of Portugal, 2014).

### **2.2.6 Verdes**

O VQPRD "Vinho Verde" caracteriza-se por possuir características únicas dignas do reconhecimento desta Denominação de Origem, a "agulha", a frescura e os aromas intensos nos vinhos brancos, a juventude nos vinhos tintos, são um conjunto de factores muito específicos que definem a sua tipicidade (IVV, 2014).

Efectivamente a "agulha", é também comum aos espumantes, aos vinagres e às «Aguardentes Bagaceirase de Vinho» da Região dos Vinhos Verdes.

A Portaria n.º 28/2001, de 16 de Janeiro, reconheceu as seguintes nove sub-regiões para os produtos abrangidos pelos Estatutos da Região Demarcada que podem ser utilizados como complemento da Denominação de Origem: "Amarante", "Ave", "Baião", "Basto", "Cávado", "Lima", "Monção", "Paiva" e "Sousa" (IVV, 2014).

Salienta-se que a área de produção do Vinho Regional "Minho" coincide geograficamente com a área de produção da Região Demarcada dos Vinhos Verdes. Os vinhos Regional "Minho", podem apresentar características físico-químicas e sensoriais diferentes ou serem elaborados com diversas outras castas, apresentando elevados padrões de qualidade (IVV, 2014).

As principais uvas brancas da Região dos Vinhos Verdes, conforme a sub-região, são: Alvarinho, Arinto Aveso, Azal, Loureiro e Trajadura. No caso das uvas tintas e variando também com a sub-região, temos as castas Alvarelhão, Amaral, Borraçal, Espadeiro, Padeiro, Pedral, Rabo de Anho e Vinhão (Wines of Portugal, 2014).

### **2.2.7 Dão**

Na zona da Beira alta, encontra-se a IG "Terras do Dão", situada no centro Norte de Portugal, encontra-se rodeada a Poente pelos picos do Caramulo e do Buçaco e a Norte e Leste pelas serras da Nave e da Estrela que constituem uma barreira importante às massas húmidas do litoral e aos ventos a grestes continentais (IVV, 2014).

Esta região, possui solos graníticos geralmente de baixa fertilidade, com afloramentos xistosos a Sul e a Poente. As vinhas encontram-se entre as cotas de 400-500 m até aos 800 m. Possui um clima temperado, bastante frio e chuvoso no Inverno e muito seco e quente no Verão (IVV, 2014).

Um pouco a Norte desta região, podem ser produzidos os vinhos com a DO "Lafões". Os solos desta região são de origem granítica com manchas de xistos pré-câmbrios, húmicos e férteis. As semelhanças com a região dos Vinhos Verdes, é notória, quer pelo tipo de condução das videiras que se encontram nos campos de cultura a servir de bordaduras, em latadas ou ramadas, predominando desta forma a vinha alta, quer pelas características do vinho branco (pouco alcoólico, rico em ácido málico e bastante frutado) e do vinho tinto, com boa capacidade de envelhecimento (IVV, 2014).

As principais uvas brancas da Região do Dão, são: Encruzado, Bical, Cercial e Malvasia. Enquanto que nas uvas tintas predominam as castas, Touriga Nacional, Alfrocheiro, Jaen, Rufete e Aragonez (Wines of Portugal, 2014).

### **2.2.8 Trás-os-Montes**

Os solos desta região são predominantemente formados por xistos pré-câmbrios e arcaicos, com algumas manchas graníticas, existindo numa pequena área manchas calcárias de gneisses e de aluvião (IVV, 2014).

Os vinhos da Região de Trás-os-Montes são bastante distintos, em função dos microclimas em que têm origem (altitude, exposição solar, pluviosidade, temperatura, etc.). Assim, na zona Norte, encontramos a DO Trás-os-Montes com as suas sub-regiões "Chaves", "Valpaços" e "Planalto Mirandês". O vinho com indicação geográfica, comumente designado por Vinho Regional "Transmontano" produz-se em toda a região de Trás-os-Montes (IVV, 2014).

As principais uvas brancas de Trás-os-Montes, são: Côdega de Larinho, Fernão Pires, Gouveio, Malvasia Fina, Rabigato, Síria e Viosinho. Enquanto nas uvas tintas predominam as castas, Bastardo; Marufo, Tinta Roriz, Touriga Franca, Touriga Nacional e Trincadeira (Wines of Portugal, 2014).

## **2.3 Sector vitivinícola português**

A videira é uma planta muito disseminada por todas as zonas onde exista um clima temperado, especialmente no Mediterrâneo. Existem várias famílias de vides, mas na Europa, a dominante é a *Vitis vinifera*. É dentro desta família *vinifera*, que se desenvolvem as castas. As que não pertencem a esta família, são denominadas de híbridas e não são consideradas aptas à produção de vinho de qualidade.

Esta planta está denominada, historicamente por resistir a quase todas as doenças e pragas. Em Portugal, nos solos tão diferentes e com condições climáticas tão variadas e tecnologias de produção diversas, produz, necessariamente vinhos distintos. Por esta razão, encontramos em Portugal, vinhos brancos ácidos e pouco encorpados, ao lado de vinhos brancos alcoólicos e persistentes. Da mesma forma, podemos encontrar vinhos tintos com pouca cor e aroma e vinhos tintos cheios de cor, aromas e corpo, com elevado grau alcoólico. Ou seja, o solo, o clima, aliados à casta plantada em determinada zona, bem como as técnicas de plantação e produção, traduzem-se em vários tipos de vinho, em função destas variantes (Martins, 2006).

O sector vitivinícola português revela cada vez mais importância com o papel que desempenha na economia nacional e a nível social. É o Instituto da Vinha e do Vinho, I.P. (IVV), o organismo oficial de recolha e tratamento de dados sobre o sector.

Estes dados estatísticos de produção, exportação, importação e consumo de vinho ajudam a compreender a evolução do sector vitivinícola português, além de permitirem a avaliação dos mercados onde o vinho português tem representação.

A área de vinha tem oscilado nos últimos anos, crescendo em algumas regiões, como o Douro e Alentejo, e diminuindo por abandono ou arranque. A produção total de vinho também varia de ano para ano, pois depende sempre das condições climáticas e tem oscilado entre os 6 e os 8 milhões de hectolitros por vindima. Devido a este valor elevado, torna-se uma produção excedentária para o mercado interno, tornando-se necessário exportar (Salvador, 2005).

A fonte dos dados estatísticos apresentados seguidamente é do IVV e reflete várias campanhas vitivinícolas.

A Figura 2.2 dá-nos uma visão da produção nacional de vinho (unidade 1000 hl) por região, onde a Região do Douro é visivelmente a que se traduz com valores mais altos em todas as campanhas vitivinícolas, seguida da Região das Beiras e Lisboa. As restantes Regiões vitivinícolas apresentam valores similares em todas as campanhas, não revelando aumentos ou decréscimos significativos. De referir, que as regiões do Algarve, Açores e Madeira são as que apresentam valores muito inferiores às restantes, justificado pela sua área de vinha que é bastante inferior às outras regiões. A campanha de 2007/2008, ainda não tem dados disponíveis para a Região do Douro.

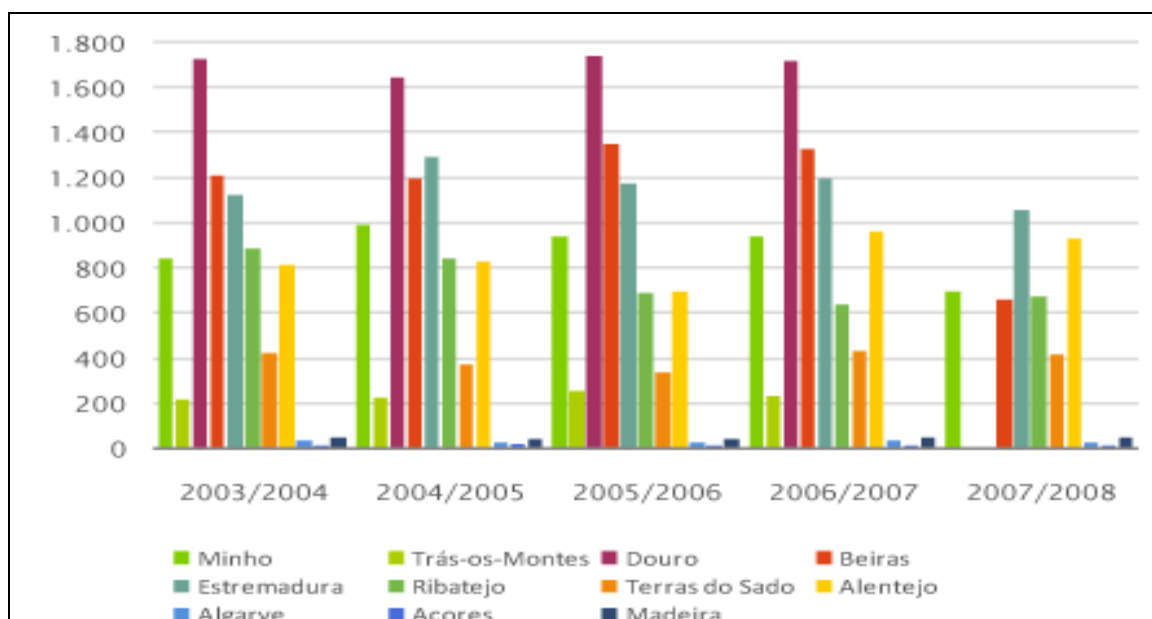


Figura 2.2: Produção Nacional de vinho por Região Vitivinícola (Infovini, 2014).

A produção e o consumo de vinho em Portugal, ilustrado em gráfico na figura seguinte, mostra que ambos estão com valores muito semelhantes ao longo das campanhas vitivinícolas, não havendo oscilações significativas. Na campanha de 2002/2003, a produção apresentou os valores mais baixos (cerca de 6700hl de vinho), das restantes, ao contrário do consumo (5200 hl) que revelou os valores mais altos (Infovini, 2014).

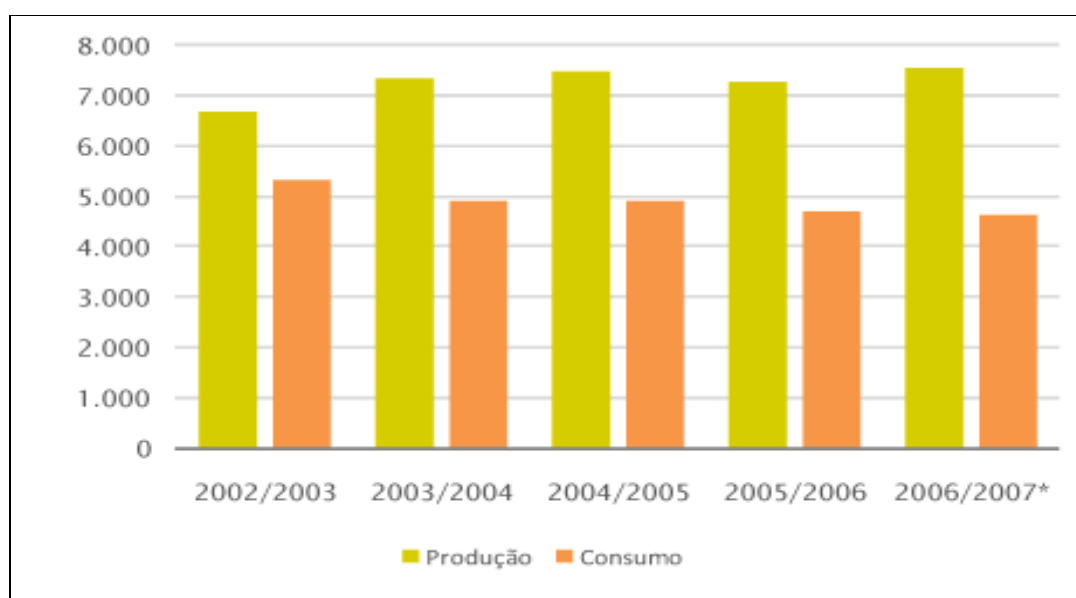


Figura 2.3: Evolução da Produção e Consumo de vinho em Portugal (volume – 1000hl) (Infovini, 2014).

Em relação ao consumo mundial de vinho, Portugal está em 11º lugar. A França e os Estados Unidos têm a liderança com cerca de 30 milhões de hectolitros, enquanto Portugal está abaixo dos 5 milhões de hectolitros. Também abaixo destes valores, estão países como Canadá, África do Sul, Brasil, Japão, Grécia, Chile e Roménia.



Apesar de a Figura 2.4 evidenciar apenas os dados de 2012, o IVV disponibiliza a evolução do consumo mundial de vinho desde 2000 até 2012. Sabe-se que Portugal teve um decréscimo no consumo de 1,0%, enquanto a França reduziu cerca de 12% a par com a Espanha que reduziu 34%. Os países que aumentaram drasticamente o consumo são a Federação Russa com 121% e a China com 66%.

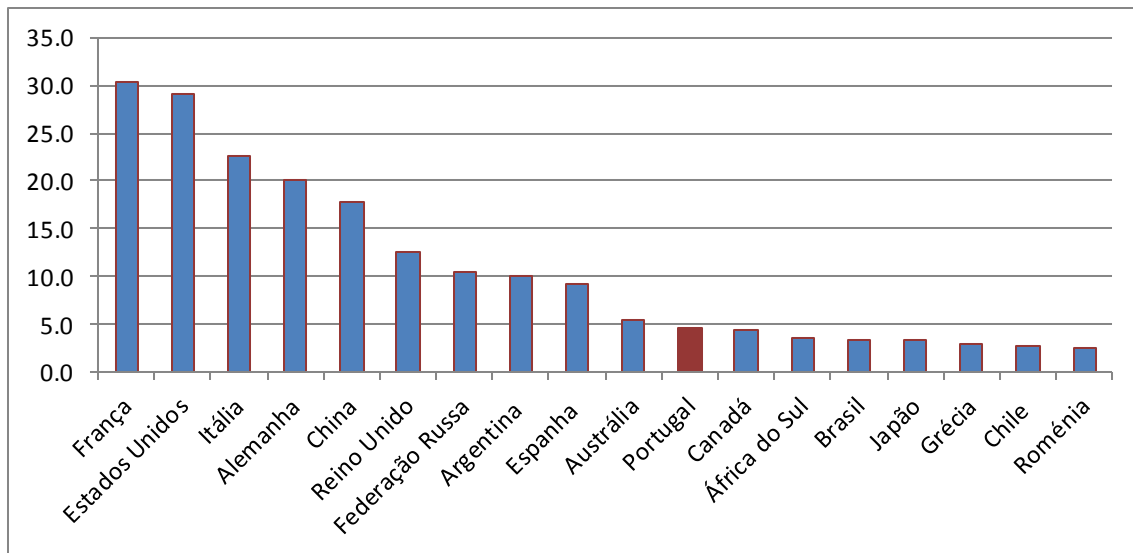


Figura 2.4: Consumidores mundiais de vinho – ano de 2012 (IVV, 2014).

Salvador, refere que há 30 anos um português bebia em média 130 litros por ano, mas hoje em dia, consome apenas 50 litros/ano. A diminuição drástica do consumo deve-se em muito às campanhas publicitárias da condução automóvel, pela autoridade Nacional para a Segurança rodoviária e também ao estado geral da saúde das pessoas (Salvador, 2005).

## 2.4 Castas

A existência no nosso país de um número significativo de sinónimos utilizados para uma mesma casta, resultante de tradições culturais, justificou a adopção de uma nomenclatura oficial, compatível com o Código Internacional de Nomenclatura Botânica, o Código Internacional de Nomenclatura de Plantas Cultivadas, o Código de Propriedade Industrial e, ainda, com o regime jurídico de protecção das denominações de origem e das indicações geográficas vitivinícolas. Foi então, elaborada a Lista das Castas Aptas à Produção de Vinho que constitui, simultaneamente, a base para actualização do Regulamento (CEE) nº 3201/90, da Comissão, de 16 de Outubro, relativo à rotulagem de vinhos especificamente quanto aos nomes de castas que podem figurar na rotulagem dos VQPRD e dos Vinhos Regionais. Assim e com base neste Regulamento, cada casta é identificada por um nome principal e, quando justificável por tradições culturais, por um sinónimo reconhecido, mas com uma utilização que se pretende equivalente (Martins, 2006; IVV, 2014).

#### **2.4.1 Antão Vaz**

Casta branca autóctone, é principalmente cultivada nas diversas sub-regiões do Alentejo e na IGP da Península de Setúbal. De vigor elevado e com boa produtividade, prefere solos profundos e secos, mas férteis, sendo exigente em níveis de calor e insolação. Os vinhos geralmente de cor citrina clara e intensidade média, com notas aromáticas de frutos tropicais maduros. Na boca, os vinhos são macios, ligeiramente acidulose e estruturados, com um final persistente e harmonioso (Salvador, 2005; Böhm, 2007; IVV, 2014).

#### **2.4.2 Fernão Pires**

É mais cultivada nas zonas do centro e sul, especialmente na zona da Bairrada (onde é conhecida por Maria Gomes), Estremadura, Tejo e Setúbal.

A casta Fernão Pires tem uma maturação muito precoce, por isso é uma das primeiras castas portuguesas a ser vindimada. Desenvolve-se melhor em solos férteis de clima temperado ou quente, pois é muito sensível às geadas (Salvador, 2005, Böhm, 2007).

Os aromas desta casta são muito frutados, maçã e notas citrinas, também apresenta aromas florais encorpados e com alguma complexidade. Esta casta, geralmente entra na composição de vinhos de lote com outras variedades que possuem uma melhor acidez, pois esta casta apresenta acidez baixa ou média, devido à sua rápida evolução durante o período de maturação (Böhm, 2007).

#### **2.4.3 Arinto**

A casta Arinto é cultivada em todo o país, desde o Douro ao Alentejo, com especial destaque na DOP Bucelas. Tem tendência para produzir mostos ácidos, e é também por isso que é cultivada também entre Douro e Minho, com o nome de Pedernã.

Com grande valor do ponto de vista enológico, os vinhos apresentam geralmente uma cor cítrica aberta e boa acidez, com aromas cítricos e por vezes algum mineral, medianamente intensos e com elevada capacidade de envelhecimento, tendo uma evolução interessante no seu primeiro ano de vida, conservando essa complexidade aromática durante dois ou três anos, o que muito os caracteriza (Salvador, 2005, Böhm, 2007,).

Na prova, os vinhos de Arinto são muito frescos, devido à acidez natural, e aromaticamente muito intensos, originando assim, vinhos equilibrados e muito característicos.

#### 2.4.4 Chardonnay

A Chardonnay é uma referência para todos os amantes de vinho de todo o Mundo, reconhecida e apreciada a nível internacional. A sua terra natal é a Borgonha, em França, onde são produzidos excelentes e requintados vinhos brancos, mas também floresce nas mais diversas partes do globo (IVV, 2014).

A casta Chardonnay é uma casta muito versátil que permite obter vinhos com diferentes aromas e sabores. Utilizada para a produção de vinhos secos brancos, espumantes e champanhe, assume assim a sua versatilidade.

Na região do Alentejo, e devido aos Verões quentes e secos, a casta Chardonnay é bastante complexa e agradável, permitindo dar corpo e untuosidade aos vinhos brancos alentejanos (Salvador, 2005, Böhm, 2007).

Para esta casta o momento da vindima é crucial, pois tem tendência a perder a sua acidez decisiva nas últimas fases da maturação. Quando a maturação é bem acompanhada, leva à produção de vinhos encorpados, de teor alcoólico relativamente elevado, com uma boa capacidade de envelhecimento em garrafa (apesar de não ir muito mais além das duas décadas) e com uma variedade de componentes aromáticos tais como maçã, pêra, citrinos, frutos tropicais, baunilha, tabaco e menta. Embora possa ser feita uma fermentação fria e longa seguida de engarrafamento rápido, os vinhos Chardonnay mais complexos são fermentados e envelhecidos em pequenos barris de carvalho, seguindo-se uma fermentação maloláctica, processo que conferirá um toque torrado e amanteigado ao aroma e sabor do vinho (Enoteca, 2014).

#### 2.4.5 Verdelho

A Verdelho tem grande fama a nível internacional e é uma das castas brancas de maior sucesso na Madeira, onde os produtores já não dispensam a sua presença nos vinhos. Fora do nosso país, adquiriu especial importância em países do Novo Mundo, nomeadamente na África do Sul, Canárias e Austrália (IVV, 2014).

Os vinhos da casta Verdelho apresentam aromas de fruta exótica e na boca são bem estruturados, equilibrados e persistentes. Geralmente, têm um teor alcoólico elevado (Salvador, 2005, Böhm, 2007).

É uma casta que se adapta bem em climas quentes, daí a sua presença no sul do país.

#### **2.4.6 Malvasia Fina**

A Malvasia Fina é essencialmente plantada no interior do norte de Portugal, na região do Douro e na sub-região Távora-Varosa. A sua presença também se faz notar na zona de Portalegre (onde se denomina Arinto Galego) e no Dão (onde é conhecida por Assario).

É uma casta que não tolera temperaturas muito altas, por isso é necessário estudar a época ideal para realizar a vindima de modo a evitar a deterioração dos bagos. É particularmente sensível à podridão e a algumas doenças e pragas da vinha, como oídio e o desavinho. A Malvasia Fina produz vinhos de acidez moderada e de aromas sabores delicados e pouco complexos (Salvador, 2005, Böhm, 2007).

#### **2.4.7 Alicante Bouschet**

Apesar de não ser formalmente uma casta portuguesa, a Alicante Bouschet está tão enraizada no património colectivo do Alentejo, onde é o seu habitat natural, que hoje a assumimos como tal. Na verdade é uma variedade apátrida, nascida do casamento forçado entre as castas Petit Bouschet e Grenache (IVV, 2014).

É uma variedade tintureira, das poucas raras existentes no mundo, capaz de proporcionar vinhos intensos e carregados de cor, característica que deu origem a uma das sinonímias não oficiais pela qual é conhecida - "Tinta de Escrever".

Entre os seus múltiplos atributos, surgem qualificativos como estrutura, firmeza, tanino e cor.

É uma casta de lote, pois acrescenta cor, estrutura e volume (Salvador, 2005, Böhm, 2007).

Dos seus descritivos aromáticos constam os frutos silvestres, cacau, azeitona e notas vegetais. É, seguramente, a casta estrangeira mais portuguesa de Portugal.

#### **2.4.8 Alfrocheiro**

É cultivada em diversas regiões do país com especial destaque na DOP Dão, produz vinhos de boa qualidade, desde que as uvas estejam em bom estado sanitário.

Os vinhos jovens apresentam geralmente uma cor granada intensa e aroma frutado forte, com taninos macios e bem equilibrados, demonstrando boa aptidão para o envelhecimento, principalmente quando feito em madeira nova de carvalho. É uma casta multifacetada, pois conhecem-se dela, espumantes de muita qualidade.

#### **2.4.9 Tinta Roriz/Aragonez**

Casta tinta ibérica, é cultivada em diversas regiões com especial destaque para as DOP Douro, Porto e Trás-os-Montes, apresentando-se no geral com um vigor médio a elevado e elevada homogeneidade de produção.

Casta de preferência de preferir solos profundos, bem drenados com reduzida disponibilidade hídrica e um clima seco e muito quente (Salvador, 2005, Böhm, 2007).

Os mostos possuem um potencial alcoólico e uma acidez média. Os vinhos obtidos são macios, intensidade de cor média (rubi), aromaticamente intensos e complexos, desenvolvendo aromas de ameixa e frutos silvestres. Possui potencial de envelhecimento médio (IVV, 2014).

#### **2.4.10 Castelão/Periquita/João de Santarém**

Casta tinta autóctone, é cultivada em diversas regiões do país devido à sua versatilidade, com especial incidência nas áreas das IGP Lisboa, Tejo, Península de Setúbal e Alentejo.

Variando com o clima e solos, os vinhos obtidos possuem tons granada e um aroma intenso frutado, são geralmente macios com algum ácido, equilibrados e persistentes, apresentando boa aptidão para envelhecimento em madeira (Salvador, 2005, Böhm, 2007).

#### **2.4.11 Tinta Miúda**

Casta tinta mediterrânica de origem desconhecida, é cultivada em diversas regiões do país, com especial destaque na área da diversa DOP abrangidas pela IGP Lisboa (Vinhos de Lisboa, 2014).

É uma casta de vigor elevado e maturação tardia que se adapta bem aos porta-enxertos comuns preferencialmente de ciclo curto e a qualquer tipo de poda, de preferência cordão. Prefere climas quentes e secos e adapta-se bem a diferentes tipos de solos, havendo no entanto, algum perigo de falta de maturação quando instalada em solos férteis e húmidos. Os vinhos produzidos, geralmente de boa qualidade e cor intensa, encorpados, com adstringência que se vai atenuando com o envelhecimento (geralmente com boa capacidade de envelhecimento) tornam-se muito agradáveis, com destaque para o seu *bouquet* (Böhm, 2007).

#### **2.4.12 Touriga Nacional**

Casta tinta autóctone é cultivada em todo o país, de Norte a Sul, apresentando uma tendência de desenvolvimento significativamente crescente. Muitos consideram esta casta como a verdadeira insígnia de Portugal (Salvador, 2005, Böhm, 2007).

Hoje é a variedade nacional que mais viaja, a mais desejada e elogiada das castas nacionais, dentro e fora de fronteiras, conquistando espaço em todo o território nacional, bem como em Espanha, Austrália, África do Sul e Califórnia.

Adapta-se a todos os tipos de solo embora exija elevada insolação e calor, apresenta bom comportamento com a maioria dos porta-enxertos, desde que correspondam à fertilidade e disponibilidade hídrica do solo (IVV, 2014).

Os vinhos obtidos são geralmente complexos e de qualidade muito elevada, apresentando grande intensidade das componentes da cor, devido à sua película grossa e os aromas redondos e macios, com notas de frutos silvestres maduros; apresentam também uma elevada capacidade para o envelhecimento e em particular em madeira (Vinhos do Alentejo, 2014).

#### **2.4.13 Trincadeira/Tinta Amarela**

Casta tinta autóctone, também conhecida por Tinta Amarela é cultivada em todo o país com especial incidência nas DOP Douro, Porto e Trás-os-Montes e ainda nas zonas mais quentes das IGP Beiras, Lisboa, Tejo, Península de Setúbal, Alentejano e Algarve (IVV, 2014).

Prefere solos de baixa fertilidade e com textura fraca/arenosa, secos ou bem drenados e um clima quente, com suficientes horas de insolação (Böhm, 2007).

A qualidade dos vinhos desta casta depende muito das condições da floclimática e do estado sanitário das uvas na chegada à adega, mas no geral, os vinhos jovens apresentam uma cor granada intensa e no aroma de alguma ameixa passa, associado a especiaria e alguma pimenta, com a evolução podem encontrar-se aromas de compota e alguma complexidade. Na boca, os vinhos são geralmente macios e com algum ácido, mostrando notas semelhantes ao aroma. No geral, apresentam boa aptidão para envelhecimento e em particular para o envelhecimento em madeira

#### **2.4.14 Vinhão**

A casta Vinhão é essencialmente apreciada pelas suas qualidades corantes, pois origina vinhos de cor vermelha intensa e opacos à luz. Pensa-se que será oriunda da zona do Minho e terá sido levada para a região do Douro, onde é conhecida por Sousão. Na região dos Vinhos Verdes, a Vinhão é a casta tinta mais cultivada da região. Os vinhos produzidos com a casta Vinhão apresentam também elevada acidez e por vezes, ficam muito ácidos. No Douro esta casta é essencialmente utilizada para conferir boa cor ao vinho, incluindo o vinho do Porto (Wines of Portugal, 2014).

#### 2.4.15 Cabernet Sauvignon

Casta francesa, provavelmente proveniente da região de Bordéus. Casta tardia, não sendo sensível às geadas primaveris. Pouco sensível à podridão cinzenta, devido à espessura da película do bago. Muito sensível ao oídio e à escoriose<sup>2</sup>. Fácil de cultivar, a videira se adapta muito bem aos mais diferentes solos e climas, à exceção dos extremos (quente e frio). Apresenta bagos escuros e pequenos (preto e violeta profundo), com pele muito grossa e pouca polpa. Tem maturação tardia o que ajuda na concentração de aromas e é resistente à podridão pelo excesso de chuvas (Guia do vinho, 2014).

Esta casta tem servido de padrão aos novos consumidores de vinho tinto, pois ela tem a capacidade de manter as suas características, aroma e sabor, independentemente da região onde é cultivada (Guia do vinho, 2014).

O vinho é muito corado e rico em taninos, melhorando com o envelhecimento.

Os aromas primários mais encontrados são: frutas vermelhas (cereja, cassis, amora, morango), frutas pretas (groselha preta, ameixa, mirtilo), especiarias (pimentas em pó, cravo), amadeirados resinosos (cedro, lápis e caixa de charuto), amadeirados queimados (tostado, defumado, café, torrefação), herbáceos (menta, hortelã, pimento). Dependendo do estilo e da região, ainda podemos encontrar: alcaçuz, anise pimentão (Guia do Vinho, 2014).

#### 2.4.16 Merlot

A casta Merlot é natural da Borgonha, em França, estando já documentada como uma casta de boa qualidade desde 1784. No entanto, a sua prestigiada reputação teve um *boom* no início dos anos 90, conquistando uma série de admiradores em todo o mundo, sobretudo americanos.

Esta casta cresce bem em climas amenos, adaptando-se a zonas mais frescas e húmidas onde os solos retêm bem a água, permitindo que as uvas se desenvolvam plenamente. No entanto, é muito sensível às geadas e ao desvinho. Também é muito sensível à podridão, pois a película dos bagos é muito fina o que facilita a sensibilidade a esta doença (IVV, 2014; Wines of Portugal, 2014).

Os vinhos da casta Merlot apresentam uma cor vermelha-púrpura, aromas frutados intensos e complexos, com notas de cerejas, ameixas e amoras, numa combinação suave e harmoniosa. Muitas vezes é lotado com outras castas, sobretudo com a Cabernet Sauvignon.

#### 2.4.17 Petit Verdot

O nome de Petit Verdot ("verde pequeno") é devido a um dos principais problemas desta casta; muitas vezes os bagos não se desenvolvem adequadamente se o clima não for o correcto durante a floração. Amadurece tardiamente e por vezes, pode até produzir dois cachos por rebento<sup>2</sup>.

A Petit Verdot é uma uva vermelha que pertence às clássicas Bordeaux. É normalmente utilizada em lotes para aproveitar a sua acidez e o tanino.

Os vinhos desta casta têm a particularidade de terem cores escuras, tons de roxo, encorpados, com aromas de fruta negra madura, couro e boa carga floral, com destaque para violetas. No sabor, apresentam sempre muita persistência e complexidade (Böhm, 2007).

#### 2.4.18 Syrah

Oriunda de Ródano, em França, de nome Shiraz, cultiva-se igualmente com muito sucesso no Chile e na Argentina, onde ficou conhecida por Balsamina, e também na Califórnia e África do Sul, apesar de neste momento, estar difundida a nível mundial (Wines of Portugal, 2014).

O seu habitat ideal é um clima quente para que a maturação seja completa.

A uva, de pele robusta e escura, quase preta, dá origem a um vinho complexo e encorpado, de um tom violeta muito escuro, fortemente alcoólico, com aromas e sabores de especiarias. De facto, é um vinho com um inebriante e exótico aroma a pimenta preta, para além de um toque frutado de framboesa, amora e groselha. A estes juntam-se aromas tostados e defumados, a fazer lembrar borracha queimada, couro, terra e caça. De taninos redondos e doces, os vinhos desta casta podem ser bebidos desde cedo, mas também têm características de envelhecimento em madeira (Wines of Portugal, 2014).

### 2.5 Composição química do vinho

O vinho é uma bebida obtida da fermentação alcoólica das uvas. A sua definição bioquímica é caracterizada como bebida proveniente da fermentação alcoólica dos açúcares do mosto pelas leveduras.

As principais substâncias que constituem o vinho são: açúcares, alcoóis, ácidos orgânicos, sais de ácidos minerais e orgânicos, compostos fenólicos, antocianinas, substâncias nitrogenadas, pectinas, gomas e mucilagens, compostos voláteis e aromáticos (ésteres, aldeídos e cetonas), vitaminas, e anidrido sulfuroso (Ali *et al.*, 2010).



### 2.5.1 Compostos fenólicos

Estes compostos são de grande importância para a caracterização dos vinhos pois influenciam de forma determinante a sua qualidade. Os compostos fenólicos assumem uma grande responsabilidade na cor, corpo e adstringência dos vinhos e são os grandes responsáveis pelas diferenças entre uvas ou vinhos tintos e brancos, pela presença ou ausência de antocianinas.

Quimicamente, os compostos fenólicos são definidos como substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo os seus grupos funcionais. Estes englobam desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização, e podem encontrar-se na forma livre ou ligadas a açúcares e proteínas (Bravo, 1998).

Os compostos fenólicos apresentam uma grande variedade estrutural podendo ser organizados em diferentes famílias de acordo com a similaridade das suas cadeias de átomos de carbono, ou seja, os não-flavonoides (fenóis simples ou ácidos, entre eles o resveratrol) e os flavonoides, como as catequinas e antocianinas (Bonaga *et al.*, 1990).

Os compostos fenólicos estão distribuídos no cacho da seguinte forma:

- ✓ grainhas – flavanóis e ácido gálico
- ✓ polpa – ácidos hidroxicinâmicos e tartáricos
- ✓ vasos fibrovasculares – flavanóis e ácidos fenólicos do tipo benzóico
- ✓ película – todos os anteriores e ainda flavonóis e antocianinas

Face a esta distribuição e segundo Di Stefano e Maggiorotto (1995), pode-se inferir que:

- ✓ Os polifenóis encontram-se dissolvidos na polpa: adsorvidos ou unidos a polissacáridos nos vasos fibrovasculares, e livres no suco vascular das células da película.
- ✓ Nas películas também se podem encontrar unidos a polissacáridos das paredes celulares e a proteínas constituintes das membranas dos vacúolos.
- ✓ Nas grainhas os polifenóis encontram-se principalmente localizados nos tecidos mais externos.
- ✓

Ainda segundo os mesmos autores, existem também polifenóis noutras partes da planta, *Vitis vinifera*, nomeadamente, em órgãos fotossintéticos ou nos órgãos de transporte (Di Stefano e Maggiorotto, 1995).

A bibliografia refere que os polifenóis podem ser divididos em compostos flavonóides e em não flavonóides. Do primeiro grupo fazem parte as flavonas, os flavanóis e as antocianinas, estas últimas apenas existentes nas uvas tintas, e ao segundo grupo pertencem os ácidos benzóicos e os ésteres tartáricos dos ácidos da série cinâmica. Existem ainda outros compostos fenólicos como os estilbenos e os fenóis voláteis (Cabrita *et al.*, 2003).

O anel aromático hidroxilado, é comum a todos os fenóis e é este anel que lhes confere a reactividade que lhes é característica. As uvas e os vinhos contêm uma série de compostos fenólicos todos eles derivados desta estrutura básica (fenol), sendo que os teores totais de compostos fenólicos são maiores nas uvas que nos vinhos (Cabrita *et al.*, 2003).

### 2.5.2 Compostos não flavonóides

Dos compostos não flavonóides fazem parte os ácidos fenólicos, benzóicos e cinâmicos, outros derivados fenólicos como os stilbenos, em concentrações na ordem de 100 a 200 mg/L em vinho tinto e 10 a 20 mg/L em vinho branco (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Nas uvas, os ácidos fenólicos são principalmente os ácidos hidroxicinâmicos que se encontram nos vacúolos das células das películas e polpas (Ribéreau-Gayon, 1965), sob a forma de ésteres tartáricos. Singleton referiu em 1987, que estes ácidos são muito importantes nas oxidações dos mostos e dos vinhos e que apesar de não se fazerem notar nas características organolépticas, podem levar ao aparecimento de fenóis voláteis e conseqüentemente de aromas indesejáveis (Singleton, 1987).

Nos vinhos brancos, estes compostos encontram-se maioritariamente na polpa das uvas. Embora as suas concentrações individuais sejam baixas, estes fenóis simples têm colectivamente um papel importante no aroma e gosto dos vinhos. No mosto, obtido por pressão directa das uvas, os compostos fenólicos existentes são maioritariamente os não flavonóides (Allen, 1994).

### 2.5.3 Ácidos benzóicos

Foram identificados 7 ácidos benzóicos: ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido protocatéquico, ácido vanílico, ácido gálico, ácido siríngico, ácido salicílico (ácido *orto*-hidroxibenzóico) e ácido gentísico (ácido 2',5'-di-hidroxibenzóico), estes dois últimos em quantidades vestigiais (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Os ácidos vanílico, siríngico e salicílico estão ligados às paredes celulares e o ácido gálico encontra-se sob a forma de éster dos flavanóis. Estes ácidos encontram-se nas uvas sob a forma de ésteres vão sofrendo uma hidrólise lenta no decurso da elaboração e conservação do vinho, podendo acumular-se no produto final na forma livre ou combinada. (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

### 2.5.4 Ácidos hidroxicinâmicos

Os ácidos fenólicos da série cinâmica encontram-se na uva combinados com o ácido tartárico na forma de monoésteres. Os mais importantes são: o ácido ferúlico, o ácido *p*-cumárico e o ácido cafeico (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

A dupla ligação na cadeia lateral destes compostos, promove a existência de duas formas isoméricas cis e trans. Nas uvas, os ácidos caftárico e fertárico estão presentes maioritariamente na forma trans e encontram-se sobretudo na polpa, enquanto o ácido coutárico, foi apenas encontrado numa pequena fracção cis na pele das uvas (Garrido e Borges, 2011).

O teor em ácidos hidroxicinâmicos nas uvas pode variar consideravelmente conforme a casta (Romeyer *et al.*, 1985). Sendo que é na polpa que estão os compostos fenólicos, o ácido cafeiltartárico é o mais abundante, sendo o feruiltartárico o que se encontra em menor quantidade. Já na película, tanto pode prevalecer o ácido cafeiltartárico como o ácido p-cumariltartárico (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

O papel importante dos ácidos hidroxicinâmil tartáricos, está relacionado com os fenómenos de oxidação, mais propriamente com o acastanhamento que os vinhos brancos podem vir a sofrer durante o processo de vinificação, ao contrário dos outros fenóis que estão muito relacionados com a adstringência que conferem aos vinhos. Estes compostos, ricos em grupos hidroxil, são as primeiras substâncias fenólicas a serem convertidas nas respectivas quinonas, pelas enzimas fenoloxidasas. Estas quinonas envolvem-se em reacções que conduzem ao aparecimento de compostos acastanhados nos mostos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998; Cabrita *et al.*, 2003).

Os etilfenóis e os etilguaiacóis estão presentes nos vinhos tintos enquanto no vinho branco predominam os vinilfenóis e os vinilguaiacóis. Quando os vinhos são envelhecidos em madeira, por quebra das ligações das lenhinas, há formação de vários compostos: guaiacol, metilguaiacol, etilguaiacol, propilguaiacol, alilguaiacol (isoeugenol), siringol e metilsiringol. O tirosol (*p*-hidroxifeniletanol) que também se inclui neste tipo de compostos, está presente em vinhos tintos e vinhos brancos (20 a 30 mg/L) e é formado durante a fermentação alcoólica.

### 2.5.5 Compostos de natureza flavonóide

Estes compostos caracterizam-se por possuir dois ciclos benzénicos ligados por um heterociclo de oxigénio. Dentro da família dos flavonóides encontram-se os compostos derivados do núcleo 2-fenilcromona (flavonas e flavonóis), e os derivados do núcleo 2-fenilcromanona (flavanonas e flavanonóis) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Os flavonóides apresentam portanto uma estrutura básica e comum C6-C3-C6, dois anéis aromáticos ligados por um anel pirano, sendo o grau de oxidação deste anel um ponto de partida para a classificação destes compostos. (Zoecklein *et al.*, 1995).

Os flavonóides podem encontrar-se no estado livre ou polimerizados com outros flavonóides, açúcares. Estes compostos estão presentes nas grainhas, na polpa e na película das uvas e é a eles que se deve

a estrutura e a cor dos vinhos. De todos eles, as antocianinas, os flavano-3-ol e as proantocianidinas principais responsáveis pela cor dos vinhos, são quantitativamente os mais importantes.

### 2.5.6 Flavonóis

Os compostos que existem em maior quantidade no vinho são os flavonóis (campferol, quercetina e miricetina, respectivamente com 1, 2 e 3 grupos hidroxilo no anel lateral). Estes compostos têm cor amarela e existem nas películas das uvas tintas e brancas, embora o vinho branco apenas contenha os primeiros dois compostos (quercetina e campferol) (Allen, 1994; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1965). Estas moléculas estão presentes no vinho tinto em concentrações na ordem dos 100 mg/L, enquanto no vinho branco a sua concentração está compreendida entre 1 a 3 mg/L. Embora sejam uma família minoritária nas uvas, podem ter um papel importante na evolução da cor dos vinhos tintos através de processos de co-pigmentação com as antocianinas (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

### 2.5.7 Flavanóis

De entre os flavanóis, os mais relevantes nos vinhos e uvas são os 3-flavanóis e as proantocianidinas. Os flavano-3-ol caracterizam-se por possuírem um anel heterocíclico saturado. Os carbonos 2 e 3 são os centros assimétricos da molécula. Os principais flavano-3-ol que se encontram nas uvas e nos vinhos são a (+)-catequina e a (-)-epicatequina, que são epímeros no carbono 3. Ao contrário de outros flavonóides encontram-se nas uvas no estado livre, encontrando-se pequenas quantidades de galato de epicatequina. Nas películas das uvas a (+)-catequina é o flavano-3-ol mais representativo e a (-)-epicatequina aparece em menores quantidades (Haslam, 1980).

As proantocianidinas, são compostos que libertam antocianinas quando aquecidas em meio fortemente ácido e alcoólico, mediante a ruptura das ligações entre as unidades monoméricas (Ricardo da Silva, 1995). Consoante se liberte cianidina ou delphinidina, estas moléculas recebem o nome de procianidinas ou prodelfinidinas. As primeiras são polímeros de catequina e epicatequina e as segundas são constituídas por galocatequina e epigalocatequinas. Assim, a unidade fundamental das proantocianidinas são as moléculas de 3-flavanóis, e consoante o número de vezes que esta unidade se repete, assim as proantocianidinas podem ser dímeras, trímeras, oligoméricas ou polímeros (Ricardo da Silva, 1995).

As proantocianidinas das uvas e dos vinhos são sobretudo procianidinas, ou seja oligómeros e polímeros de (+)catequina e (-)epicatequina unidas por ligações C4-C8 e em menor quantidade por ligações C4-C6 (Ricardo da Silva, 1995).

Em vinhos brancos onde existe um limitado contacto com as películas, as catequinas são os principais flavonóides. Estes compostos são os responsáveis pelo acastanhamento dos vinhos brancos ou tintos e por algum sabor adstringente (Zoecklein *et al.*, 1995).

As procianidinas localizam-se principalmente nas partes sólidas das uvas e os seus teores variam com a casta, ao contrário do seu perfil que se mantém relativamente homogéneo. Assim a procianidina B1 é normalmente mais abundante nas películas enquanto a B2 é mais abundante nas grainhas. As procianidinas triméricas também se encontram nas uvas, sendo o trímico 2 particularmente abundante nas películas (Ricardo da Silva, 1995). É este o motivo pelo qual os vinhos tintos têm teores mais elevados de procianidinas que os vinhos brancos, porque a maceração a que são sujeitos provoca uma extracção das partes sólidas das uvas para o mosto. Já nos vinhos é a procianidina B1 a mais abundante de todos os oligómeros quantificáveis (Dallas *et al.*, 1995).

### 2.5.8 Antocianinas

As antocianinas correspondem aos pigmentos vermelhos das uvas tintas e estão presentes nos vinhos tintos em concentrações na ordem de 200 a 500 mg/L. Cinco compostos foram identificadas em uvas e vinhos, cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina e malvidina. Estes compostos são muito mais estáveis na forma glicosilada (antocianinas) do que na forma de aglicona (antocianidinas) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

Estes são os compostos mais importantes no que se refere à cor dos vinhos e das uvas. Elas localizam-se na película e também na polpa das castas tintureiras. Estruturalmente são glucósidos de polihidroxilo ou polimetoxilo de sais de flavilium (2-fenil-benzopirilo). Elas diferenciam-se pelo número de grupos hidroxilo e o grau de metilação destes grupos presentes no anel lateral, o número e a natureza dos açúcares ligados à molécula, e o número e natureza das cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares (Guerra, 1997).

As antocianidinas são instáveis em água e muito menos solúveis que as antocianinas, e como tal é a glicosilação que proporciona estabilidade e solubilidade a estes pigmentos (Timberlake e Bridle, 1966).

As suas quantidades relativas variam com a casta, mas a malvidina é sempre maioritária. É característico das *Vitis vinifera* encontrar-se uma molécula de glucose ligada na posição 3, uma vez que outras espécies são diglucósidas nas posições 3 e 5. Os principais ácidos que podem esterificar a glucose na posição 6, são o cafeico, o p-cumárico e o acético (Ribéreau-Gayon e Stenestreet, 1965; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

A cor das antocianinas varia consoante a estrutura química e as condições físico-químicas do meio. Geralmente a cor varia do rosa ao azul com o aumento dos grupos hidroxilo e o efeito inverso observa-se quando se substituem estes grupos por grupos metoxilo.

A um determinado pH as antocianinas-3-glucósido são mais coradas que as antocianinas-3,5-diglucósido ou as antocianinas-5-glucósido. Da mesma forma as antocianinas podem ser coradas ou não consoante o pH do meio, a sua concentração e a presença ou não de copigmentos (Mazza e Brouillard, 1987).

### 2.5.9 Estilbenos

Os estilbenos são outra família mais complexa de compostos fenólicos presentes em uvas e vinhos e têm despertado muito interesse na comunidade científica devido às propriedades fitofarmacêuticas que lhes são atribuídas (Simann e Creay, 1992). Estes compostos têm dois anéis benzênicos geralmente ligados por etano ou etileno. Dentro desta família o *trans-resveratrol* é reconhecido pelas suas características antioxidantes, encontrando-se em vinhos tintos numa concentração que pode variar entre 1 a 3 mg/L.

### 2.6 Estruturação da amostragem efectuada neste trabalho

Neste trabalho foram estudados 228 vinhos monocasta de 11 varietais e 8 regiões vitivinícolas.

Foram seleccionados para este trabalho apenas vinhos monocasta, para que se possa estudar o factor casta na avaliação da capacidade antioxidante.

Através da pesquisa bibliográfica, foi efectuada a pré-selecção das castas.

Após uma extensa revisão bibliográfica para a selecção dos vinhos monocasta a analisar, foi imperativo que fossem vinhos de castas portuguesas e vinhos de castas internacionais, entre brancos e tintos. Também se seleccionou pelas castas mais representativas em Portugal.

Nos últimos anos tem-se desenvolvido alguns estudos com o objectivo de estudar a capacidade antioxidante das uvas, em castas estrangeiras. No entanto, no caso de Portugal, e em relação às nossas castas portuguesas, este trabalho tem sido bastante limitado. A Tabela 2.1 evidencia a pesquisa bibliográfica realizada nesse sentido.

Tabela 2.1: Resumo da pesquisa bibliográfica de vinhos tintos monocasta, no doseamento da capacidade antioxidante.

Casta	Ref. bibliográfica	País
Cabernet sauvignon	Bianxia B. <i>et al.</i> , 2013	China
Cabernet Sauvignon, Tinta roriz e Syrah	Villãno <i>et al.</i> , 2006	Espanha
Merlot	Suárez <i>et al.</i> , 2007	Espanha
Merlot e Syrah	Fortes Gris <i>et al.</i> , 2011	Brasil
Cabernet Sauvignon, Merlot e Syrah	Granato <i>et al.</i> , 2010	Brasil
Touriga Nacional e Tinta Roriz	Jordão <i>et al.</i> , 2010	Portugal
Touriga Nacional e Tinta Roriz	Jordão <i>et al.</i> , 2011	Portugal

Tabela 2.1 (continuação)

<b>Casta</b>	<b>Ref. bibliográfica</b>	<b>País</b>
Tinta roriz	García-Marino <i>et al.</i> , 2011	Espanha
Cabernet Sauvignon e Syrah	Baroni, <i>et al.</i> , 2012	Argentina
Cabernet Sauvignon, Tinta Roriz e Merlot	Cadahía <i>et al.</i> , 2009	Espanha

Após esta pesquisa, foi feita a listagem das castas a analisar, sempre com a preocupação de envolver as castas mais representativas existentes em Portugal e as já existentes na bibliografia. Em relação às castas brancas seleccionadas, e uma vez que não foram encontrados estudos no sentido da avaliação da actividade antioxidante em monocastas, a selecção foi realizada pelas castas mais representativas de cada região.

Depois de realizada a selecção das castas, contactou-se as Comissões Vitivinícolas Regionais de cada região, para assim credibilizar e agilizar o processo de recolha das mesmas.

O resultado desta recolha traduziu-se em 228 vinhos, dos quais, 191 vinhos tintos, 30 vinhos brancos e 7 vinhos rosés.

Os vinhos monocasta recolhidos, são:

- 56 vinhos da casta Touriga Nacional;
- 21 vinhos da casta Aragonês/Tinta roriz;
- 20 vinhos da casta Castelão;
- 18 vinhos da casta Alicante bouschet;
- 19 vinhos da casta Cabernet sauvignon;
- 25 vinhos da casta Syrah;
- 8 vinhos da casta Petit verdot;
- 10 vinhos da casta Trincadeira;
- 12 vinhos da casta Vinhão/Souzão;
- 3 vinhos da casta Merlot;
- 3 vinhos da casta Alfrocheiro;
- 1 vinho da casta Tinta Miúda;
- 17 vinhos da casta Arinto;
- 3 vinhos da casta Chardonnay;
- 7 vinhos da casta Fernão Pires;
- 1 vinho da casta Malvasia Fina;
- 1 vinho da casta Verdelho;
- 1 vinho da casta Antão vaz.

A Figura 2.5 representa a amostragem de vinhos de cada região.

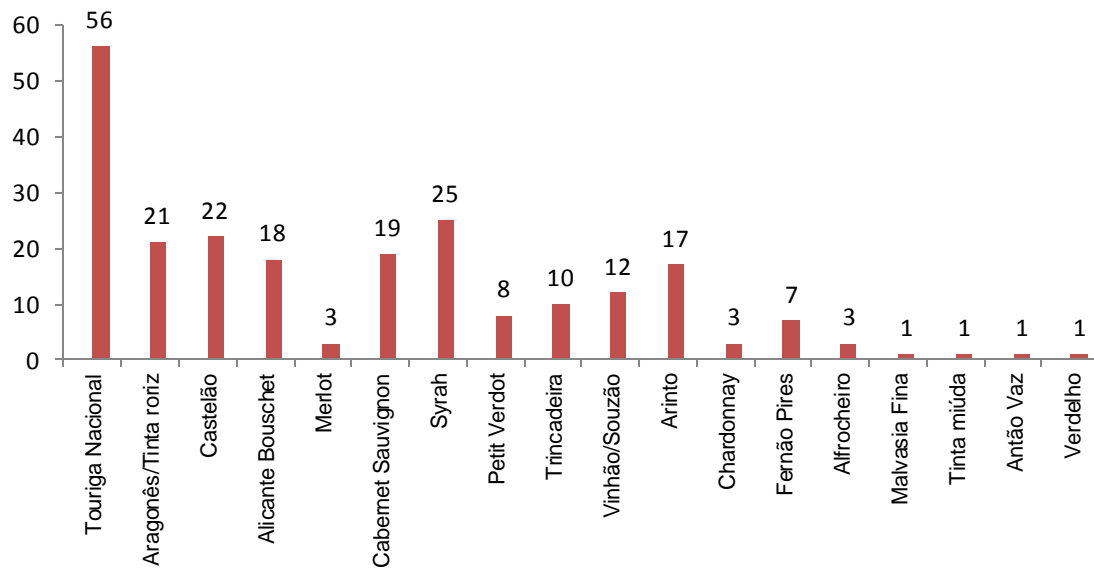


Figura 2.5: Amostragem : número de vinhos por casta.

Após a recolha das mesmas, as amostras foram divididas em alíquotas de 250 ml, a  $-20^{\circ}\text{C}$ , por forma a não haver oxidação e ser mais fácil o descongelamento para as diversas análises, uma vez que não iriam ser efectuadas todas ao mesmo tempo.

As amostras foram codificadas por letras Maiúsculas representando a região e numeradas sequencialmente. A numeração e codificação das amostras, segue o disposto na tabela seguinte.

Tabela 2.2: Numeração e codificação das amostras.

Região vitivinícola	Letra correspondente	Codificação
Alentejo	A	A1 a A41
Algarve	B	B1 a B11
Península de Setúbal	C	C1 a C52
Lisboa	D	D1 a D26
Tejo	E	E1 a E51
Verdes	F	F1 a F18
Dão	H	H1 a H27
Trás-os-Montes	J	J1

A Tabela 2.3 e a Figura 2.6 representam e identificam a distribuição e número de vinhos monocasta em cada região.

Nem todas as regiões têm as mesmas castas, pois algumas são específicas de determinadas regiões, como é o caso do Vinhão, que existe apenas na região dos Vinhos Verdes.



Tabela 2.3: Distribuição do nº de vinhos monocasta por região.

Vinhos monocasta	Região							
	A	B	C	D	E	F	H	J
Alfrocheiro				1			2	
Alicante Bouschet	5	2	7	3	1			
Antão Vaz	1							
Aragonez/Tinta Roriz	7	1	3	5	3		2	
Arinto	2		1	3	5	6		
Cabernet-Sauvignon	4	1	5		9			
Castelão	1		14	3	4			
Chardonnay			1	2				
Fernão Pires	1			1	5			
Malvasia Fina							1	
Merlot			2		1			
Petit Verdot	3	2	3					
Syrah	6	2	6	2	8		1	
Tinta Miúda				1				
Touriga Nacional	5	3	7	5	14		21	1
Trincadeira	6		3		1			
Verdelho	1							
Vinhão						12		

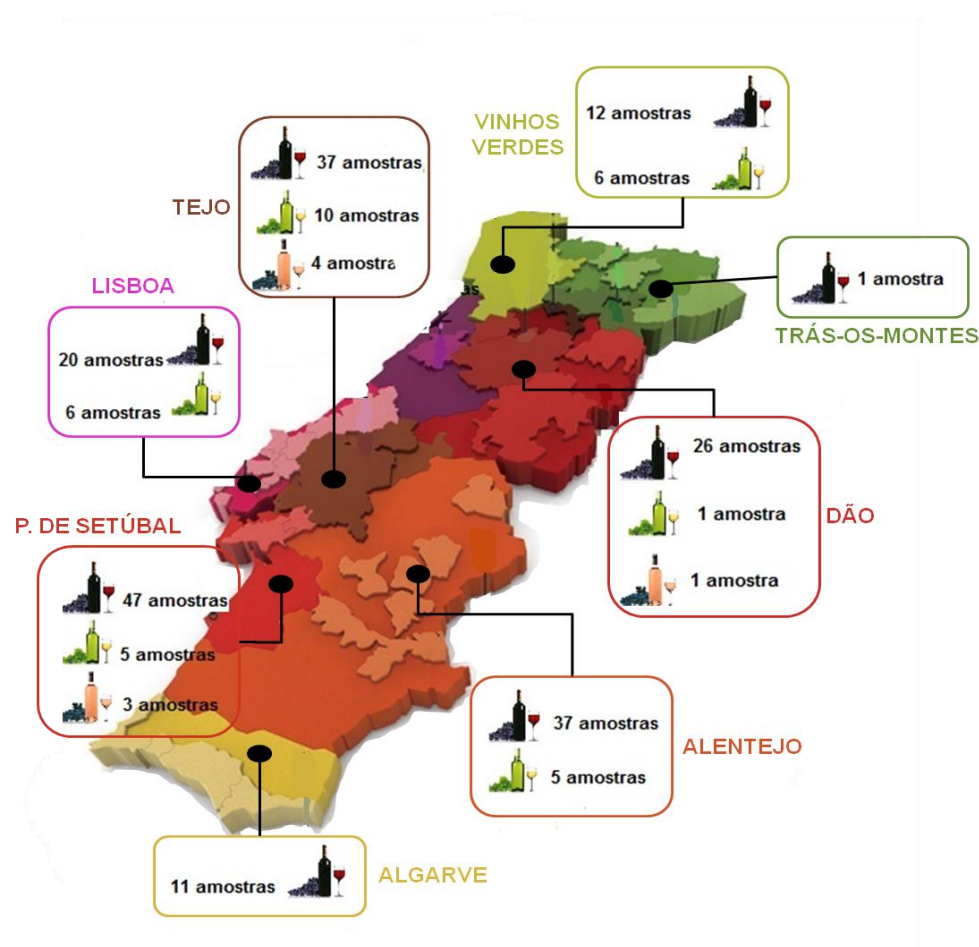


Figura 2.6: Representação da Amostragem – nº vinhos por Região Vitivinícola.

O Anexo I apresenta a identificação e a origem de todas as amostras analisadas.

Depois da identificação das amostras, o processo de agendamento das tarefas a realizar, seguiu a seguinte ordem:

- Análise dos parâmetros físico-químicos: Título alcoométrico volúmico adquirido, pH, acidez total, acidez volátil, açúcares totais, SO<sub>2</sub> livre e total;
- Determinação das características cromáticas: Absorvância a 420, 520 e 620 para cálculo da Intensidade da cor e Tonalidade e também medições a 280, 320 e 360 nm;
- Determinação da actividade antioxidante (anti-radicalar e poder redutor): pelos métodos de determinação de polifenóis totais (Folin-ciocalteau), DPPH e FRAP;
- Determinação do teor de compostos fenólicos totais no vinho por HPLC-DAD;

## 2.7 Bibliografia

Ali K. (2010). Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. *Phytochemistry Reviews*, 9 (3), 357-378.

Allen, M. (1994). *Advanced Oenology*. Charles Sturt University.

- Barreto A. (1988). O Vinho do Porto e o Estado. Instituto de Ciências Sociais de Lisboa. *Análise Social*, 100, 378.
- Böhm J. (2007). Portugal Vitícola, o grande livro das castas. Chaves Ferreira Publicações, S. A.
- Bonaga G., Pallota U., Syrghi K. (1990). Influenza delle sostanze polifenoliche sulla qualità dei vini bianchi. Parte prima. *Vini d'Italia*, 4, 13-30.
- Bravo L. (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significant. *Nutrition Reviews*, 56 (11), 317-333.
- Cabrita M.J., Ricardo-da-Silva J., Laureano O. (2003). Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos. 1º Seminário Internacional de Vitivinicultura, México.
- Comissão Vitivinícola da Região de Lisboa (2014). Disponível em [www.vinhosdelisboa.pt](http://www.vinhosdelisboa.pt). Acesso em 22/08/2014.
- Comissão Vitivinícola da Região do Alentejo (2014). Disponível em [www.vinhosdoalentejo.pt](http://www.vinhosdoalentejo.pt). Acesso em 22/08/2014.
- Dallas C., Ricardo-da-Silva J. M., Laureano O. (1995). Degradation of oligomeric procyanidins and anthocyanins in a Tinta Roriz red wine during maturation. *Vitis*, 34, 51-56.
- Di Stefano R., Maggiorotto G. (1995). Antociani, acidi idrossicinnamici e flavonoli del frutto, delle foglie, dei raspi e dei tralci delle vite. *Rivista di Viticoltura e di Enologia*, 48 (2), 51-64.
- Guerra C.C. (1997). Recherches sur les interactions anthocyanes-flavanols: application à l'interprétation chimique de la couleur des vins rouges. Tese de doutoramento, Universidade Victor Segalen Bordeaux 2, Bordeaux.
- Haslam E. (1980). *In vino veritas*: oligomeric procyanidins and the ageing of red wines. *Phytochemistry*, 19, 2577-2582.
- Infovini – O portal do vinho português (2014). Disponível em [www.infovini.pt](http://www.infovini.pt). Acesso em 22/08/2014.
- IVV - Instituto da Vinha e do Vinho, I. P. (2014). Disponível em [www.ivv.min-agricultura.pt](http://www.ivv.min-agricultura.pt). Acesso em 22/08/2014.
- Lucena M. (1999). Junta Nacional do Vinho in *Dicionário da História de Portugal*, António Barreto e Maria Filomena Mónica, Vol. VIII, Porto, Livraria Figueirinhas, 331-332.
- Martins J P. (2006). O Vinho em Portugal, saberes de ontem e de hoje. Edição do Clube Seleccionador dos Correios.
- Mazza G., Brouillard R. (1987). Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry*, 25, 207-225.
- Ribéreau-Gayon P. (1965) Identification d'esters des acides cinnamiques et de l'acide tartrique dans les limbes et les baies de *V. vinifera*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 260-341. citado por Cheynier V., Moutounet M., Sarni-Machado, P. (1998) Oenologie. Fondements Scientifiques et Technologiques. *Collection Science e Techniques Agroalimentaires*, 124-162.
- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud-Funel A. (1998). *Traité d'Oenologie I*. Editions Dunod, Paris.
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. (1998). Chimie du vin – Stabilisation et traitements. *Traité d'oenologie 2*, 2ª Edição, Éditions Dunod, Paris.
- Ricardo-da-Silva J. M. (1995). Estrutura e composição das procianidinas da uva e do vinho. Efeitos potenciais na saúde. 3º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo, 2, 343-355, Évora, Portugal.

- Salvador J. A. (2005). 16 Castas Portuguesas, 16 Enólogos, 16 Vinhos. Edição do Jornal de Notícias.
- Simann E.H., Creay L.L., (1992). Concentration of the phytoalexin resveratrol in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43 (1), 49-52.
- Simões O. (1998). A Economia do Vinho no Séc. XX: Crises e Regulação. Tese de Doutoramento em Engenharia Agronómica, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.
- Singleton V. L. (1987). Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: Observations and practical implications. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38 (1), 69-77.
- Timberlake C.F., Bridle P. (1966). Spectral studies of anthocyanins and anthocyanidin equilibrium in aqueous solution. *Nature*, 212, 158-162.
- Wines of Portugal (2014). Disponível em [www.winesofportugal.pt](http://www.winesofportugal.pt). Acesso em 22/08/2014.
- Zoecklein, B.W., Fugelsang K.C., Gump B.H., Nury F.S. (1990). *Production Wine Analysis*. Chapman e Hall, New York.

# CAPÍTULO 3

---

## 3. Propriedades físico-químicas, características cromáticas e propriedades funcionais dos vinhos

### 3.1 Propriedades físico-químicas

### 3.2 Características cromáticas

### 3.3 Actividade antioxidante – conceitos, definições e métodos de avaliação

### 3.5 Factores que influenciam o teor de compostos bioactivos e a actividade antioxidante do vinho

### 3.6 Material e métodos

### 3.7 Resultados e discussão

### 3.8 Bibliografia

### 3.1 Propriedades físico-químicas

Sendo o vinho proveniente de um processo natural, que é a fermentação alcoólica do mosto, este possui uma composição química e sensorial distinta, de acordo com o solo, o clima e a região onde as uvas são cultivadas.

Além dos factores edafoclimáticos e tecnológicos, existem ainda factores intrínsecos à própria bebida, ou seja, a sua composição química.

Visando um controlo adequado das análises, o OIV (Internacional Organisation of Vine and Wine), estabeleceu procedimentos de análise específicos a fim de uniformizar as técnicas de determinação dos parâmetros analíticos.

Com o objectivo de caracterizar e diferenciar as amostras o mais completo possível, neste trabalho realizaram-se as seguintes análises físico-químicas: título alcoométrico volúmico adquirido, acidez volátil, acidez total, pH, Dióxido de enxofre livre (SO<sub>2</sub> livre), Dióxido de enxofre total (SO<sub>2</sub> total) e açúcares totais.

O teor de etanol dos vinhos é, a seguir à água, a substância mais importante dos vinhos em termos quantitativos. Também em termos de origem do próprio vinho, o teor de etanol, resultante da fermentação alcoólica dos açúcares através das leveduras, caracteriza a vinificação, quer pelas características organolépticas dos vinhos, ou também pela importância que este exerce na conservação dos mesmos (Curvelo-Garcia, 1988).

O etanol dos vinhos continua a assumir grande importância no valor comercial destes produtos, nomeadamente ao nível dos vinhos correntes. Mas, mesmo ao nível dos vinhos de qualidade superior, o etanol é uma das características definidoras do tipo e carácter próprio, conforme os limites deste teor (Curvelo-Garcia, 1988).

Segundo (OIV, 2014), designa-se por título alcoométrico volúmico de um vinho, o número de litros de etanol contido em 100 litros de vinho, sendo estes dois volumes medidos à temperatura de 20°C, descrito no método OIV-MA-AS312-01A:R2009.

A legislação refere limites legais, máximos e mínimos, de título alcoométrico volúmico adquirido (TAVA) para os vários tipos de vinho, nomeadamente o Reg. (CE) n.º 491/2009 e Reg. (CE) n.º 606/2009.

#### 3.1.2 Acidez total

A constituição ácida dos vinhos é uma característica condicionante dos equilíbrios físico-químicos dos vinhos, pois condiciona a actividade dos microrganismos durante a vinificação, para que a fermentação

ocorra nas melhores condições, e a evolução deste produto nas fases seguintes de elaboração. A acidez dos vinhos exerce um poder selectivo sobre os microrganismos, é a garantia de uma conservação normal e em relação às características organolépticas, a acidez reforça e conserva os aromas, dá frescura, corpo e ajuda num correcto envelhecimento.

A acidez total dos vinhos é baseada nos teores de ácidos orgânicos fixos (não voláteis) que conferem aos vinhos as suas propriedades ácidas. O ácido tartárico é o ácido orgânico mais importante dos vinhos, sendo específico das uvas, sendo muito rara a sua existência em outras espécies do reino vegetal. As suas características químicas e organolépticas ganham destaque no vinho, pois é o ácido mais forte e mais dissociado, relevante nos valores da acidez fixa e do pH e também o mais resistente às acções bacterianas (Curvelo-Garcia, 1988).

Quando é necessário efectuar correcções ácidas aos vinhos, tanto na vinificação quanto na conservação, adiciona-se ácido tartárico, mas que em geral está associada a pequenos teores, pois este confere ao vinho uma adstringência e dureza características (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982).

O Reg. (CE) nº 491/2009 expressa que a acidez total em vinhos deve ser  $\geq 3,5$  g/L de ácido tartárico.

### 3.1.3 Acidez volátil

A acidez volátil é constituída pelo conjunto dos ácidos gordos da série acética presente nos vinhos quer no estado livre, quer no estado salificado (OIV, 2014).

Os ácidos voláteis surgem no vinho devido a produtos secundários da fermentação alcoólica por acção das leveduras, devido a produtos da fermentação maloláctica formados por bactérias lácticas, produtos que provêm de esterificações químicas durante o envelhecimento do vinho e também devido a produtos resultantes da actividade microbiana indesejável que aumentam a acidez volátil do vinho e que transmitem aromas e sabores desagradáveis. É devido a esta actividade microbiana que a acidez volátil é importante, pois permite averiguar o estado de conservação deste produto. Assim, a quantidade de ácido acético em concentrações elevadas (acidez volátil com valores altos) constitui uma das preocupações dos enólogos (Curvelo-Garcia, 1988).

No conjunto dos ácidos voláteis do vinho, o ácido acético representa mais de 90% do conjunto total. Durante a fermentação alcoólica, forma-se uma pequena quantidade de ácido acético, atingindo um valor máximo a meio deste processo, diminuindo no final da fermentação. A quantidade de ácido acético formado depende das condições de fermentação, composição do mosto e a espécie e estirpe das leveduras (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982).

O Reg. (CE) nº 606/2009 refere que a acidez volátil em vinhos brancos e rosados deve ser  $\leq 18$  meq/L, ou 1,1 mg/L de ácido acético e os vinhos tintos  $\leq 20$  meq/L, ou 1,2 mg/L de ácido acético. Com a

legislação vigente deste parâmetro, evita-se a comercialização de vinhos alterados e impróprios para consumo.

#### 3.1.4 pH

O pH é a definição real da acidez do vinho, pois define a disponibilidade actual de iões  $H^+$ , sendo esta constituição ácida que vai ter um papel preponderante na fermentação alcoólica, nas reacções de oxidação, nas alterações microbianas, ou mesmo na alteração de outros factores (Curvelo-Garcia, 1988).

O pH constitui um dos mais importantes factores de desenvolvimento das bactérias lácticas, condicionando assim a própria fermentação maloláctica. Este parâmetro também é um factor essencial de desenvolvimento das bactérias acéticas e exerce uma grande influência sobre a actividade da tirosinase (uvas) e da lacase (*Botrytis cinerea*) e condicionante na actividade de algumas enzimas pectolíticas (Lafon-Lafourcade, 1970; Dubernet, 1974; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982; Curvelo-Garcia, 1988).

Os vinhos são naturalmente ácidos e os valores de pH podem oscilar entre os 2,8 a 4,0 unidades de pH.

#### 3.1.5 Dióxido de enxofre livre e total

As propriedades mais importantes do Dióxido de enxofre subdividem-se em três componentes principais:

1º Acção antisséptica sobre leveduras e bactérias, em que nos mostos inibe o desenvolvimento de leveduras e bactérias nocivas, seleccionando-as para a fermentação alcoólica e nos vinhos protegendo-os de alterações microbianas indesejáveis. A acção antisséptica do Dióxido de enxofre deve-se apenas à fracção molecular do Dióxido de enxofre livre;

2º Acção anti-oxidásica que se deve à acção inibidora sobre as enzimas da oxidação dos mostos e vinhos, opondo-se ao aparecimento da casse oxidásica;

3º Acção antioxidante que se deve à acção directa sobre o oxigénio, evitando por exemplo, a casse férrica e a oxidação de compostos fenólicos (Beech *et al.*, 1979; Dubernet, 1974; Curvelo-Garcia, 1988).

Após a vinificação, há a necessidade de proteger o vinho contra as oxidações e alterações microbianas, com recurso a adição de sulfuroso, cerca de 30 mg/L de Dióxido de enxofre livre.

A determinação dos teores de Dióxido de enxofre tem ainda um carácter de controlo legal, pelo Reg. (CE) nº 606/2009. Este legisla os valores do Dióxido de Enxofre Total, conforme a quantidade de açúcares totais dos vinhos. Nomeadamente, para vinhos com teores de açúcares totais inferiores a 5



g/L, os valores de Dióxido de Enxofre Total, permitidos por lei para os vinhos tintos são  $\leq 150$  mg/L e para os vinhos brancos e rosados  $\leq 200$  mg/L; para valores de açúcares totais superiores a 5 g/L, o Dióxido de Enxofre Total deve ser  $\leq 200$  mg/L para os vinhos tintos e  $\leq 250$  mg/L para os vinhos brancos.

### 3.1.6 Açúcares totais

A qualidade das uvas é decisiva na química da fermentação alcoólica durante o processo de vinificação, na estabilização dos vinhos e também na sua evolução. Os vinhos e mostos contêm na sua composição pentoses e hexoses. Qualitativamente, são estas as mais importantes, sob o ponto de vista económico, pois determinam decisivamente o teor alcoólico dos vinhos obtidos (Curvelo-Garcia, 1988).

Os vinhos também contêm quantidades significativas de pentoses, entre 0,5 e 1,0 mg/dm<sup>3</sup>, estas são infermentescíveis pelas leveduras, daí a sua presença nos vinhos (Esau, 1967; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982; Curvelo-Garcia, 1988).

Os açúcares complexos como a sacarose e amido são substâncias de reserva glúcida e não existem em grandes quantidades na uva. A presença de sacarose num vinho evidencia que este sofreu uma Chaptalização ou aumento do grau alcoólico, por adição do referido açúcar. Em Portugal, este procedimento não é autorizado e a deteção deste açúcar num vinho pode indicar um enriquecimento fraudulento.

A legislação para os Açúcares está presente no Reg. (CE) nº 607/2009 e refere os valores permitidos por lei para os vinhos espumantes e para produtos diferentes dos espumantes, em que um vinho é considerado seco se o seu teor de açúcares não for superior a 4 g/L.

## 3.2 Características cromáticas

De acordo com o OIV, a definição de características cromáticas de um vinho é a sua luminosidade e a sua cromaticidade. A luminosidade corresponde à transmitância e varia inversamente à intensidade corante do vinho. A cromaticidade corresponde ao comprimento de onda dominante, que caracteriza a tonalidade. Então, o OIV adoptou a definição de que as características cromáticas dos vinhos afirmam-se pela intensidade corante e pela tonalidade, sendo este o método usual (Curvelo-Garcia, 1988).

A evolução da cor foi estudada primeiramente por Sudraud em 1958, que definiu que a determinação das características cromáticas era avaliada pela leitura dos vinhos nas absorvâncias a 420 nm e a 520 nm. A Intensidade da cor:  $IC = A_{420} + A_{520}$  e a Tonalidade ou Nuance:  $T = A_{420}/A_{520}$ .

Em 2006, Pérez-Margariño e González-San José e C. Pérez-Lamela *et al.*, 2007, referiram que a tonalidade indica-nos a idade de um vinho, porque, ao longo do tempo, as antocianinas responsáveis pela cor vermelha reagem com outros compostos, diminuindo a quantidade de antocianinas livres, desviando o comprimento de onda do vermelho, característicos dos vinhos jovens, para o amarelo. Os vinhos que apresentam valores de Tonalidade iguais ou inferiores a 0,6, são considerados vinhos jovens, com pouco tempo de maturação (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006b).

Sudraud estudou que a  $A_{520}$ , era característica dos vinhos novos, e devido à sua composição em antocianinas, vai-se diminuindo ao longo do tempo, e que a  $A_{420}$ , pelo contrário vai aumentando com o tempo, pois corresponde a um valor mínimo que os vinhos novos podem ter (Sudraud, 1958).

O espectro dos vinhos jovens tintos apresenta um máximo de absorvância aos 520nm, devido às antocianinas e às suas combinações sob a forma de íão flavilium, que diminui com o envelhecimento, aumentando a absorvância aos 420nm, na região dos amarelos/castanhos (Glories, 1984 b; Bakker *et al.*, 1986), onde o espectro apresenta um mínimo (Glories, 1984 b). A intensidade e a tonalidade da cor, definidas por Sudraud em 1958, entram apenas em linha de conta com as contribuições das cores vermelha e amarela para a cor global.

Mais tarde, Glories (1986), referiu que no caso de vinhos tintos jovens, não deveria ser ignorada a componente azul, devida às formas quinonas das antocianinas livre e combinadas, especialmente em vinhos com pH elevado, cerca de 4,00. Nestes casos, a absorvância a 620 nm é bastante importante, devido à cor violácea destes vinhos. Neste mesmo ano, e após a revisão do “Compêndio” do OIV, definiu-se como método usual, o cálculo baseado nos Índices de Sudraud, mas adicionando a  $A_{620}$  nm. Então, o cálculo para a determinação da Intensidade e da Tonalidade da cor, é:

$$IC = A_{420} + A_{520} + A_{620} \quad \text{Eq. 1}$$

$$T = A_{420} / A_{520} \quad \text{Eq. 2}$$

Este cálculo configura actualmente como sendo Método usual, descrito no “Compêndio Internacional dos Métodos de Análise – OIV”, com a referência OIV-MA-AS2-07B.

Para a determinação das absorvâncias, os vinhos não devem ser diluídos, pois não existe proporcionalidade entre o factor de diluição e a absorvância (Boutaric *et al.*, 1937). Sendo assim, deve ser escolhido o percurso óptico sem recorrer à diluição, para que haja rigor na determinação das absorvâncias.

No caso da determinação dos vinhos brancos, verifica-se que a absorção na gama do visível e do ultravioleta decresce quando o comprimento de onda aumenta (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982).

Ribéreau-Gayon em 2006, referiu que para além da Intensidade da cor e da Tonalidade, deviam fazer parte da avaliação do vinho, a contribuição da coloração do mesmo, em % amarelo, % vermelho e % azul. Justifica com a definição de Intensidade da cor corresponder à quantidade de cor no vinho, tendo em conta a contribuição destas três percentagens. Especifica, então, que a contribuição das três componentes de cor na coloração total, é calculada pela razão das três absorvâncias medidas aos comprimentos de onda respectivos pela intensidade da cor, valor que se multiplica por 100, para apresentar os resultados em forma de % (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006b).

### 3.3 Actividade antioxidante – conceitos, definições e métodos de avaliação

No organismo humano, a actividade metabólica normal produz constantemente radicais livres. Estas moléculas, geradas *in vivo*, reagem com o ADN, ARN, proteínas e outras substâncias oxidáveis, promovendo danos que podem contribuir para o envelhecimento e ocorrência de doenças degenerativas, como cancro, arteriosclerose, VIH, entre outras (Melo *et al.*, 2006), são chamadas de ROS (Reactive Oxygen Species ou EROS- espécies reactivas de oxigénio). Estas moléculas têm um electrão isolado, livre para se ligar a qualquer outro electrão e são extremamente reactivas, podendo ser geradas por fontes endógenas ou exógenas. As fontes endógenas são decorrentes de processos biológicos que normalmente ocorrem no organismo, tais como: redução de flavinas e tióis; resultado da atividade de oxidases, cicloxigenases, lipoxigenases, desidrogenases e peroxidases; presença de metais de transição no interior da célula e de sistemas de transporte de electrões. Enquanto as fontes exógenas, geradoras de radicais livres incluem o tabaco, poluição do ar, solventes orgânicos, pesticidas e radiações (Soares, 2000).

O *stress* oxidativo resulta da formação e acção das espécies reactivas de oxigénio (ROS) e a exposição aos factores endógenos e exógenos, citados anteriormente contribui para que haja uma acumulação de radicais livres no organismo. Ocorre quando há uma falta de equilíbrio dinâmico entre a produção de oxidantes e a concentração de defesas antioxidantes, levando a danos celulares. Este *stress* pode ser a causa de uma situação em que há uma diminuição nos níveis das enzimas antioxidantes, pela elevada produção de radicais livres, ou por ambos os processos simultaneamente (Salvador e Henriques, 2004).

Os radicais livres são produtos tóxicos gerados não só pelos processos fisiológicos decorrentes do envelhecimento celular, como também pela incidência das radiações ionizantes no organismo.

A produção contínua de radicais livres durante os processos metabólicos leva ao desenvolvimento de muitos mecanismos de defesa antioxidante para limitar os níveis intracelulares e impedir a indução de danos (Sies, 1993). Muitos alimentos fazem parte desses mecanismos de defesa, e é objectivo primordial saber a importância da capacidade antioxidante dos alimentos para auxiliar na protecção contra os radicais livres. Tem sido demonstrado que a ingestão de compostos que tenham actividade antioxidante é muito importante para combater os radicais livres e vários métodos químicos, biológicos

e eletroquímico têm sido propostos para avaliar o poder antioxidante de compostos como os polifenóis (Brenna *et al.*, 2001).

Os antioxidantes presentes nas plantas podem actuar como agentes redutores, sequestradores de radicais livres, inibidores de enzimas como quelantes de metais e a maioria de seus efeitos biológicos estão correlacionados à actividade antioxidante (Velioglu, 1998; Wang *et al.*, 2000).

Quando não existem antioxidantes suficientes no organismo podem ocorrer lesões oxidativas de carácter cumulativo, e é aqui que os antioxidantes cumprem o seu objectivo, ou seja, são capazes de estabilizar ou desactivar os radicais livres antes que ataquem os alvos biológicos nas células (Sousa *et al.*, 2007).

O oxigénio é uma molécula extremamente reactiva e pode ser parcialmente reduzido para formar um número de agentes quimicamente reactivos. O processo de transferência de electrões, ou a absorção de energia pode levar o oxigénio a gerar as ROS (OGA, 2003). Estas abrangem moléculas com um electrão desemparelhado no último orbital, ou seja, ocupando um orbital atómico ou molecular sozinho, também conhecidas como Radical Livre (RL), tornando-o muito instável, muito reactivo e com uma enorme capacidade para se combinar com diversas moléculas integrantes da estrutura celular e/ou derivados de cada uma delas, resultando na oxidação de várias moléculas de ácidos gordos (SOUSA *et al.*, 2007). Portanto, substâncias que venham a reagir com esses radicais livres são de extrema importância para evitar danos causados pelos mesmos, pois em condições fisiológicas essas espécies são removidas por sistemas antioxidantes (compostos bioactivos), como por exemplo, vitaminas e proteínas (Santos *et al.*, 2003; Sousa *et al.*, 2007).

Os radicais contêm pelo menos um electrão desemparelhado e possuem uma existência independente. O facto de possuírem um electrão desemparelhado faz que com que estas espécies tenham uma elevada reactividade, pois devido à sua capacidade de doar ou receber electrões com o objectivo principal de obter estabilidade química. Assim, a maioria dos radicais tem um tempo de semi-vida curto, reagindo rapidamente com outras moléculas. Um dos radicais que é exemplo desta situação é o radical hidroxil que pode sobreviver cerca de  $10^{-10}$  segundos em qualquer sistema biológico. Estes autores referem ainda, em relação ao tempo de semi-vida das espécies não radicalares, que estas podem possuir tempos de semi-vida mais prolongados, de fracções de segundos até horas. Estes tempos dependem da presença de outros compostos, do pH e também da espécie que está em causa. As espécies com maior tempo de semi-vida podem ainda difundir-se e ir interagir com espécies com alvos biológicos afastados do seu local de produção e causar sérios danos. Um dos exemplos desta situação é o radical anião superóxido que possui um tempo de semi-vida longo que lhe vai permitir interagir e mover-se com alvos biológicos mais distantes do seu local de produção. Por outro lado e contrariamente a este radical, temos o radical hidroxilo que interage com alvos biológicos que estejam mais perto do seu local de produção (Kohen e Nyska, 2002).

As Espécies Reactivas de Oxigénio (ROS), dividem-se em dois grupos: os radicalares, radical peroxila ( $\text{ROO}^\bullet$ ), radical alcoxila ( $\text{RO}^\bullet$ ), radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), radical anião superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), e os não-radicalares: peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), oxigénio singleto ( $^1\text{O}_2$ ) e o ácido hipocloroso. Também se formam Espécies Reactivas de Nitrogénio (RNS), entre as quais se incluem o óxido nítrico ( $\text{NO}^\bullet$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), peroxinitritos ( $\text{ONOO}^\bullet$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) e ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) (Cadet *et al.*, 1999). Pode-se inferir que todas as espécies tóxicas de oxigénio são ROS, mas nem todas as ROS são radicais de oxigénio (Buoncore *et al.*, 2010).

### 3.3.1 Radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ )

É um produto intermediário originado na presença de iões ferro reduzido, a partir do peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sendo extremamente reactivo, ou seja, uma vez formado, tem uma vida curta, reagindo rapidamente e sem eficácia com os alvos celulares mais próximos, podendo lesar ADN, proteínas, carboidratos e lípidos. A capacidade deste radical em danificar as células é superior às outras ROS, já que o organismo não dispõe de um sistema enzimático de defesa contra o radical hidroxil. Por esta razão, a melhor defesa que a célula tem contra este radical é a preventiva, ou seja, evitar que o mesmo seja gerado (Halliwell e Gutteridge, 2000).

Este radical pode-se formar a partir do radical anião superóxido e do peróxido de hidrogénio através das reacções de Fenton e de Haber-Weiss (Valko *et al.*, 2007).



Apesar da reacção de Fenton ocorrer em maior escala quando o metal de transição é o Ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), existem outros iões metálicos que podem reagir com o peróxido de hidrogénio, como o  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  e o  $\text{Co}^{2+}$ , para que apareça o radical hidroxilo (Buonocore *et al.*, 2010).

### 3.3.2 Radical anião superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ )

Este radical é o mais comum e abundante nas células (Boveris, 1998), pode ser gerado no transporte de electrões que ocorrem em cloroplastos e microssomas do retículo endoplasmático, ou por reacções de autooxidação do oxigénio molecular (Santoro e Thiele, 1997). Estas auto-oxidações são, geralmente, reacções em cadeia nas quais o radical superóxido pode actuar como iniciador e propagador das cadeias radicalares. Apesar de o nome sugerir que esse radical tem alto poder oxidante, o superóxido actua na maioria das reacções como um agente redutor (Oga, 2003).

Sendo uma ROS primária, pois quando reage com outras moléculas vai gerar outras ROS (secundárias) e sendo um factor oxidante e/ou redutor, ou seja, através da reacção de redução é

produzido oxigénio molecular, enquanto pela reacção de de oxidação ocorre a formação de peróxido de oxigénio (Buonocore *et al.*, 2010).

Pode haver formação deste radical a partir do oxigénio molecular por acção da radiação ultravioleta ou ionizante (Valko *et al.*, 2007). Maistarde, Buonocore *et al.*, verificou a formação através da actividade de outras enzimas, como sendo, a xantina oxidase, as aldeído oxidase, os citocromos P450, a fosfato de dinucleotideo de adenina e nicotinamida (NADPH-oxidase), activadas em situações inflamatórias em neutrófilose macrófagos (Buonocore *et al.*, 2010).

### 3.3.3 Peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

O peróxido de hidrogénio não é um radical livre por definição, mas pode classificar-se como um intermediário reactivo do oxigénio que se toma “perigoso” pelo alcance que tem e por não reagir imediatamente, pois o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode migrar pela célula e atingir alvos distantes do local de sua formação. É uma ROS importante pela sua capacidade de gerar o radical hidroxil (-HO) em presença de metais como ferro (Fridovich, 1998).

Pode surgir *in vivo* como resultado da dismutação do radical anião superóxido, por acção da enzima peróxido dismutase, ou por acção directa ou indirecta de outras enzimas como a glicolato oxidase ou os citocromos P450 (Parkinson, 1996).

### 3.3.4 Oxigénio singleto (O<sub>2</sub><sup>1</sup>)

Outra espécie reactiva de oxigénio capaz de modificar o ADN directamente, é o oxigénio singleto excitado (Patterson *et al.*, 1990). Esta espécie reactiva pode ser gerada pelos fagócitos por indução luminosa, por reacções catalisadas, por peroxidases, entre outros factores (Epe, 1991). O O<sub>2</sub><sup>1</sup> difere do oxigénio molecular por não apresentar restrição na transferência de electrões, o que o torna altamente reactivo, causando danos às proteínas devido à oxidação de grupos essenciais de aminoácidos (Halliwell e Gutteridge, 2000).

O radical óxido nítrico (NO<sup>•</sup>) pode ser produzido no organismo pela acção da enzima óxido nítrico sintase a partir de L-arginina, oxigénio e NADPH, gerando também NADP<sup>+</sup> e citrulina. Esse radical também pode ser produzido em maiores quantidades através dos fagócitos humanos, quando estimulados (Cadet *et al.*, 1999). O nitrato pode transformar-se em nitrito, que reage com os ácidos gástricos gerando o ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>). O óxido nitroso (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) também é precursor do HNO<sub>2</sub> através da sua reacção com a água. O HNO<sub>2</sub> promove a desaminação das bases do ADN que contem grupo NH<sub>2</sub> livre, que são citosina, adenina e guanina, formando uracila, hipoxantina e xantina, (Cadet *et al.*, 1999; Halliwell, 2001).

O óxido nítrico  $\text{NO}^*$  não é suficientemente reactivo para atacar o ADN directamente, mas pode reagir com o radical anião superóxido  $\text{O}_2^*$  produzido pelos fagócitos, gerando peroxinitritos. Este último, por sua vez, pode sofrer reacções secundárias, formando agentes capazes de nitrar os aminoácidos aromáticos, como por exemplo a tirosina, gerando nitrotirosina e as bases do ADN, em particular a guanina, na qual o produto principal é a 8-nitroguanina (Eiserich *et al.*, 1996).

As células possuem sistemas de defesa enzimáticos e não-enzimáticos para proteger os seus constituintes celulares e manter o seu estado redox celular. O sistema de defesa enzimático é composto por moléculas que são solúveis em qualquer meio aquoso ou em meio lipídico. Eles agem em geral como varredores de radicais, substância oxidada pelas ROS e assim removem os oxidantes da solução (Halliwell e Gutteridge, 2000).

Maistarde, Magalhães e colaboradores, continuaram este estudo e referiram que devido à exposição do nosso organismo ao *stress* constante, fez com que o nosso organismo desenvolva-se mecanismos de defesa ou protecção contra este *stress*, neutralizando assim os mecanismos reactivos antes que eles possam reagir com os alvos biológicos. Estes mecanismos de protecção ou defesa são denominados de antioxidantes. Antioxidantes são substâncias que atrasam ou diminuem a oxidação dos substratos protegendo os alvos biológicos (Magalhães *et al.*, 2008).

Os antioxidantes podem ser de origem não-enzimática e entre eles estão a vitamina C, a vitamina E, os carotenóides e os flavonóides. A vitamina C elimina os radicais livres do plasma, citosol e outros compartimentos aquosos. A vitamina E e outros antioxidantes hidrofóbicos actuam fundamentalmente nas membranas e nas bicamadas lipídicas (Halliwell e Gutteridge, 2000). Os flavonóides são potentes antioxidantes capazes de actuar como receptores de radicais livres ou de iões metálicos (Yuting *et al.*, 1990). Os compostos fenólicos constituem a maior categoria de fotoquímicos de espécies vegetais, sendo os três grupos mais importantes para a alimentação humana são os flavonóides, ácidos fenólicos e polifenóis (Angelis, 2001). Estes antioxidantes não enzimáticos são introduzidos no organismo através da alimentação diária.

Outro grupo de antioxidantes não enzimáticos que são de produção endógena, incluem as enzimas tais como a superóxido dismutase, a glutathione peroxidase, a catalase, e moléculas de baixo peso molecular e co-factores enzimáticos (Ratnam *et al.*, 2006).

As metalotioneínas também fazem parte dos antioxidantes não enzimáticos. São pequenas proteínas com resíduos de cisteína com capacidade de quelar iões metálicos de transição, evitando que ocorram as reacções de Fenton e Haber-Weiss e assim a não produção do radical hidroxilo (Sorg, 2004)

Os diferentes compostos químicos aqui já abordados, exercem sobre a actividade antioxidante dos alimentos, os seguintes mecanismos (Magalhães *et al.*, 2008):

- Poder de inibir enzimas oxidativas como a xantina oxidase e as ciclooxigenases;

- Capacidade de sequestro de espécies reactivas de oxigénio através de um átomo de hidrogénio;
- Indução das enzimas antioxidantes (catalase, superóxido dismutase ou glutatião peroxidase);
- Capacidade de quelação de metais, em especial o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Cu}^+$ , e assim evitar a formação de radicais hidroxilo através das reacções de Fenton, atrás demonstradas.

A alimentação, além de ser uma fonte de nutrição, também é uma fonte de exposição a compostos potencialmente mutagénicos e/ou carcinogénicos, ou seja, pode ser uma proveniência de compostos que podem induzir mutações no ADN e/ou favorecer o desenvolvimento de tumores (Antunes e Araújo, 2000).

As consequências das mutações dependem muito do gene em que ocorrem e do tipo de alteração que provocam, e assim provocar maiores ou menores danos ao funcionamento celular normal do organismo. Os compostos químicos com capacidade para lesar as nossas moléculas de ADN e que podem alterar a sua estrutura, são normalmente compostos electrofílicos. Quando estes danos ocorrem nos genes de ADN que estão envolvidos no processo de divisão celular, as mutações podem levar a aparecimento de tumores (Miller e Miller, 1986, Bishop, 1991). Quando existem várias etapas onde se encontram as mutações estamos diante de um processo muito complexo, denominado de cancerigénese.

Um dos exemplos de compostos que alimentares que tem revelado actividade mutagénica/carcinogénica, são alguns polifenóis e vitaminas (Ferguson, 2001).

### 3.3.5 Métodos de avaliação da actividade antioxidante

Existem vários métodos que permitem avaliar a actividade antioxidante, passando pela capacidade de bloquear radicais livres, de reduzir iões metálicos, entre outros.

Na avaliação da actividade antioxidante, antes de escolher o método analítico, deve-se ter sempre em conta a fonte da espécie reactiva de oxigénio (ERO) e do substrato. Um antioxidante pode proteger os lípidos contra o *stress* oxidativo, como pode acelerar o dano de outras moléculas biológicas. Assim, quando se analisa a capacidade antioxidante de uma amostra deve-se sempre considerar o objectivo do estudo. Até agora não foi considerado um sistema perfeito capaz de medir a actividade antioxidante real de uma amostra (Mezadri, 2005).

A literatura refere diferentes metodologias para medir a actividade antioxidante de alimentos e sistemas biológicos. Estas metodologias podem ser agrupadas em 3 grandes grupos: testes usados para avaliar a peroxidação lipídica, em que um lípido ou uma lipoproteína são usados como substrato, testes usados para medir a actividade anti-radicalar, baseados na captura de radicais livres, e testes electroquímicos, em que a extensão e o termo da oxidação são avaliados electroquimicamente (Sánchez-Moreno *et al.*, 1998). Para além destas metodologias existe um método específico para determinar os compostos fenólicos totais (Método de Folin-Ciocalteu).



Existem aspectos primordiais na medida da capacidade antioxidante, que são o tipo de solvente e a polaridade. Estes podem afectar a transferência de electrões e a transferência de átomos de hidrogénio. Também se deve ter em atenção a presença de compostos não antioxidantes nas soluções testadas, pois estas podem afectar os resultados (Pérez-Jiménez *et al.*, 2008).

Contudo, o conhecimento do potencial antioxidante em alimentos não indica necessariamente sua capacidade antioxidante *in vivo*. A sinergia que existe entre diferentes antioxidantes indica-nos que o efeito do conjunto de antioxidantes é maior que a soma da actividade de um antioxidante individual. Por esta razão, os métodos de quantificação são também conhecidos como Actividade Antioxidante Total, que é um parâmetro que quantifica a capacidade de uma amostra para impedir radicais livres num determinado meio. A actividade antioxidante nestes métodos é vista como uma característica global do produto, independentemente da sua composição individual (Mezadri, 2005).

A maioria dos métodos de determinação da actividade antioxidante *in vitro* têm como princípio a formação de radicais livres, os quais são capturados ao ser adicionado o composto antioxidante, ou por inibir a formação de radicais livres, ou então pelo consumo de oxigénio por esta e/ou a formação de produtos de oxidação. Os radicais livres podem ser gerados por diversos tipos de compostos cromogénicos como, por exemplo, o composto azo ABTS (ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-ácido sulfónico) ou DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) (Antolovich *et al.*, 2002).

### 3.3.6 Métodos de avaliação da actividade antiradicalar

#### 3.3.6.1 Método ABTS

O método do ABTS, ácido 6-[2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolinil)] sulfónico, é baseado na inibição, pela adição de antioxidantes, da absorvência do catião-radical ABTS●+ caracterizado pela absorção máxima a 417 nm e outras absorções a 660, 734 e 820 nm. O método original, metilmioglobina/ABTS, é baseado na activação da metilmioglobina que, actuando como peroxidase por acção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, origina a formação do radical ferrilmioglobina. Este radical vai oxidar o ABTS, formando um agente cromogéneo altamente estável, o catião-radical ABTS●+ (Miller *et al.*, 1993; Rice-Evans *et al.*, 1994).

Mais recentemente, Re e colaboradores, introduziram uma modificação ao método original, em que o catião-radical ABTS●+ é gerado directamente pela adição de persulfato de potássio. O radical é de seguida misturado com o antioxidante sendo a percentagem de inibição da absorvência a 734 nm calculada em função da concentração dos antioxidantes. Esta metodologia pode vir a formar mais de 60 % de radicais livres depois de 16 horas de incubação (Re *et al.* (1999).

No método do ABTS o grau de inibição obtido relaciona-se com o produzido por referências de concentração conhecida de um análogo sintético da vitamina E, ácido (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametil-2-

cromonil) fórmico (“Trolox”). Esta comparação permite rotular o método de “TEAC” – Capacidade Antioxidante em Equivalentes de Trolox.

Este método também pode ser utilizado na medição de actividade antioxidante de compostos hidrofílicos e lipofílicos, pois este radical é facilmente dissolvido em água ou em soluções de etanol.

O mecanismo da reacção do catião radical ABTS<sup>•+</sup> com os antioxidantes pode ser por doação de átomos de hidrogénio, por transferência de electrão ou ainda através de uma combinação destes dois mecanismos (Rice-Evans *et al.*, 1997).

### 3.3.6.2 Método DPPH

Este método de sequestro de radicais livres, está baseado na descoloração de uma solução composta de radicais estáveis DPPH<sup>•</sup> (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) de cor violeta quando da adição de substâncias que podem ceder um átomo de hidrogénio ou na transferência de electrões de um composto antioxidante para um oxidante. Ou seja, baseia-se na redução do radical DPPH através da doação de um átomo de hidrogénio pelo polifenol à molécula do radical (Aruoma *et al.*, 1997). Os resultados são expressos em Trolox, ou seja, a quantidade necessária de antioxidante para reduzir em 50 % a absorvência inicial do radical.

O DPPH é um radical livre estável, capaz de aceitar um electrão ou um átomo de hidrogénio, tornando-se num não radical dificilmente oxidável. O uso do ensaio do efeito bloqueador de radicais livres de DPPH é um método usado regularmente para avaliar a capacidade dos antioxidantes para sequestrar radicais livres. A absorvência a 517 nm diminui à medida que a reacção entre as moléculas antioxidantes e os radicais de DPPH ocorre. Assim, quanto mais rapidamente decresce a absorvência, maior será a actividade antioxidante do extracto sob estudo (Chiou *et al.*, 2007).

Para esta análise utiliza-se uma solução alcoólica de DPPH, que absorve no comprimento de onda próximo de 517nm, e à medida que o seu electrão deixa de ser desemparelhado, a absorção decresce e ocorre a mudança de coloração frente às moléculas antioxidantes testadas (Di Mambro *et al.*, 2005).

Este método tem sido bastante útil em muitas investigações, tais como a determinação das propriedades antioxidantes de amins, fenóis ou compostos naturais (vitaminas, extractos vegetais, medicamentos) e para inibir reacções hemolíticas.

As vantagens do método DPPH são:

- avaliar uma grande quantidade de amostras num período curto de tempo e com rapidez;
- é um método sensível que detecta pequenas concentrações do activo testado;
- permite avaliar antioxidantes lipofílicos, pois o solvente do processo é metanol ou etanol (Di Mambro *et al.*, 2005).

No entanto, este método apresenta uma desvantagem, o pH do meio da reacção que é cerca de 5,5 é diferente do pH fisiológico, logo dificulta a transferência de resultados para as condições *in vivo* (Di Mambro *et al.*, 2005).

### 3.3.6.3 Método FRAP

Este teste é baseado na redução do ferro – actividade redutora, ao contrário dos anteriores que têm a capacidade de capturar radicais livre. Em meio ácido o complexo férrico tripiridiltriazina (TPTZ) é reduzido a sua forma ferrosa de intensa cor azul na presença de antioxidantes, causando um aumento na absorvância a 595 nm. A absorvância final é determinada através de uma curva padrão de Trolox, e os resultados são expressos em TEAC (Pérez-Jiménez *et al.*, 2006).

Este método baseia-se na medição directa da habilidade dos antioxidantes (redutores) da amostra em reduzirem, em meio ácido (pH 3,6), o complexo  $Fe^{3+}$  tripiridiltriazina (TPTZ), para formar  $Fe^{2+}$ , de intensa cor azul e absorção máxima a 593 nm.

### 3.3.6.4 Método de Folin-Ciocalteu

O princípio da determinação do índice de Folin-Ciocalteu é o resultado obtido pela reacção do reagente de Folin-Ciocalteu com o conjunto de compostos fenólicos existentes no vinho. O reagente de Folin-Ciocalteu é constituído por uma mistura de ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) e de ácido fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) que é reduzido, aquando da oxidação dos fenóis, numa mistura de óxidos azuis de tungsténio ( $W_8O_{23}$ ) e de molibdénio ( $Mo_8O_{23}$ ). A cor azul produzida, medida a uma absorvância de 750 nm é proporcional à taxa de compostos fenólicos existentes no vinho (OIV, 2011).

## 3.4 Factores que influenciam o teor de compostos bioactivos e a actividade antioxidante do vinho

### 3.4.1 Condições edafo-climáticas

A videira é uma planta que se caracteriza pela sua capacidade de adaptação a condições climáticas e pedológicas extremamente distintas, um dos exemplos é o *stress* hídrico. No entanto, mesmo nestas condições extremas, continua a presentear-nos com uvas de qualidade. A videira é o principal factor da produção vitícola e sobre ela, o solo, o clima e as práticas culturais exercem forte influência, determinando a quantidade e a qualidade da vindima. Deste modo, é necessária a perfeita interacção entre a planta, o clima e o solo para se obter uma colheita de elevada qualidade (Hernandez, 1987).

Vinhos da mesma região vitícola, provenientes de condições climáticas semelhantes, encepamento e técnicas culturais sem diferenças significativas, podem apresentar diferenças de qualidade ou de

tipicidade em função das características do solo das vinhas de que são originárias (Clímaco *et al.*, 1991b).

Por estas razões apresentadas, é necessário e essencial, que as castas e os porta-enxertos cultivados numa certa região estejam perfeitamente adaptados às condições edafo-climáticas predominantes dessa região, para que haja boas condições de maturação das uvas, de modo a originar um vinho de qualidade (Clímaco, 1988; Clímaco, 1997)

A noção de *terroir* vitícola é um tema que tem sofrido inúmeras alterações ao longo do tempo, assim como o desenvolvimento de metodologias de monitorização, em que o estudo é realizado conjugando a caracterização integrada dos diferentes factores do meio e o estudo das suas relações com a qualidade do vinho.

Para alguns autores (Laville, 1990; Tinlot, 1991; Morlat e Asselin, 1992; Audi er, 1993; Carbonneau, 1993; Riou *et al.*, 1995) o termo *terroir* só diz respeito ao conjunto de factores naturais que, pela sua acção sobre a vinha, conferem a um vinho uma tipicidade original e identificável. Mas, segundo Falcetti (1994) tem sido salientado por diversos autores, ao longo dos anos, uma noção mais abrangente do termo *terroir*, que inclui as características edafo-climáticas, e também as castas e porta-enxertos, assim como as técnicas culturais utilizadas.

No entanto, em 2008, o OIV surge com uma nova versão provisória de *terroir*, definindo-o como sendo um espaço geográfico único e delimitado sobre o qual existe um conhecimento colectivo das interacções entre um meio físico e biológico, e as práticas vitivinícolas que lhe são aplicadas. O *terroir* integra as características paisagísticas específicas de cada local e participa nos valores do território (OIV, 2008).

Resumindo, a palavra *terroir* exprime a interacção entre o meio natural e os factores humanos. É e sse um dos aspectos essenciais do *terroir*, de não abranger somente aspectos do meio natural (clima, solo, relevo), mas também, de forma simultânea, os factores humanos da produção - incluindo as castas, os factores agronómicos e vinificação. O *terroir* dos vinhos é o oposto da uniformização, padronização, e é convergente ao natural, ao que tem origem, ao que é original, ao típico, ao que tem carácter distintivo e ao que é característico (Tonietto, 2007).

Dentro dos factores edafo-climáticos deve-se salientar, o substrato geológico, a estrutura e composição do solo e do subsolo que asseguram a alimentação da vinha, o clima e o microclima que determinam o seu desenvolvimento, o declive e a exposição que influenciam a incidência dos raios solares e o estado higrométrico do ar (Clímaco, 1997). Em resumo, é este conjunto de factores que faz com que uma parcela de terra seja qualquer coisa de insubstituível a que o uso local, legal e constante, reconhece como sendo a base essencial das qualidades de um vinho (Tinlot, 1991).

Em relação às castas e porta-enxertos, Toda e Sancha (1992) alegam que não faz muito sentido continuar a considerar as cultivares como factor natural, uma vez que a escolha da variedade na implantação de uma vinha é uma opção humana e, a utilização hoje praticamente generalizada, de material clonal seleccionado, tem mais de factor humano que de factor natural. Por outro lado, Laville (1990), afirma que as cultivares e porta-enxertos não podem ser considerados factores do *terroir* propriamente dito, embora se tenham tornado frequentemente típicos de uma região de produção e testemunharem uma adaptabilidade ao clima e ao solo dessa região.

Entre os factores humanos é obrigatório salientar as diferentes técnicas agronómicas (decisões culturais) e enológicas (decisões tecnológicas), habitualmente utilizadas em cada denominação de origem, as quais devem contribuir decisivamente para manter e, se possível, enaltecer as características qualitativas intrínsecas dos seus vinhos (Clímaco, 1997).

Embora quase todos os tipos de solos possam ser utilizados para o cultivo da videira, a qualidade das uvas pode não ser a mesma. Essa diversidade pode ser realçada ou atenuada pelo uso da tecnologia, neste caso das práticas culturais e de vinificação/envelhecimento (Bobet, 2003). O solo ideal, além de armazenar calor, deve permitir um bom desenvolvimento da raiz, propiciar a adequada fertilidade, sobretudo com relação ao azoto e reter a água necessária e não apresentar compostos prejudiciais à planta (Jackson *et al.*, 1993).

Os solos utilizados nas práticas vitícolas são, tipicamente, terrenos de encosta, pouco férteis, bem drenados, ideais para a obtenção de produções moderadas e teores em açúcar relativamente elevados. Nestas condições, a correlação negativa normalmente existente entre rendimento e qualidade raramente se chega a verificar, dados os baixos níveis de produtividade permitidos por estas condições ambientais (Huglin, 1986; Castro *et al.*, 1989). Alcançar o rendimento ideal é uma das tarefas mais difíceis da viticultura, pois este, depende da casta, do solo, das práticas culturais, das condições climáticas e do tipo de vinho desejado.

Os factores que afectam o crescimento da *Vitis vinifera*, influenciam directa ou indirectamente, a sua capacidade de nutrição dos seus frutos. Portanto, a maioria das práticas vitivinícolas são realizadas com o objectivo de alcançar a produção máxima sem comprometer a qualidade e a produtividade da planta e a longevidade a longo prazo.

Os sistemas de armação, em zonas de baixo vigor e reduzidas disponibilidades hídricas, são caracterizados pela formação de um único plano de folhagem com menores dimensões, relativamente a outras praticadas em regiões temperadas. Estas formas de condução, ao proporcionarem uma superfície foliar exposta mais reduzida, permitem que a água disponível seja distribuída por menos folhas, assegurando assim um certo retardamento dos sintomas de *stress* hídrico (Katerji *et al.*, 1994; Baeza, 1994; Pereira *et al.*, 1995). Em situações extremas, a menor senescência das folhas basais, que assim se pode obter, pode evitar o escaldão dos cachos provocado por exposição excessiva ao

Sol (Carbonneau e Casteran, 1989; Lopes, 1994), bem como o empobrecimento em acidez e compostos fenólicos, especialmente de pigmentos antocianicos, devido à maior temperatura nos bagos (Carbonneau, 1990; Rodríguez e González-San José, 1995).

Em relação ao estudo da altura do tronco nas videiras, esta pode influenciar a produtividade da planta através da quantidade de reservas e condutividade dos vasos xilémicos (Lopes, 1994). Ou seja, as videiras com um tronco mais elevado têm mais reservas que podem ser usadas em momentos importantes do ciclo vegetativo, como por exemplo na altura do vingamento (Carbonneau, 1990).

Lopes (1994), no estudo que realizou sobre a casta 'Fernão Pires', obteve resultados similares ao autor anterior, mas apenas em videiras em bom estado hídrico. Em videiras submetidas às condições naturais de stress hídrico, verificou que o efeito da altura do tronco foi pouco consistente em termos fisiológicos, embora, relativamente ao grau alcoólico e pH do vinho, as formas baixas tenham revelado uma persistente tendência para valores mais elevados. Em 1981, Carbonneau *et al.*, já tinha chegado a esta conclusão, em que para um mesmo rendimento por hectare, as vinhas altas e largas, com um único plano de folhagem, provocam uma diminuição da qualidade do vinho, nomeadamente teores mais baixos em álcool provável e polifenóis e maior teor em acidez total.

De acordo com Smart (1988), o comportamento fisiológico das videiras, nomeadamente a actividade fotossintética, as relações hídricas e térmicas bem como as reacções fitocromo, é determinado pelas variações climáticas e é desse comportamento que depende o seu crescimento vegetativo e reprodutivo.

Recorrendo às noções de histologia vegetal, o fitocromo é um pigmento encontrado nos órgãos de várias plantas, é activado pela luz e envolve fenómenos que ocorrem nas plantas, nomeadamente, floração, queda das folhas entre outros. As plantas são sensíveis às variações do dia e da noite o que influi com o seu desenvolvimento e floração, facto que está relacionado com a classificação.

Como é de conhecimento geral, a luz do sol é o factor climatérico preponderante para a maturação da uva, pois esta vai influenciar na sua composição, através da fotossíntese, recorrendo a diferentes bandas de radiação com relação aos fitocromos, que exercem um papel regulador sobre várias enzimas relacionadas à síntese de compostos da uva, tais como: fosfoenolpiruvato – PEP, que atua na síntese do ácido málico, e a fenilalanina-amonioliase – PAL, enzima chave na síntese de fenóis antocianinas, que hidrolisa a sacarose, e a nitrato-reductase que, em ambiente de sombra pode favorecer o aumento de potássio e pH. Há evidências que, na ausência da luz, o fitocromo fisiologicamente activo é reduzido de 60% para menos de 20% (Smart, 1987). Duas bandas de radiação regulam as reacções dos fitocromos da planta; 660 nm (vermelho – R) e 730 nm (vermelho intenso - FR). A proporção entre ambas na radiação incidente, ou R/FR, determina, do ponto de vista fisiológico, o estado do fitocromo (activo ou inactivo), sendo a actividade máxima alcançada à luz natural do dia, cuja relação R/FR é de 1.1 a 1.2 (Smith, 1982). Essa proporção regula o fitocromo, que

influencia aspectos do crescimento e metabolismo das plantas, bem como do desenvolvimento e composição das uvas (Dokoozlian *et al.*, 1995). O fitocromo age como um mecanismo sensível, capaz de detectar pequenas mudanças na energia espectral da luz natural do dia, na detecção de sombreamento e nas mudanças que ocorrem nos raios solares com respeito aos ângulos de incidência (Smith *et al.*, 1977).

Relativamente à razão R/FR, devido às folhas absorverem aproximadamente 90% da radiação incidente na banda 655-665 nm (vermelho) e apenas cerca de 21% na banda dos 725-735 nm (vermelho-longínquo) (Smart, 1987), verifica-se uma redução mais ou menos acentuada à medida que se penetra no interior da parede de vegetação, tudo dependendo da maior ou menor densidade de folhas, respectivamente. Estas variações têm efeito sobre as reacções do fitocromo, o qual regula muitos aspectos da fisiologia das videiras, como por exemplo a síntese de antocianinas ou de compostos fenólicos (Lopes, 1994). Esta razão vai ter um papel importante no atraso da síntese das antocianinas e vai provocar uma diminuição dos açúcares, um aumento da amónia e nitratos nas uvas (Sman *et al.*, 1988). O saldo R/FR da radiação solar e UV, está intimamente envolvido no controle da biossíntese dos flavonóides (Hahlbrod, 1988). No entanto, a exposição das uvas à luz solar é essencial à síntese das antocianinas, na maioria das castas tintas, mas não directamente. Weaver *et al.*, 1998, referiram que a cor é mais intensa nas uvas que não têm exposição solar directa. Por exemplo, uvas Cabernet sauvignon expostas à maior proporção de R/FR alcançaram a “veraison” (começo da maturação) mais cedo e iniciaram a fase do pintor mais rápido, evidenciando que o fitocromo pode ter um papel no desenvolvimento da cor (Hummel e tal., 1998). Anteriormente a este autor, um estudo de Smart (1987) confirmou o efeito da radiação vermelha na formação de flavonóides, inclusive de antocianinas e também de açúcares na uva. Referiu também o efeito do fitocromo, aumentando a actividade da PAL (fenilalanina amonioliase) na síntese de flavonóides e antocianinas, foi constatado pelo acréscimo desses compostos em uvas Cabernet sauvignon (Smart, 1987). Price *et al.* (1995) constataram, num estudo que realizaram com uvas Pinot Noir, cultivadas sob máxima exposição ao sol, média exposição e sombreamento, teores de quercetina de 33,7 mg/L, 14,8 mg/L e 4,3 mg/L, respectivamente. A quantidade de antocianinas foi 40% maior em relação às uvas sombreadas e pelo menos o dobro no que diz respeito ao resveratrol. Convém sempre lembrar que a luz solar tem efeito no conteúdo de açúcar da uva, através do estímulo fotossintético da folha. Este autor também lembrou que a luz solar directa, além de aquecer os tecidos mais eficazmente que a luz difusa ou indirecta, está directamente relacionada com o aumento de antocianinas, quercetina e resveratrol (Price, 1995). Uvas Merlot expostas aos raios solares apresentaram quase dez vezes mais glicosídeos de quercetina, em relação às não expostas (Spayd *et al.* 2002).

A radiação solar, através da sua intensidade, das características espectrais, da direcção e periodicidade, actua sobre as plantas como fonte energética para as reacções fotoquímicas (efeitos fotoenergéticos) e como estímulo regulador do crescimento (efeitos fotocibernéticos), ainda que possa também resultar em danos (efeitos fotodestrutivos). Os diferentes efeitos das radiações nas plantas, como a fotossíntese, a fotomorfogénese, a mutagénese e os efeitos térmicos, manifestam-se através

da captação de fótons por receptores específicos. Cada um destes fotorreceptores caracteriza-se por um espectro de absorção correspondente a um espectro de acção dos respectivos eventos fotobiológicos (Larcher, 1977).

A folhagem da videira forma geralmente um coberto descontínuo e heterogéneo com espaços vazios, pelo que a radiação incidente, num determinado momento do dia, não é uniforme sobre todos os planos, verificando-se que, enquanto uma parte se encontra exposta à radiação directa, a outra só recebe radiação indirecta, transmitida através de outras folhas e reflectida pelo solo e folhagem (Branas, 1974). Esta grande diferença de irradiância interceptada pelas folhas dos diferentes planos, provoca comportamentos fisiológicos diferenciados, especialmente ao nível da actividade fotossintética, com repercussões importantes na produtividade da videira, quer em termos quantitativos, quer qualitativos.

Quando a intensidade da luz incidente é excessiva, pode-se verificar a oxidação de muitos compostos celulares, incluindo as moléculas de clorofila. Este fenómeno, denominado fotoxidação, é contrariado por elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> no meio e pela presença mais abundante em carotenóides, particularmente os que fazem parte do grupo das xantofilas, e outros agentes antioxidantes (Teixeira e Ricardo, 1983; Gross, 1991; Robinson e Osmond, 1994; Chaumont *et al.*, 1995b).

Em geral, as folhas de videira aclimatadas ao Sol têm maior capacidade fotoprotectora do que as folhas de sombra porque, para além da sua maior eficiência no transporte de electrões, apresentam também maior quantidade de carotenóides do grupo das xantofilas (Iacono e Sommer, 1996; Düring, 1999). A zeaxantina parece contribuir para a desexcitação das clorofilas no estado singleto (1Chl\*), para a limitação da produção de oxigénio no estado singleto (1O<sub>2</sub>\*, principal responsável pela fotoinactivação do PSII), proveniente da excitação das clorofilas no estado tripleto (3Chl\*), e, sob o ponto de vista estrutural, está associado à diminuição de fluidez das membranas tilacoides (Demmig-Adams, 1990; Chaumont, 1995). Este último aspecto, que afecta positivamente a rigidez da matriz lipídica, torna as folhas mais resistentes ao calor, particularmente quando este *stress* é provocado por elevadas intensidades luminosas (Chaumont, 1995).

A redução na capacidade de transporte de electrões pode também ser um processo adaptativo, já que uma capacidade maior em períodos com baixa disponibilidade de CO<sub>2</sub>, poderá aumentar as taxas de oxigénio molecular e a produção de aniões superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) e potencialmente provocar a peroxidação das membranas lipídicas, a menos que os mecanismos antioxidantes, formados pelas enzimas superóxido dismutase, ascorbato peroxidase e catalase, e pelo ácido ascórbico (vitamina C), glutatona, α-tocoferol (vitamina E), prolina (Alia *et al.*, 1997) e carotenóides estejam em actividade (Krause, 1988; Demmig-Adams, 1990; Foyer *et al.*, 1997; Chaumont *et al.*, 1997).

A luz solar é o factor climático preponderante para o desenvolvimento e maturação das uvas, como já foi dito, uma vez que influencia a composição da fruta através de enzimas relacionadas à síntese dos compostos como a fenilalanina amonioliase - PAL, enzima chave na síntese dos compostos fenólicos. A PAL tem sua actividade aumentada nos vegetais submetidos a situação de *stress* hídrico, incidência



de raios solares e de fungos como o *Botrytis cinerea* influenciando diferentemente as diversas classes e teores (Smart, 1987; Deloire, *et al.*, 2002; Paul, B. *et al.*, 1998). Estes compostos são classificados como metabólitos secundários das plantas e representam uma interface química entre os vegetais e o meio ambiente estabelecendo relações das plantas com o seu entorno: relações entre plantas, com insectos ou invertebrados e com microrganismos sintetizando as fitoalexinas (compostos tóxicos para os microrganismos), como defesa da planta ao ataque de patógenos, prevenindo infecções (Palazon; Cusidó; Morales, 2002).

A produção de estilbenos, dos quais o resveratrol é o mais importante, é estimulada pela exposição à radiação U.V. e pelo ataque de fungos, nomeadamente o *Botrytis cinerea*, como mecanismo de defesa da planta (Creasy *et al.*, 1998). Este estilbeno é encontrado nas formas de aglicona e glicosídeo e é a luz solar que facilita a sua isomerização (Watherhouse, 2005). Esta teoria explica o elevado teor de resveratrol em vinhos originários de regiões onde há prevalência deste fungo (Roggero *et al.*, 1994). No que diz respeito à influência de castas, de uma forma geral as variedades Pinot Noir e Merlot apresentam maiores concentrações desses compostos (Gu *et al.* 1999). E no que diz respeito à região, quanto mais ao norte no Hemisfério Norte e quanto mais próximo à Linha do Equador, maior é o teor médio de resveratrol nas formas *cis* e *trans* (Stervbo, 2007).

É a partir da transformação do ácido *trans*-cinâmico e pela incorporação de um hidroxila ao anel aromático, ocorre a formação do ácido *p*-cumárico, precursor da maioria dos fenóis vegetais, dentre os quais os polifenóis das uvas e vinhos (Palazon; Cusidó; Morales, 2002). Nas uvas, a síntese destes compostos encontra-se relacionada aos seus diversos estádios de desenvolvimento. No período inicial, ocorre a acumulação dos ácidos hidroxicinâmicos, precursores dos fenóis voláteis, na pele e na polpa, e dos taninos, incluindo as catequinas monoméricas, na película e grainha. Nesta etapa são também sintetizados aminoácidos e compostos de aroma. O amadurecimento, que ocorre no segundo período, caracteriza-se pelo declínio dos taninos, tanto da película como das grainhas, e aumento dos teores de açúcares, como glicose e frutose (Kennedy, 2002).

Em decorrência das práticas de cultivo, casta e condições climáticas, poderá haver uma maior ou menor acumulação desses compostos na uva, o que possibilita, ao produtor, escolher o tipo de vinificação e criar o vinho desejado (Kennedy, 2002).

Dos flavonóis sintetizados pelas uvas, destacam-se, em termos quantitativos, a quercetina, que, por estar localizada na película, é transferida para o vinho tinto (Creasy *et al.*, 1998). A sua produção é intensificada pela exposição à luz solar, conforme descrito por Price *et al.* (1995) atingindo um teor dez vezes superior ao encontrado em uvas sombreadas.

A incidência de luz solar e pouca chuva são factores climáticos, com marcada actuação na formação, no teor e classe dos referidos compostos, alvitram para a importância da origem geográfica como factor que indirectamente actua sobre os efeitos benéficos à saúde, a qualidade, e para a necessidade de se

favorecer a produção de vinhos com identidade própria: propriedades funcionais acentuadas e características regionais típicas.

A videira, nomeadamente a *Vitis vinífera*, apesar de ter uma grande capacidade de adaptação, como já foi aqui referido, é uma planta muito condicionada pelas condições climáticas gerais e estas são determinantes para o seu ciclo vegetativo, assim como para a quantidade e a qualidade da produção e, em casos extremos, podem mesmo impedir a sua cultura (Clímaco, 1997). A tese que sustenta esta afirmação é um exemplo dado por Branas em 1974, que indica que a videira é capaz de resistir a temperaturas até -15°C, desde que as suas varas se encontrem bem atempadas mas, durante o abrolhamento a temperaturas inferiores a -2,5°C, podem danificar os rebentos que são extremamente sensíveis às geadas, daí que na Europa o limite setentrional da vinha seja cerca de 50º de latitude, pois só aqui pode existir temperatura suficiente para a maturação de uvas brancas (Branas, 1974).

Tendo em consideração o que foi escrito anteriormente, pode dizer-se que é nas regiões com clima mediterrânico que a videira encontra as condições mais favoráveis ao seu desenvolvimento, sendo que o único factor limitante é a água. Estas regiões de clima específico possibilitam, não só a maturação de castas brancas, como castas tintas (desde as temporãs às tardias), podendo-se assim produzir uma enorme gama de vinhos, desde os brancos e espumantes, passando pelos rosados e terminando nos tintos e licorosos.

As castas tintas apresentam maiores carências ao nível da temperatura e radiação para que a síntese das substâncias fenólicas se possa processar convenientemente (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975), pelo que são mais exigentes do ponto de vista hídrico, sendo normalmente cultivadas em climas temperados.

No microclima, que por definição, é o que está ao nível da cepa, que existe uma acção preponderante nos diferentes órgãos da videira, e que está intimamente ligado ao sistema de condução da vinha. Este ao provocar alterações consideráveis sobre o microclima térmico e luminoso das folhas e bagos, exerce uma influência significativa na intensidade com que se processam os principais fenómenos fisiológicos: fotossíntese, transpiração, diferenciação floral, crescimento e maturação dos bagos (Carbonneau, 1980).

Finalmente, há que ter em conta a influência das condições climáticas anuais, que influem fortemente o comportamento vegetativo e produtivo da videira, salientando-se a importância da temperatura, da insolação e da precipitação sobre a qualidade dos bagos, assim como, sobre a qualidade dos vinhos destes provenientes (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1975).

A temperatura de maturação influencia a função enzimática e permeabilidade da membrana celular. Tem um efeito pronunciado na síntese das antocianinas e na estabilidade das uvas, sendo a sua

influência derivada das temperaturas quentes que se fazem sentir durante o dia e as temperaturas mais baixas que se sentem durante a noite (20 a 25°C e 10 a 15°C, respectivamente) (Combe, 1987).

As temperaturas também influenciam as alterações da composição das antocianinas durante a maturação (Gonzalez-SanJosé, *et. al*, 1990). Condições de temperaturas quentes aumentam a acumulação de açúcares e geralmente a diminuição dos aminoácidos, bem como a acumulação de potássio (Sponholz, 1991). Este aumento de temperaturas também pode exercer sérias alterações durante a produção, envelhecimento e armazenamento do vinho. Este aumento depende do aumento do consumo de oxigénio, do escurecimento e da redução da aplicação de SO<sub>2</sub> (Ough, 1985; Ribéreau-Gayon, 1988). O aumento do pH, com a reduzida concentração de antocianinas, são as principais características de uma vindima em climas quentes. Acredita-se que condições de temperaturas quentes favorecem o desenvolvimento aromático. A produção destes aromas na casta Pinot noir, por exemplo, tem sido descrita como um aumento na maturação em estações quentes e longas do que em estações mais curtas e quentes. (Watson *et. al*, 1991). Em contraste, na casta Cabernet sauvignon, as condições de maturação com temperaturas quentes suprimem os aromas a casta e a fruta, em vez de os aromas herbáceos, mesmos desejáveis (Heymann *et. al*, 1987).

Enquanto as baixas temperaturas não são conducentes a grandes concentrações de antocianinas (Combe, 1987), temperaturas de 30°C ou superiores também contribuem para reduzir a síntese de antocianinas. Estas podem ser irreversivelmente inibidas em temperaturas muito elevadas e conseqüentemente reduzir a cor da uva (Downey *et al.*, 2006; Tarara *et. al.*, 2008).

Num um estudo recente, Cohen *et al.* (2008) mostrou que na casta Merlot, com maturações em temperaturas diurnas amenas, houve um aumento das taxas de amadurecimento e maiores concentrações de antocianinas na colheita. Além dos teores de antocianinas, também houve um aumento da formação da malvidina, petunidina e derivados da delphinidina coumaroil, já anteriormente estudado (Downey *et al.*, 2006). No entanto, Tarara *et al.* (2008), na mesma casta, verificaram que as altas temperaturas estão associadas às diminuições de delphinidina, cianidina, petunidina e antocianinas em uvas expostas ao sol, e verificou que as concentrações dos derivados da malvidina permaneceram inalterados. Os autores destacam a complexidade da radiação solar combinada com efeitos da temperatura na composição dos flavonóides.

A pele e a grainha da uva, ricas em protocianidinas são fulcrais para a adstringência do vinho tinto. Vários estudos têm demonstrado um impacto positivo na associação entre temperatura e número de grainhas ou teores de protocianidinas por bago na colheita (Del rio e Kennedy, 2006). Efeitos similares foram relatados em uvas expostas ao sol (Crippen e Morrison, 1986) reiterando a importância de discriminar os efeitos entre irradiação e temperatura.

Caldewell e colaboradores estudaram os efeitos da geada e refere que os principais efeitos são ao nível da composição dos compostos fenólicos, estes que desempenham um papel significativo como fotoprotectores dos pigmentos das videiras, e como antioxidantes (Caldewell *et al.*, 2007).

### 3.4.2. Práticas Enológicas

Conforme referido anteriormente, a composição fenólica do vinho depende dos componentes fenólicos da uva e das práticas de vinificação.

Para se obter um vinho de qualidade é importante que a uva tenha alcançado a maturidade fenólica, que ocorre quando o teor de compostos fenólicos chega ao cimo e começa a baixar (Glories, 2001). Os vinhos produzidos a partir da fermentação da película em contacto com o engaço, leva a que haja uma maior concentração de polifenóis, nomeadamente, catequinas, em comparação com os vinhos que não fermentam com o engaço. O contacto prolongado do mosto com a película favorece a libertação de catequinas e proantocianinas, que existem na película e que também são responsáveis pela coloração do vinho (Sun *et al.*, 2001). Este autor e outros (Kovac *et al.*, 1992) têm direccionado estudos para a comprovação de que a combinação de aquecimento das massas e a fermentação das películas conferem ao vinho uma maior quantidade de flavonóides, antocianinas e estilbenos do que nos vinhos tintos fermentados tradicionalmente, bem como uma maior actividade antioxidante estimada pelo método ABTS (Netzel *et al.*, 2003).

Burns e colaboradores, realizaram um trabalho com uvas Merlot e Cabernet Sauvignon, ambos fermentados em cubas diferentes, apresentaram teores de Polifenóis totais, expressos em ácido gálico (GAE), crescentes do 1º dia ao 8º dia, chegando a variar de  $3,4 \pm 0,1$  mmol EAG no mosto para  $8,8 \pm 0,1$  mmol EAG no 3º dia de fermentação, até  $11,4 \pm 0,1$  mmol EAG no 8º dia da vinificação (Burns *et al.*, 2001).

Os vinhos provenientes de uvas fermentadas com as películas apresentam maior quantidade de ácidos fenólicos, sobretudo o ácido gálico e flavonóides, mais compostos aromáticos e características sensoriais mais pronunciadas, bem como maior teor de resveratrol, sendo que este se encontra na película (Dárias - Martin *et al.*, 2000).

A degradação das células da película permite que sejam obtidos um maior nº de pigmentos, estes vão-se difundir no vinho, mais rapidamente que os fenóis simples (Roggero *et al.*, 1992).

Os taninos das películas e as antocianinas são extraídos no início da fermentação, enquanto os taninos das grainhas sofrem numa primeira fase a extracção após a dissolução da película pelo etanol da fermentação alcoólica, e numa segunda fase a solubilização depois de a fermentação ocorrer. Esta fase caracteriza-se pela qualidade da extracção e pelas modificações das estruturas dos compostos, pela polimerização dos taninos e complexação taninos/antocianinas (Glories, 2001).

No dia 0 de maceração, o vinho é composto principalmente por ácidos fenólicos provenientes da polpa. Esta composição fenólica e a actividade antioxidante são muito semelhantes às dos vinhos brancos, nesta etapa da vinificação. Durante o decorrer da maceração, ocorrem mais alterações e são estas que vão afectar a concentração de flavonóides e antocianinas (Fernández-Pachón *et al.*, 2004). Há um enriquecimento da fracção fenólica, que vai ser a mais significativa em termos de actividade antioxidante (Arnous *et al.*, 2001; Burns *et al.*, 2001) e a responsável por 50-60% da actividade antioxidante total dos vinhos tintos. Este facto explica o aumento da actividade antioxidante no final da maceração, em detrimento dos vinhos que não a sofreram (Fernández-Pachón *et al.*, 2004).

Também no início da fermentação, regista-se uma baixa concentração de trans-resveratrol e ausência do isómero cis. À medida que os glicosídeos são hidrolisados, ocorre a libertação destes isómeros juntamente com o trans-resveratrol (Mattivi *et al.*, 1995). Após dez semanas de envelhecimento, há uma redução dos glicosídeos de resveratrol e aumento da concentração da forma livre, demonstrando que a transformação de glicosídeos em agliconas continua após o término da fermentação maloláctica e após este período, uma diminuição entre 0,6 – 1,2 mg/L de todas as formas de resveratrol (Vrhovsek *et al.*, 1997).

Com o objectivo de obter um vinho com o maior número de antioxidantes, um dos propósitos que se deve ter é o cuidado com as oxidações, ou seja, proteger o mosto da luz e do oxigénio durante todas as etapas da vinificação, pois estes factores promovem a oxidação de compostos presentes na uva (Waterhouse *et al.*, 2006). Como exemplo, o esmagamento, pode ser substituído pela maceração carbónica, pois esta é realizada em condições anaeróbias (Sun *et al.*, 2001).

O aumento da temperatura na maceração carbónica vai aumentar a permeabilidade das paredes celulares das uvas, que vai resultar num aumento considerável dos compostos fenólicos (Zimman *et al.*, 2002).

O tamanho da uva apresenta uma relação directa com o rendimento, e inversa quanto ao teor de fenólicos, afectando a qualidade do vinho, motivo pelo qual é interessante que a baga tenha um tamanho ideal, cujo peso seja inferior a 1,5g (Rayero *et al.*, 2002).

As leveduras, mais precisamente, as suas estirpes, também podem afectar o conteúdo de resveratrol do vinho. Por exemplo, fermento com alta actividade de beta-glicosidase reduz a concentração das formas glicosídicas e aumenta as formas livres (Vrhovsek *et al.*, 1997).

Sendo a clarificação uma técnica que também altera a qualidade do vinho, esta é usada para dar um toque final ao vinho e impedir a oxidação, processo típico dos vinhos brancos. Esta técnica tem mostrado que reduz o conteúdo em polifenóis do vinho (Paquay *et al.*, 1997; Barón *et al.*, 2000). Nomeadamente, a bentonite, usada para reduzir o conteúdo de proteínas do vinho (Main e Morris, 1991), tem um grande impacto nas antocianinas poliméricas (Bravo-Haro *et al.*, 1991).

As gelatinas provocam uma diminuição da cor e do total de polifenóis, tal como o uso da bentonite, acima referido (Versari *et al.*, 1998; Gómez-Plaza *et al.*, 2002).

Já o uso do carvão activado, gelatina e bentonite, reduz cerca de 13-14% os ácidos hidroxicinâmicos nos vinhos, (López *et al.*, 2001).

Nos tratamentos de clarificação dos vinhos, os glicosídeos de resveratrol, por possuírem menor grupo hidroxila que suas agliconas, interagem menos com o PVPP (polivinilpirrolidina) logo, sofrem uma redução de até 90% (Vrhovsek *et al.*, 1997), enquanto os vinhos tratados com gelatina têm seus teores preservados (Sieman *et al.*, 1992).

No caso dos tratamentos com enzimaspectolíticas, estes podem aumentar o teor de resveratrol até 50% por danificar a hipoderme da película, libertando compostos aromáticos e fenólicos, enquanto os agentes refinadores e filtros reduzem (Lamuela-Raventós *et al.*, 1999).

A filtração é um tratamento de acabamento que tem como objectivo obter um vinho límpido, mas sem alterar organolépticamente o produto final. A utilização de membranas de filtração permite a clarificação, filtração e estabilização microbiologicamente do vinho numa só etapa. Na prática, ambas as técnicas são usadas em combinação (Villanó *et al.*, 2006). Do estudo realizado por (Villanó *et al.*, 2006), estes tratamentos de acabamento, têm um efeito relativamente pequeno no teor de polifenóis dos vinhos brancos e tintos e parecem não afectar muito a actividade antioxidante. A utilizar qualquer destes tratamentos, as membranas de filtração parecem não ter influência na actividade antioxidante (Villanó *et al.*, 2006).

A composição fenólica do vinho contribui para identificar as suas modificações ao longo do tempo, a sua diversidade, colocando em evidência sua evolução e o interesse taxonómico de alguns desses fenólicos. Essa composição depende da variedade da uva e sua interacção com o ambiente, sobretudo em relação às condições climáticas. Dependendo das variedades, pode-se ter predominância de ácidos fenólicos em algumas, catequina e flavonóides em outras, variabilidade que permite diferenciar vinhos “blends” de monovariais (Archier *et al.*, 1992).

A vinificação dos vinhos espumantes, estudo realizado na região da Bairrada, revelou, como seria de esperar que os vinhos espumantes tintos tinham maior quantidade de polifenóis totais (valor médio 2327,0 mg L<sup>-1</sup>) e cor (1,28 unidades abs.) do que os vinhos espumantes brancos (média valor 174,6 mg L<sup>-1</sup> para polifenóis totais e 0,17 unidades abs. para densidade de cor. A explicação encontrada pelos autores, está relacionada com o facto dos pigmentos das antocianinas de uva estarem presentes em uvas tintas, o tempo de contacto na maceração, e pela alta temperatura utilizada durante a primeira fermentação no processo de vinho tinto espumante. Os resultados obtidos nos vinhos espumantes portugueses estudados apresentaram, em geral, maior quantidade de polifenóis totais do que os vinhos espumantes espanhóis (Cavas) relatado por (Satu'e-Garcia *et al.*, 1999). Neste estudo, o teor de

polifenóis totais variou de 148,9-186,1 mg L<sup>-1</sup> de ácido gálico. Também referiram, mais uma vez, que os factores que afectam os teores de polifenóis totais, são: a casta, a pressão aplicada às uvas para a obtenção do mosto, o processo de clarificação, e o tempo da segunda fermentação durante o contacto com as borras (Jordão *et al.*, 2010).

Uma das etapas da vinificação determinante para a qualidade do vinho e que já existem alguns estudos sobre, é o envelhecimento em madeira, ou barricas. Durante este, existem trocas de oxigénio que vão promover a conversão do etanol em etanal, pelo facto de a madeira ser um material poroso e permitir estas trocas. O oxigénio vai reagir com os polifenóis, formando compostos importantes na qualidade sensorial do vinho. A presença de oxigénio em pequenas quantidades, muitas vezes, realizada por micro oxigenação, favorece a combinação de antocianinas e flavonóides através de pontes etil, produzindo polímeros de polifenóis, que também possui capacidade de estabilizar os radicais livres durante o processo de envelhecimento (Laudy Mdel *et al.*, 2006).

Num estudo realizado com vinhos tintos italianos envelhecidos durante 7 anos, a concentração de polímeros de polifenóis aumentou e diminuiu a concentração de antocianinas livres, que pode ser explicado pela ligação destas com os fenóis (Rossetto *et al.*, 2004)

Com relação ao tempo de envelhecimento, os vinhos envelhecidos tendem a acumular um teor maior de ácido gálico em relação aos mais jovens, provavelmente por hidrólise de taninos, enquanto alguns flavonóides tendem a diminuir ou até mesmo desaparecer (Roggero *et al.*, 1994).

Pellegrini *et al.*, 2000, neste estudo, relacionam a diminuição da capacidade antioxidante dos vinhos envelhecidos à diminuição da biodisponibilidade dos fenóis. Durante o envelhecimento, estes polimerizam e não são absorvidos pelo intestino humano. Com este estudo, podemos considerar que os vinhos jovens são melhores fontes de antioxidantes, devido à maior biodisponibilidade deste no produto final, vinho (Pellegrini *et al.*, 2000).

Mais tarde, Granata e colaboradores (2010), confirmaram as conclusões anteriores, acrescentando que existem contradições na literatura, nomeadamente (Zafrilla *et al.*, 2003; Giovanelli, 2005), indicam que a actividade antioxidante não está relacionada com a idade do vinho, outros (Echeverry *et al.*, 2005; Roussis *et al.*, 2008; Alén-Ruiz *et al.*, 2009), indicam que os vinhos envelhecidos apresentam uma maior actividade antioxidante do que os vinhos novos. Do seu estudo, concluíram também, que as formas de polifenóis polimerizados como as catequinas e protocianidinas, em vinhos envelhecidos são aqueles que mais fortemente contribuem para a actividade de inibição de DPPH e radicais AAPH. A evolução destes compostos no vinho durante o armazenamento é um processo complexo, pois depende de muitos factores envolvidos, como a casta, o tipo de madeira, bem como o tempo que o vinho é mantido em barris. Ao longo do envelhecimento em barris de carvalho, polifenóis bioactivos como os elagitaninos são extraídos a partir da madeira através do etanol. Estes compostos desempenham um papel importante na actividade antioxidante, devido à sua capacidade de consumir

grandes quantidades de oxigénio, que vai regular as reacções de oxidação. Estes autores, referem também que o envelhecimento é uma etapa que aumenta o valor comercial dos vinhos.

O envelhecimento em garrafa, por sua vez, é um factor de produção que precisa de ser equacionado pelos vitivinicultores. Num estudo realizado sobre o efeito do tempo em garrafa sobre compostos antociânicos e não antociânicos e na cor dos vinhos da casta Merlot, com estágio em garrafa, em condições não oxidativas, de 1 a 5 anos, em que foram quantificadas um total de 22 antocianinas e 27 não antocianinas ao longo do estágio em garrafa. As antocianinas das uvas e os seus derivados pirúvicos (vitisina A) exibiram um decréscimo significativo durante o estágio em garrafa, enquanto os derivados vinilfenol apresentam um acréscimo de teores durante o mesmo período. Em relação aos compostos não antociânicos, o tempo em garrafa influencia mais os não flavonóides (ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos e seus derivados, estilbenos, álcoois e outros compostos relacionados) do que nos flavonóides (flavanóis e flavonóis). Apesar destas diferenças, os teores relativos dos diferentes grupos de antocianinas e de não antocianinas sofreram apenas ligeira modificação nas condições não oxidativas dos estágios em garrafas. As maiores diferenças encontradas estão na cor dos vinhos (decréscimo dos componentes vermelho e aumento do amarelo e azul), situação que vai coincidir com as maiores diferenças nos teores em antocianinas (Suaréz *et al.*, 2007). Este estudo está de acordo com outro efectuado para as castas Cabernet sauvignon e Tempranillo, na vindima de 2000, com as mesmas condições de vinificação e estágio em garrafa durante 26 meses (Monagas *et al.*, 2005).

### 3.4.3. Castas

Até à data existem poucos estudos sobre a influência directa da casta no teor de polifenóis e consequentemente na actividade antioxidante dos vinhos.

Rosier e colaboradores, quantificaram o teor de resveratrol nos vinhos tintos e brancos, brasileiros, argentinos e chilenos. Os vinhos apresentaram uma média de 2,33 mg L<sup>-1</sup> para tintos e 0,091 mg L<sup>-1</sup> para os brancos, respectivamente. Em relação às castas, os maiores teores foram observados para a casta Merlot com uma média de 3,580 mg L<sup>-1</sup> e a maior concentração encontrada foi num vinho tinto brasileiro, com 8,247 mg L<sup>-1</sup>. Nos vinhos argentinos os maiores teores foram nas castas Malbec e Merlot; nos brasileiros, Merlot e Pinot Noir, e nos vinhos chilenos, Pinot Noir e Merlot (Rosier *et al.* (2003).

De um estudo, realizado sobre a associação do teor de polifenóis com a actividade antioxidante em vinhos brasileiros, concluíram que os vinhos “blends” (mistura de castas), apresentaram menor actividade antioxidante, do que os vinhos da casta Syrah. Por sua vez, os vinhos da casta Cabernet Sauvignon, foram os que apresentaram a maior actividade antioxidante do grupo (Granata *et al.*, 2010).

Num estudo realizado em algumas castas tintas da região do Dão, e apresentado no 8º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo, mais precisamente, sobre o potencial antioxidante de castas tintas da região



e a sua relação com a composição fenólica, podemos inferir que, no que diz respeito a esta região portuguesa e às castas Touriga Nacional, Tinta Roriz e Jaen e após a separação dos bagos, por grainhas, película e polpa, foi notória a quantificação dos valores mais elevados de actividade antioxidante nas grainhas, depois na película e na polpa, por fim, durante a maturação. Ao longo desta, houve um decréscimo generalizado da actividade antioxidante. Os autores também concluíram que na altura da maturação, todas as castas apresentavam valores idênticos de actividade antioxidante, sendo que na polpa, a Tinta Roriz e a Jaen destacaram-se. A casta Tinta Roriz, teve o mérito de apresentar os valores mais elevados de actividade antioxidante nas grainhas, contribuindo para o título de maior potencial antioxidante (Jordão *et al.*, 2010).

Em 2011 um grupo de investigadores, determinou o isómero *cis* e *trans* em 186 vinhos portugueses, concluindo que o valor mais alto encontrado de *trans*-resveratrol, foi de 10.9 µg/mL num vinho do ano de 2007 da Beira interior da casta Touriga Nacional, enquanto que o valor mais alto encontrado para o isómero *cis*-resveratrol também foi da região da Beira interior. Estes autores detectaram estes dois isómeros em todos os vinhos portugueses analisados (Paulo L. *et al.*, 2011).

Muito recentemente, um estudo realizado em três vinhos argentinos das castas Cabernet sauvignon, Malbec e Syrah, os autores concluíram que a 1ª casta tem uma actividade antioxidante *in vivo* superior às outras castas. Neste estudo também foi estudado a actividade biológica do vinho *in vivo* e *in vitro* e uma das conclusões retiradas foi no sentido que para completar o conhecimento sobre a actividade biológica deste produto, é necessário e imperativo identificar a casta (Baroni M., *et al.*, 2012).

#### **3.4.4. Determinação de actividade antioxidante em vinhos**

Os métodos para avaliação da actividade antioxidante, em vinhos tintos, brancos e rosés propostos na literatura, são diversos. Porém alguns são mais apropriados que outros. A revisão da literatura deste trabalho tem como objetivo indicar as principais metodologias utilizadas nesta matriz.

A actividade antioxidante tem sido determinada em vinhos tintos, rosés e brancos utilizando o poder de redução férrica, através do ensaio de FRAP, da actividade antiradicalar, mediante o ensaio de DPPH, a remoção de um radical peroxila, pelo ensaio de ORAC, a capacidade de remoção de um radical orgânico ABTS, pelo ensaio de ABTS. Estes são os métodos mais utilizados para determinar a capacidade antioxidante *in vitro*.

Estas propriedades têm sido sobretudo estudadas em vinhos tintos aos quais se atribuem actividades bioógicas mais relevantes, mas existem alguns exemplos da sua determinação em vinhos brancos e rosés para avaliação do seu potencial nutracêutico.

Nos últimos anos, têm sido realizados alguns trabalhos, com o objectivo de avaliar a actividade antioxidante de vinhos monocastas. No entanto, no caso de Portugal, o estudo da actividade

antioxidante nas nossas castas e também em castas estrangeiras, tem até ao presente sido bastante limitado, mais particularmente em monocastas.

O teor de polifenóis totais foi avaliado pela técnica de espectrofotometria fundamentada na reacção de Folin-Ciocalteu que sendo uma reacção específica para compostos com uma determinada característica estrutural (derivados fenólicos), é também uma avaliação da actividade antioxidante, pois os compostos fenólicos são geralmente redutores e sequestradores de radicais livres.

Tabela 3.1: Atividades antioxidantes de vinhos avaliadas por diferentes metodologias.

<b>Castas</b>	<b>TFT (EAG, mg/L)</b>	<b>FRAP (ESF, mM)</b>	<b>DPPH (mg/L Trolox)</b>	<b>ORAC (ET, mM)</b>	<b>ABTS (ET, mM)</b>	<b>Referências bibliográficas</b>
Aragonez/Tinta Roriz	470-1137				0,20-3,10	Villaño <i>et al.</i> , 2005
	1392-2904					Jordão <i>et al.</i> , 2011
Cabernet Sauvignon	734-2813				0,60-10,08	Villaño <i>et al.</i> , 2005
	1580-2927		1353-4293	8890-24371	0,91-1,60	Li <i>et al.</i> , 2009
	1260-1839		1324-1910	20737-35745		Granato <i>et al.</i> , 2010
	2198-2646		1427-1820	25227-42669		Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	111-2490		493-1145	8700-8420		Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	4222-5775	20,6-26,1			15,50-23,2	Garaguso e Nardini, 2015
Merlot	1977-2246		2707-2850	19014-20956	13,2-15,9	Li <i>et al.</i> , 2009
	1318-1844			16294-35293		Granato <i>et al.</i> , 2010
	2680-2813					Fortes Gris, <i>et al.</i> , 2011
	1940-2962		1246-1679	23380-30906		Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	2402	22,195				Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	3692	16,7			14,6	Garaguso e Nardini, 2015

Tabela 3.1 (continuação)

<b>Castas</b>	<b>TFT (EAG, mg/L)</b>	<b>FRAP (ESF, mM)</b>	<b>DPPH (mg/L Trolox)</b>	<b>ORAC (ET, mM)</b>	<b>ABTS (ET, mM)</b>	<b>Referências bibliográficas</b>
Syrah	2156-2472				5,20-7,55	Villaño <i>et al.</i> , 2005
	1753-1919			28018-38551		Granato <i>et al.</i> , 2010
	2732-2790					Fortes Gris, <i>et al.</i> , 2011
	1763-3476		441-869	21480-34760		Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
Touriga Nacional	887-3216					Jordão <i>et al.</i> , 2011
Chardonnay	210-280		21-209	2113-1792	0,95-1,50	Li <i>et al.</i> , 2009
				480-120		Tauchen <i>et al.</i> , 2015
Malvasia Fina	434				0,58	Paixão <i>et al.</i> , 2007
Verdelho	282-329				41,13-53,78	Paixão <i>et al.</i> , 2007
Vinhos tintos portugueses	1724-1939					Paixão <i>et al.</i> , 2007
Vinhos rosés portugueses	665				86,25	Paixão <i>et al.</i> , 2007
Vinhos brancos portugueses	284-434					Paixão <i>et al.</i> , 2007

Tabela 3.1 (continuação)

<b>Castas</b>	<b>TFT (EAG, mg/L)</b>	<b>FRAP (ESF, mM)</b>	<b>DPPH (mg/L Trolox)</b>	<b>ORAC (ET, mM)</b>	<b>ABTS (ET, mM)</b>	<b>Referências bibliográficas</b>
Outros vinhos tintos europeus	1847-2600					Landrault <i>et al.</i> , 2001
	1869					Sanchez-Moreno <i>et al.</i> , 2002
	3314-4177					Minussi <i>et al.</i> , 2003
	621,7-3200,3					Kallithraka <i>et al.</i> , 2006
	1460-3380					Stasko <i>et al.</i> , 2007
	1041-1208			1026-1097	11591-16789	Granato <i>et al.</i> , 2010
	1836-3476			808-2138		Porgali <i>et al.</i> , 2012
	1012-3264			230-945		7,9-24,2 Seruga <i>et al.</i> , 2011
	1463-3863					1,070-1,337 Hosu <i>et al.</i> , 2014
	2786 a 3990			2150-2225		10,4 a 13,5 Czyzowska <i>et al.</i> , 2015
	1360-4460			495-1473	1360-4460	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	3043-5183		16,4-22,5			14,6-26,4 Garaguso e Nardini, 2015

Tabela 3.1 (continuação)

<b>Castas</b>	<b>TFT (EAG, mg/L)</b>	<b>FRAP (ESF, mM)</b>	<b>DPPH (mg/L Trolox)</b>	<b>ORAC (ET, mM)</b>	<b>ABTS (ET, mM)</b>	<b>Referências bibliográficas</b>
Outros vinhos rosés europeus	482-673					Landrault <i>et al.</i> ,2001
	329-486					Sanchez-Moreno <i>et al.</i> , 2002
	1304					Minussi <i>et al.</i> ,2003
Outros vinhos brancos europeus	262-1425					Landrault <i>et al.</i> ,2001
	282-434					Pérez-Margarino, Gonzales San-Jose, 2001
	139-292				0,12-6,18	Sanchez-Moreno <i>et al.</i> , 2002
	439-610		75-670	122-2899	0,16-2,18	Minussi <i>et al.</i> ,2003
	89-407		218-338			Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2004
	70-407					Villaño <i>et al.</i> , 2004
	292-338					Katalinic <i>et al.</i> , 2004
	242-292	2,2313-3,856	267-339			Roussis <i>et al.</i> , 2005
	222-1738					Villaño <i>et al.</i> , 2005
				98-553d	425-2135	0,14-1,45

Tabela 3.1 (continuação)

<b>Castas</b>	<b>TFT (EAG, mg/L)</b>	<b>FRAP (ESF, mM)</b>	<b>DPPH (mg/L Trolox)</b>	<b>ORAC (ET, mM)</b>	<b>ABTS (ET, mM)</b>	<b>Referências bibliográficas</b>
Outros vinhos brancos europeus			193-503			Rodríguez Bernarldo de Quiróz <i>et al.</i> , 2009
	238,3-420,6					Mitic <i>et al.</i> , 2010
	167 a 347					Vreck <i>et al.</i> , 2011
	280-1880		15-73	990-4100		Tauchen <i>et al.</i> , 2015
Vinhos tintos de outros continentes	1402-3130		1048-5408	8890-22680	9102-30509	Li <i>et al.</i> , 2009
	1458,4-2938,2	10,5-20,6				Woraratphoka <i>et al.</i> , 2007
			1038-1563			Nixdorf, Hermosin-Gutiérrez, 2010
	2290-2555	6,77 a 16,59				Baroni <i>et al.</i> , 2012
	894,0-241,8					Arcari <i>et al.</i> , 2013
Vinhos brancos de outros continentes	311,2-845,7	1,9-6,4				Woraratphoka <i>et al.</i> , 2007
	189-495		21-209	2113-6307	905-2671	Li <i>et al.</i> , 2009
	277,00-427,45					Arcari <i>et al.</i> , 2013
Vinhos rosés de outros continentes	741-1086		351-853	8780-13805	8841-14309	Li <i>et al.</i> , 2009

### 3.5 Material e Métodos

#### 3.5.1 Propriedades físico-químicas

##### 3.5.1.1 Materiais, Reagentes e Equipamentos

Os reagentes utilizados foram adquiridos a empresas certificadas para o efeito. Nomeadamente: Óxido de Cálcio - Panreac - Ref<sup>a</sup> 211234.1211; Solução Tampão de pH 7,00 - Panreac – Ref<sup>a</sup>272170.1211; Hidróxido de Sódio – Panreac – Ref<sup>a</sup>131687.1211; Azul de Bromotimol – Panreac – Ref<sup>a</sup>131167.1606; Etanol Absoluto (200 ml/L) – Panreac – Ref<sup>a</sup>121086.1212; Solução Tampão de pH 4,00 - Panreac – Ref<sup>a</sup>272168.1211; Solução Tampão de pH 2,00 - Panreac – Ref<sup>a</sup>272581.1211; Solução Tampão de pH 3,00 - Panreac – Ref<sup>a</sup>272537.1211; Solução Tampão de pH 3,56 – Carlo Erba – Ref<sup>a</sup>4867441; Solução Tampão de pH 6,88 - Merck – Ref<sup>a</sup>1.07294.1000; - Triton X-100- Skalar SC – Ref<sup>a</sup>13907; Peróxido de Hidrogénio- Merck – Ref<sup>a</sup> 107209.1000; Hidrogeno Carbonato de Sódio – Merck – Ref<sup>a</sup> 106329.1000; Carbonato de Sódio Anidro – Merck – Ref<sup>a</sup>106392.1000; Etanol Absoluto – Panreac – Ref<sup>a</sup>121086.1212; L(+) Ácido Tartárico – Panreac – Ref<sup>a</sup> 131066.1211; Ácido Acético glacial – Merck – Ref<sup>a</sup> 100063.2500; Azoto Industrial – Gasin; - Ácido Sulfúrico 95%- 97%- Sigma – Ref<sup>a</sup> 30743; Formaldeído 37% – Merck – Ref<sup>a</sup> 104003.1000; Para-Rosanilina – Merck – Ref<sup>a</sup>107509.0100; Ácido Clorídrico 32%- Merck – Ref<sup>a</sup> 100319.1000; Ácido Orto-Fosfórico – Panreac – Ref<sup>a</sup> 131032.1212; Bissulfito de Sódio – Merck – Ref<sup>a</sup>106528.0500; - Brij 35% - Skalar SC – Ref<sup>a</sup>13900; Cloreto de Sódio – Panreac – Ref<sup>a</sup> 131659.1211; Carbonato de Sódio Anidro – Merck – Ref<sup>a</sup>106392.1000; Neocuproína – Merck – Ref<sup>a</sup> 102964.0004; Sulfato de Cobre (II) 5-Hidrato – Merck – Ref<sup>a</sup>102790.0250; D(+) Glucose Monohidrato – Merck – Ref<sup>a</sup> 104074.1000

Os equipamentos utilizados para a realização destas determinações foram: a) destilador automático DE-2000 - Dujardin-salleron; b) densímetro digital com ressonador de flexão – Mettler Toledo; c) potenciómetro- GLP21 Crison; d) autoanalisador de Fluxo contínuo segmentado Sanplus++ - Skalar

##### 3.5.1.2 Procedimento de análise

###### 3.5.1.2.1 Título alcoométrico volúmico adquirido

O parâmetro título alcoométrico volúmico adquirido, determinado através do método de referência do OIV-MA-AS312-01A:R2009, corresponde ao número de litros de etanol contido em 100 litros de vinho, sendo ambos os volumes medidos à temperatura de 20°C. Os resultados são expressos em %vol.

O método baseia-se na destilação do vinho em meio alcalino, através da utilização de uma solução de hidróxido de cálcio 2M. A medição do destilado é efectuada num densímetro digital com ressonador de flexão com controlo de temperatura a 20°C.



### 3.5.1.2.2 Acidez total

A acidez total foi determinada através do método de referência do OIV-MA-AS313-01:R2009, representa a soma dos ácidos tituláveis quando se titula a pH 7,00, através de uma solução alcalina. O método baseia-se na titulação do vinho com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1M em presença do indicador azul de bromotimol, em comparação do fim da titulação com um padrão de cor.

Os resultados são expressos em grama de ácido tartárico por litro, através da fórmula de cálculo,  $A=0,75 \times v$ , sendo v o volume gasto de solução titulante.

### 3.5.1.2.3 Acidez volátil

A acidez volátil, determinada através do método de Fluxo Contínuo Segmentado, MI012, edição 03, Março 2011, com base no procedimento do fabricante, Skalar Methods ref<sup>a</sup>617-001.

A acidez volátil corresponde aos ácidos acéticos existentes no vinho, quer na sua forma livre ou em sais. Os resultados são expressos em grama de ácido acético por litro, com duas casas decimais.

O método para a determinação deste parâmetro é baseado num processo automático por variação de pH, em que ao vinho é misturado duas soluções, uma de ácido tartárico e outra de peróxido de hidrogénio. A amostra sofre uma destilação a 96°C, é adicionado uma solução indicadora de fenolftaleína, que altera ao valor de pH da amostra, que é medido a 550nm.

### 3.5.1.2.4 pH

O pH das amostras foi determinado através do método de referência do OIV-MA-AS313-15:R2011, baseando-se na diferença de potencial entre dois eléctrodos imersos no líquido a medir. Um dos eléctrodos tem o potencial em função do pH do líquido e o outro tem um potencial conhecido e fixo, sendo o eléctrodo de referência. Os resultados são expressos com duas casas decimais.

### 3.5.1.2.5 Dióxido de enxofre livre (SO<sub>2</sub> livre) e dióxido de enxofre total (SO<sub>2</sub> total)

Os parâmetros dióxido de enxofre livre e dióxido de enxofre total foram determinados através do método de Fluxo Contínuo Segmentado, MI018 e MI019, edição 02, Junho 2010, com base no procedimento do fabricante, Skalar Methods ref<sup>a</sup>593-310 e ref<sup>a</sup>593-300.

O dióxido de enxofre está presente no vinho sobre as formas de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, variando o seu equilíbrio com o pH e temperatura.

O método para a determinação deste parâmetro é baseado num processo automático por acidificação da amostra com uma solução de ácido sulfúrico. O gás de dióxido de enxofre livre formado é dialisado através de uma solução de ácido sulfúrico, ao qual é adicionado duas soluções, uma de formaldeído e uma de para-Rosanilina, formando uma coloração vermelha complexa. A medição é efectuada a 560 nm. Os resultados são expressos em miligrama por litro.

No caso do SO<sub>2</sub> total, a amostra também é sujeita a um aquecimento a uma temperatura de 95°C, para haver a libertação do dióxido de enxofre contido na amostra.

#### **3.5.1.2.6 Açúcares totais**

Os açúcares totais presentes nas amostras foram determinados através do método de Fluxo Contínuo Segmentado, MI017, edição 02, Junho 2010, com base no procedimento do fabricante, Skalar Methods ref<sup>a</sup>551-823.

O método é baseado num processo automático, em que a amostra sofre uma hidrólise a uma temperatura de 95°C, sendo de seguida dialisada na presença de uma solução de carbonato de sódio. A esta mistura adiciona-se uma solução de cobre com neocupraina, que sofre um aquecimento até aos 97°C, havendo uma redução desta solução pela presença dos açúcares, formando uma coloração amarela cupro-neocupraina complexa. A leitura é efectuada a 460 nm. Os resultados são expressos em grama por litro, com uma casa decimal.

#### **3.5.1.3 Validação de métodos**

Um método de ensaio deve conduzir a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida garantindo assim a qualidade do resultado final. Então, deve ser demonstrado através da validação que o Laboratório dispõe de meios e critérios objectivos dos seus parâmetros característicos. Assume-se com princípio básico da validação de resultados, que um resultado para ser dado como válido, tem de satisfazer os requisitos da qualidade que lhe sejam exigidos (Guia Relacre, 2006).

Os requisitos mínimos para a validação dos métodos em questão, compreendem o estudo e conhecimento dos parâmetros seguintes:

- repetibilidade;
- reprodutibilidade/precisão intermédia
- incerteza.

A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efectuado em condições idênticas, ou seja, refere-se a ensaios da mesma amostra, o mesmo laboratório, o mesmo analista, o mesmo equipamento e em curtos intervalos de tempo.

A determinação da repetibilidade, para um nível de confiança de 95%, é avaliada segundo a seguinte expressão:

$$r = 2,8 \sqrt{Sri^2} \quad \text{Eq. 5}$$

O coeficiente da Variação da Repetibilidade (CVR), expresso em percentagem, é dado por:

$$CVR = \frac{Sri}{X} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo:

*Sri* – desvio padrão da repetibilidade associada aos resultados determinados;

*X* – média dos resultados determinados

*CVR* – numericamente igual ao desvio padrão da repetibilidade (*Sri*) a dividir pela média dos valores determinados (*X*).

A reprodutibilidade refere-se à precisão de um método efectuado em diferentes condições de ensaio, fazendo variar as condições de medição, como, analistas diferentes, laboratórios diferentes, dias diferentes. Este estudo reflete-se no mesmo método de ensaio e sobre uma mesma amostra.

Para um nível de confiança de 95%, a reprodutibilidade é determinada, segundo a seguinte expressão de cálculo:

$$R = 2,8 \sqrt{SRI^2} \quad \text{Eq. 7}$$

O coeficiente da Variação da Reprodutibilidade ( $CV_R$ ), expresso em percentagem, é dado por:

$$CVR = \frac{SRI}{X} \times 100 \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo:

*Sri* – desvio padrão da reprodutibilidade associada aos resultados determinados;

*X* – média dos resultados determinados

*CVR* – numericamente igual ao desvio padrão da reprodutibilidade (*Sri*) a dividir pela média dos valores determinados (*X*).

Para a determinação da repetibilidade e da Reprodutibilidade/Precisão intermédia, foram considerados 20 resultados. Determinou-se a média e o desvio padrão nas condições específicas para o respectivo cálculo.

No caso dos métodos descritos pelo OIV, é imperativo respeitar as condições e resultados da validação descrita no método, como é o caso do Título alcoométrico volúmico adquirido, pH e Acidez total. No caso dos métodos internos, a validação dos métodos terá de ser mais abrangente e mais exigente. Deverá haver um grau de exigibilidade maior e um maior conhecimento de outros parâmetros de validação, como sendo, a gama de trabalho, cálculo dos limiares analíticos (detecção e quantificação), exatidão e selectividade/especificidade.

A quantificação da incerteza da medição foi baseada em informação de resultados interlaboratoriais previsto no Guia para a quantificação da incerteza em ensaios químicos – OGC 07 de Janeiro de 2007, do IPAC.

As determinações das propriedades físico-químicas foram todas realizadas em Laboratório onde os métodos em questão estão acreditados pelo IPAC.

### **3.5.2 Características cromáticas**

#### **3.5.2.1 Materiais, Reagentes e Equipamentos**

As amostras foram lidas num Espectrofotómetro UV-VIS Hitachi U-2000 utilizando cuvetes de percurso óptico da marca Hitachi.

O tratamento estatístico foi efectuado com recurso ao programam informático SPSS (IBM® SPSS® Statistics, versão 17 e versão 21). Determinou-se a análise de variância com um factor (ANOVA a um factor) e determinou-se também comparações múltiplas de médias através do Teste de Tukey. O nível de significância estatística utilizado foi  $< 0,05$ .

As correlações entre os diversas variáveis foram realizadas através do coeficiente de correlação linear de Pearson, situando-se os níveis de significância estatística em  $p < 0,01$ , para correlações muito significativas, e em  $p < 0,05$  para correlações significativas. Definiu-se a seguinte classificação em relação às correlações encontradas  $0,00 < r < 0,30$ , correlação fraca;  $0,30 \leq r < 0,60$ , correlação moderada;  $0,60 \leq r < 0,90$ , correlação forte;  $0,90 \leq r < 1$ , correlação muito forte (Callegari-Jacques, 2003).

#### **3.5.2.2 Procedimento de análise**

Método espectrofotométrico, segundo o qual as características cromáticas são expressas convencionalmente, em Intensidade da cor (I) e tonalidade (T), segundo o procedimento descrito em OIV-MA-AS2-07B.

A amostra deverá sofrer um tratamento prévio, se estiver presente alguma turvação ou  $\text{CO}_2$ , pois são interferentes neste tipo de medições, logo é necessário eliminá-los, por centrifugação ou agitação.

O percurso óptico,  $b$ , deverá ser escolhido de modo que a absorvância esteja compreendida entre 0,3 e 0,7. A título indicativo, o percurso óptico das cuvetes deverá ser de 2 ou 4 cm para os vinhos brancos de 0,1 ou 0,2 cm para os vinhos tintos e de 1 cm para os vinhos rosés. Contudo, os valores finais deverão ser sempre referidos a 1,0 cm.

Efectuar as medições espectrofotométricas utilizando como líquido de referência a água destilada, colocada na cuba com o mesmo percurso óptico ( $b$ ) para regular o zero da escala das absorvâncias do equipamento para os comprimentos de onda a 420, 520 e 620 nm.

Calcular as absorvâncias para 1 cm de percurso óptico, relativas aos três comprimentos de onda, dividindo por ( $b$ ), expresso em cm, as absorvâncias registadas: seja  $A_{420}$ ,  $A_{520}$  e  $A_{620}$ .

$$\text{Intensidade da cor (IC)} = A_{420} + A_{520} + A_{620}, \text{ sob 1 cm de percurso óptico}$$

$$\text{Tonalidade (T)} = A_{420}/A_{520}, \text{ sob 1 cm de percurso óptico}$$

Os resultados são apresentados com três casas decimais.

$$\% \text{ Amarelo} = (A_{420}/IC) \times 100 \quad \text{Eq. 9}$$

$$\% \text{ Vermelho} = (A_{520}/IC) \times 100 \quad \text{Eq. 10}$$

$$\% \text{ Azul} = (A_{620}/IC) \times 100 \quad \text{Eq. 11}$$

Todas as determinações para cálculo das características cromáticas, foram realizadas em triplicado.

### 3.5.3 Actividade antioxidante, actividade anti-radicalar e actividade redutora

#### 3.5.3.1 Materiais, Reagentes e Equipamentos

Os reagentes utilizados foram adquiridos a empresas certificadas para o efeito. Nomeadamente: Radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH), Ácido gálico adquiridos à FLUKA; Reagente Folin-ciocalteu, Sulfato de ferro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Acetato de sódio trihidratado (tampão acetato) ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Metanol; Carbonato de sódio; Ácido clorídrico; adquiridos à Panreac; 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ), adquirido à Sigma-Aldrich e Trolox a 97% adquirido à ACROS Organics.

As amostras foram lidas num Espectrofotómetro UV-VIS Hitachi U-2000.

O tratamento estatístico foi efectuado com recurso ao programam informático SPSS (IBM® SPSS® Statistics, versão 17 e versão 21). Determinou-se a análise de variância com um factor (ANOVA a um factor) e determinou-se também comparações múltiplas de médias através do Teste de Tukey. O nível de significância estatística utilizado foi  $< 0,05$ .

As correlações entre os diversas variáveis foram realizadas através do coeficiente de correlação linear de Pearson, situando-se os níveis de significância estatística em  $p < 0,01$ , para correlações muito significativas, e em  $p < 0,05$  para correlações significativas. Definiu-se a seguinte classificação em

relação às correlações encontradas  $0,00 < r < 0,30$ , correlação fraca;  $0,30 \leq r < 0,60$ , correlação moderada;  $0,60 \leq r < 0,90$ , correlação forte;  $0,90 \leq r < 1$ , correlação muito forte (Callegari-Jacques, 2003).

### 3.5.3.2 Procedimento de análise

#### 3.5.3.2.1 Polifenóis totais – método de Folin-Ciocalteu

A quantificação dos compostos fenólicos totais das amostras foi realizada segundo o método de Folin-Ciocalteu. Para tal, realizou-se uma adaptação da versão deste método descrito pelo OIV-MA-AS2-10:R2009.

O meio reaccional é preparado, na seguinte ordem, por 0,1 mL de amostra previamente diluída em água destilada, à qual se adicionou 5 mL de água destilada, 0,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu (0,2N), 2 mL de uma solução de carbonato de sódio (20%) e 2,4 mL de água destilada. O factor de diluição das amostras de vinho tinto foi de 1:50, das amostras de vinho branco de 1:4 e das amostras de vinho rosé de 1:40. Após um período de incubação de 30 minutos no escuro, realiza-se a leitura da absorvância a um comprimento de onda de 750 nm. Todas as determinações foram realizadas em triplicado.

Para a realização da recta de calibração, seguiu-se o mesmo procedimento apenas substituindo a amostra por diferentes concentrações de ácido gálico, variando de 10 mg/L até 80 mg/L. Desta forma, os compostos fenólicos totais das amostras foram expressos em mg/L, EAG.

#### 3.5.3.2.2 DPPH

O método utilizado baseou-se no método descrito por Brand-Williams *et al.* (1995). A solução de DPPH foi preparada em metanol, com uma concentração de 70 mg/L. A 4 mL desta solução, adicionaram-se 0,2 mL de amostra previamente diluída em água destilada (amostras de vinho branco e rosés diluídas de 1:2, amostras de vinho tinto diluídas de 1:20). Após um período de incubação de 40 minutos no escuro, procedeu-se à leitura da absorvância da solução a um comprimento de onda de 517 nm. Todas as determinações foram realizadas em triplicado.

Para a construção da recta de calibração, realizou-se o ensaio da mesma forma, substituindo a amostra por concentrações diferentes de trolox, variando entre 100 mg/L e 350 mg/L. A actividade antiradicalar das amostras relativamente ao DPPH é expressa em mM (ET).

### 3.5.3.2.3 FRAP

O método de poder de redução férrica do vinho foi adaptado do método descrito por Benzie e Strain (1996).

O reagente FRAP foi preparado diariamente, seguindo a seguinte descrição: para um volume final de 120 mL de reagente, 10 mL de uma solução aquosa de cloreto férrico (20 mM), 10 mL de uma solução de 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) de 10 mM em HCl (11M) e 100 mL de tampão acetato (0,3M) a pH 3,6. Para cada ensaio, utilizou-se 3 mL de reagente FRAP ao qual se adicionou 0,1 mL de amostra previamente diluída em água destilada. Os factores de diluição foram de 1:50 para o vinho tinto, de 1:4 para o vinho branco e de 1:40 para o vinho rosé. A mistura reaccional ficou a incubar em banho a uma temperatura de 37°C durante 50 minutos. Ao final do período de incubação, procedeu-se à leitura da absorvância a um comprimento de onda de 593 nm. Todas as determinações foram realizadas em triplicado.

Realizou-se o mesmo procedimento para a construção das rectas de calibração, substituindo a amostra por concentrações diferentes de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) variando entre 0,2 mM e 2,0 mM. O poder de redução férrica das amostras foi expresso em mM (ESF).

## 3.6 Resultados e Discussão

Neste subcapítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho.

Inicialmente, são avaliadas as propriedades físico-químicas das 228 amostras de vinho monocasta estudadas, em que são determinadas as análises mínimas para a caracterização destas amostras, com vista à casta e à região. Estas análises foram determinadas com base nos métodos descritos no Compêndio Internacional dos métodos de análises de vinhos do OIV.

Na segunda parte, e com base nos métodos descritos no mesmo Compêndio do OIV, determinaram-se as características cromáticas destes vinhos, com o objectivo de os diferenciar e caracterizar quanto à casta e à região e também distinguir possíveis processos de produção ou outros.

Na terceira e última parte destacam-se a avaliação da actividade antioxidante, actividade anti-radicalar e actividade redutora, através dos métodos de Folin-Ciocalteu, FRAP e DPPH, com base na bibliografia descrita para os métodos em questão.

De forma adicional, serão evidenciados o estudo das correlações entre as várias medidas das actividades e as características cromáticas, definidas pelas várias medidas das absorvâncias a 420, 520 e 620 nm.

Os coeficientes de variação entre amostras ( $\text{CV}_a$ , %) apresentados nas tabelas deste capítulo, avaliam a variabilidade dos parâmetros determinados entre as amostras individuais de um dado grupo e são

distintos dos coeficientes de variação das determinações (CV, %) que são uma medida da variabilidade de resultados entre replicadas da mesma amostra.

### **3.6.1 Propriedades físico-químicas**

Os resultados obtidos para a caracterização físico-química das 228 amostras representadas neste trabalho, estão descritos no Anexo III. A Tabela 3.2 apresenta as médias das 18 castas analisadas.

De acordo com a Legislação da Comunidade Europeia, nomeadamente Reg (CE) 491/2007, Reg (CE) 491/2007 e Reg (CE) 491/2007, todos os parâmetros analisados apresentam valores permitidos por lei, resultados de acordo com o padrão estabelecido para vinhos.



Tabela 3.2: Médias das propriedades físico químicas dos 228 vinhos das 18 castas analisadas.

Castas	TAVA (%v/v)		Acidez total (g ác. tartárico/L)		Acidez volátil (g ác. acético/L)		pH		SO <sub>2</sub> livre (mg/L)		SO <sub>2</sub> total (mg/L)		Açúcares totais (mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alfrocheiro, n=3	13,33	2,17	6,1	13,0	0,55	15,56	3,67	1,82	19	0	36	77	4,5	9,05
Alicante Bouschet, n=18	13,98	3,19	6,0	10,4	0,69	25,35	3,60	3,57	19	4	50	60	5,5	24,3
Aragonez/Tinta Roriz, n=21	13,67	3,35	5,3	11,3	0,58	26,52	3,68	5,68	19	0	39	96	5,1	41,9
Cabernet sauvignon, n=19	13,78	3,42	5,6	8,9	0,61	22,87	3,65	3,72	22	52	48	73	4,5	14,9
Castelão, n=22	13,66	5,77	5,4	8,1	0,54	23,78	3,64	3,42	23	26	74	45	5,0	26,8
Merlot, n=3	14,26	1,82	5,9	1,9	0,61	20,14	3,47	3,12	19	0	47	65	5,1	39,7
Petit verdot, n=8	13,82	2,14	5,7	11,2	0,67	22,87	3,61	3,57	19	0	54	40	5,5	24,7
Syrah, n=25	13,82	3,54	5,5	11,1	0,57	18,90	3,62	3,64	19	0	48	54	4,8	22,1
Tinta miúda, n=1	13,50	-	5,5	-	0,68	-	3,74	-	19	-	20	-	4,4	-
Touriga nacional, n=56	13,48	4,19	5,7	10,7	0,63	28,44	3,61	4,31	19	1	59	60	5,2	44,9
Trincadeira, n=10	14,04	1,84	5,4	17,3	0,69	21,22	3,58	4,51	19	0	48	71	5,2	16,6
Vinhão, n=12	11,79	5,56	6,7	9,5	0,55	38,72	3,42	4,99	19	0	20	5	3,8	13,04
Arinto, n=17	12,72	5,08	5,7	11,8	0,36	26,26	3,28	2,83	19	0	108	24	5,2	100
Antão vaz, n=1	13,50	-	4,9	-	0,31	-	3,41	-	19	-	81	-	3,3	-
Chardonnay, n=3	13,56	4,41	5,9	11,5	0,49	32,90	3,36	1,98	19	0	96	34	2,8	9,4
Fernão pires, n=7	12,79	6,72	5,9	9,4	0,30	25,23	3,29	4,17	19	0	108	23	2,9	26,02
Malvasia fina, n=1	13,00	-	5,3	-	0,39	-	3,15	-	19	-	50	-	14,0	-
Verdelho, n=1	13,00	-	5,9	-	0,60	-	3,43	-	19	-	182	-	2,9	-

Estes ensaios foram realizados num Laboratório acreditado pela NP EN ISO 1725:2005, para todos os ensaios em questão. Na Tabela 3.3, estão indicados os critérios de aceitação dos parâmetros analíticos determinados. A repetibilidade foi determinada a partir de 20 amostras e determinou-se adicionalmente o Coeficiente de Variação da repetibilidade (%).

A Reprodutibilidade/Precisão intermédia foram calculadas através de 20 amostras, com analistas diferentes e em dias diferentes.

Tabela 3.3: Critérios de aceitação dos parâmetros analíticos determinados.

Parâmetro analítico	Repetibilidade		Reprodutibilidade/ Precisão Intermédia	Incerteza
	r	CVr (%)	R/PI	(U) (%)
Título alcoométrico volúmico adquirido (% vol) Densimetria digital OIV-MA-AS312-01A	0,067 (% vol)	0,16	$R (\%vol.) = 0,0454 + 0,0105 \times TAVA$	1,5
Acidez total (g Ác. Tartárico/L) Titrimetria OIV-MA-AS313-01	0,07 g/L	1,9	Vinho branco e Vinho rosé: $R = 0,3 \text{ g/L}$ Vinho tinto: $R = 0,4 \text{ g/L}$	8,7
Dióxido de Enxofre Total (mg/L) Fluxo contínuo segmentado MI 019 Ed.02 Junho 2010	4 mg/L	10	PI = 16 g/L	16
Dióxido de Enxofre Livre (mg/L) Fluxo contínuo segmentado MI 018 Ed.02 Junho 2010	3 mg/L	20	PI = 3 g/L	59
Açúcares Totais (g/L) Fluxo contínuo segmentado MI 017 Ed.01 Abril 2010	0,2 g/L	10	PI = 0,7 g/L	42
Acidez Volátil (g Ác. Acético/L) Fluxo contínuo segmentado MI 012 Ed.02 Junho 2010	0,02 g/L	5	PI = 0,06 g/L	33
pH Potenciometria OIV-MA-AS313-15	0,03	1	PI = 0,04	5,3

Para estes dois métodos de validação e para os ensaios em que os métodos estão descritos no OIV, foram cumpridos os factores de desempenho dos mesmos.

No caso dos métodos internos, deve haver uma validação mais exaustiva e serem determinados outros parâmetros de validação. Os resultados permitem afirmar que existem condições de desempenho para a garantia do resultado final. A comparação destes valores de repetibilidade e precisão intermédia dos métodos internos com os métodos oficiais, permite-nos comprovar que os objectivos do método são atendidos.

A determinação da estimativa de incerteza foi calculada com base no histórico de ensaios interlaboratoriais, onde para o mesmo parâmetro podem existir outros métodos. A incerteza do Dióxido de Enxofre livre e total e da Acidez volátil, apresenta valores elevados, também devido à volatilidade do parâmetro e às diversas interferências do método. Bem como, os Açúcares totais,  $U = 42\%$ , em que o facto de haver poucos laboratórios a participar nestes EIL, com este método do fluxo contínuo segmentado, tem como consequência uma Incerteza alta.

O título alcoométrico volúmico adquirido está assumido como sendo de grande importância para o vinho e para o vitivinicultor, não só pelo cariz comercial, mas também porque é um parâmetro de conservação e qualidade deste produto.

Os valores do título alcoométrico volúmico adquirido (Tabela 3.2) são considerados normais e regulares para este tipo de vinhos e castas, tanto nos vinhos brancos, como nos vinhos tintos. O vinho da casta Vinhão destaca-se nos vinhos tintos, em que o seu teor alcoólico,  $11,79\%$  (v/v), é inferior às outras castas presentes, no entanto, esta é uma característica desta casta (informação retirada do site [www.vinhoverde.pt](http://www.vinhoverde.pt)).

Os vinhos das castas Cabernet Sauvignon, Syrah, Petit Verdot, Alicante Bouschet, Trincadeira e Merlot não apresentam diferenças estatísticas entre si, os valores do TAVA variam de  $13,78\%$  (v/v) e  $14,26\%$  (v/v). São castas que caracteristicamente revelam teores alcoólicos com algum potencial. Os vinhos brancos, também apresentam valores considerados normais para as castas e regiões, variam entre  $12,72\%$  para o vinho da casta Arinto e  $13,56\%$  (v/v) para o vinho Chardonnay.

Os coeficientes de variação da amostra ( $CV_a$ ), para este parâmetro, oscilam entre  $1,82\%$  a  $5,77\%$  nos vinhos tintos, nomeadamente vinhos da casta Merlot e Castelão. Neste caso, pode-se justificar pelo número de amostras da casta Merlot, 3 neste estudo. Em relação ao Castelão, temos nitidamente uma variabilidade significativa entre as amostras. Existem 22 vinhos da casta Castelão que foram recolhidos de 4 zonas vitivinícolas diferentes, sendo que, 1 amostra do Alentejo, 14 amostras de Península de Setúbal, 3 da região de Lisboa e 4 da região do Tejo, o que faz aumentar a influência dos parâmetros edafoclimáticos sobre estes vinhos, e consequentemente a variabilidade entre amostras ( $CV_a$ ).

No caso dos vinhos brancos, os  $CV_a$  também são elevados, mas porque neste caso o  $n^\circ$  de amostras é mais pequeno, logo existe uma maior sensibilidade a alterações entre amostras. Os vinhos da casta Fernão Pires são os que apresentam um maior  $CV_a$ ,  $6,72\%$  em 7 amostras, das quais 5 são do Tejo, 1 do Alentejo e 1 de Lisboa.

A determinação do pH é essencial para o enólogo, pois este parâmetro é de suma importância pelo seu efeito nos microrganismos, na intensidade da cor e sabor, na prevenção de cassetes e doenças. Neste sentido, os valores encontrados de pH, são considerados típicos e normais em todos os vinhos.

variando nos vinhos tintos de 3,42 a 3,74 unidades de pH. Nos vinhos brancos, a variação é de 3,15 a 3,43 unidades de pH.

O pH do vinho é afectado pelo ano de produção, pelas condições edafo-climáticas (solo, clima, exposição solar da vinha), pela vinificação, pelo que é expectável haver uma grande variabilidade entre as amostras da mesma casta. O  $CV_a$  mais alto que se verificou neste estudo foi nos vinhos da casta Tinta Roriz, 5,68%, encontrando-se todos os outros vinhos abaixo deste valor. O pH de valor mais baixo em amostras desta casta é de 3,18 e o mais alto é de 4,09, justificando também o valor alto de  $CV_a$  (%).

A acidez total, importante na conservação dos vinhos e no controlo sobre os microrganismos, apresentou valores mais elevados na casta Vinhão (6,9 g/L ácido tartárico), característico desta casta, pois são notoriamente mais acidulos (Infowine, 2014). Todos os outros vinhos apresentam valores médios regulares, de 4,9 a 6,1 g/L ácido tartárico.

Verificou-se que o  $CV_a$  neste parâmetro tem uma dispersão muito grande, pois varia de 1,9 nos 3 vinhos da casta Merlot e 17,3% nos 10 vinhos da casta Trincadeira. Todavia, todos os outros vinhos se situam entre 8,1% e 13% de variabilidade entre amostras.

Os 10 vinhos da casta Trincadeira, são de 3 zonas de produção, Alentejo, Península de Setúbal e Tejo, conseqüentemente, os valores de Acidez total da zona do Alentejo são mais baixos que as outras 2 zonas. Este facto estará muito ligado aos parâmetros edafo-climáticos. No Alentejo os valores de acidez total para esta casta são em média 4,7 g de ácido tartárico por litro, enquanto nas outras zonas os valores médios são de 6,4 g de ácido acético por litro.

Quanto à acidez volátil, indicativo do estado sanitário dos vinhos, não foram encontrados valores atípicos para os vinhos em questão, estando todos dentro da legislação de 1,10 g/l de ácido acético para os vinhos brancos e 1,20 g/L de ácido acético para os vinhos tintos. Naturalmente, os valores dos vinhos tintos são mais elevados que os dos vinhos brancos.

A variabilidade entre amostras, aqui traduzida pelo  $CV_a$ , oscila entre valores de 15,56% para os vinhos da casta Alfocheiro e 38,72% para os vinhos da casta Vinhão. A dispersidade de valores de acidez volátil para esta casta prende-se com o facto de haver 2 vinhos tintos que apresentam valores médios elevados desta acidez, nomeadamente 0,81 e 1,12 g de ácido acético por litro. Todos os outros valores deste parâmetro são mais homogêneos, variando entre 0,37 e 0,58 g de ácido acético por litro.

O dióxido de enxofre tem como função proteger o vinho da ação de bactérias e impedir a ação de enzimas oxidantes. Além desta proteção enzimática, o  $SO_2$  reage fortemente com o oxigénio devido à alta afinidade do dióxido de enxofre por este substrato. Ao impedir a reação do oxigénio com os compostos orgânicos do vinho, ele protege polifenóis e ésteres de processos de oxidação, preservando

a qualidade geral e a longevidade dos vinhos (Stefenon, 2009). Os níveis de SO<sub>2</sub> livre e total encontrados, garantem uma boa conservação dos vinhos e estão de acordo com a legislação. O máximo de SO<sub>2</sub> total estabelecido pela legislação é de 180 mg/L para os vinhos tintos e 210 mg/L para os vinhos brancos (IVV, 2014).

A variabilidade entre as amostras para os parâmetros dióxido de enxofre, refletem um CV<sub>a</sub> entre 0 e 52% para o SO<sub>2</sub> livre e 5 e 96% para o SO<sub>2</sub> total. No caso do SO<sub>2</sub> livre e para a casta Cabernet Sauvignon, temos uma variabilidade de valores desde 19 a 69 mg/L. A amostra que apresenta este valor mais alto, completamente atípico para este parâmetro vai condicionar o CV<sub>a</sub>, tornando-o mais alto. Todas as outras amostras situam-se em valores normais de 19 e 25 mg/L. Para o SO<sub>2</sub> total, os valores do CV<sub>a</sub> são genericamente elevados. De facto, consultando os valores das amostras individualmente, verificamos uma dispersão muito grande de resultados entre as amostras da mesma casta. Analisando os vinhos da casta Aragonez, que tem o valor mais alto de CV<sub>a</sub> (96%), percebemos que os valores dispersam entre 19 e 189 mg/L.

Ainda de acordo com a legislação da comunidade europeia, um vinho é considerado seco quando apresenta no máximo 5 g/L de açúcares totais, pelo que nesta panóplia de resultados estamos perante vinhos secos e meio secos, que é o caso do vinho da casta Malvasia Fina, com um teor de açúcares de 14,0 g/L.

O teor de açúcares totais nestes vinhos, apresentam uma variabilidade entre amostras (CV<sub>a</sub>) desde 9,0 a 100%. Este valor mais alto é dado pelos vinhos da casta Arinto, pois a sua variabilidade prende-se com o facto de o valor mais baixo ser de 1,8 g/L e o valor mais alto é 22,9 g/L. Verificou-se também que estas amostras provêm de 5 regiões vitivinícolas diferentes, o que pode fomentar estes valores muito altos de variabilidade.

No entanto, não podemos esquecer que as características intrínsecas a cada casta podem ser sempre potenciadas, não apenas por um factor, mas por um conjunto de características edafo-climáticas, assim como a própria tecnologia vitícola e enológica e o ano de vindima.

### 3.6.2 Características cromáticas

A cor é uma característica sensorial muito importante dos vinhos, que influencia directamente na aceitação geral do consumidor. Existem numerosos factores que afectam a cor do vinho, como por exemplo, a casta, o método de produção/vinificação e também o armazenamento/envelhecimento, onde têm lugar diversas reacções químicas (Ribéreau-Gayon, 1973, Timberlake e Bridle, 1976, Gil-Muñoz *et al.*, 1997).

Especificamente, em relação aos vinhos tintos, é durante o processo de vinificação que os compostos fenólicos são extraídos da película das uvas e ficam em contacto com o mosto, chamado o processo

de maceração pelicular. Quanto maior for o tempo desta maceração, maior será a extracção destes compostos. Estes, especialmente as antocianinas, são os responsáveis pela cor dos vinhos tintos. A casta, o tempo de maceração da película com o mosto, a temperatura de fermentação e o meio físico-químico onde se encontram (pH, presença de SO<sub>2</sub>), são factores que afectam a extracção destes compostos fenólicos e por sua vez, a cor dos vinhos tintos (Ribéreau-Gayon, 1973; Timberlake e Bridle, 1976; Somers e Evans, 1977; Heredia *et al.*, 1998; Bakker *et al.*, 1998; Gómez-Plaza *et al.*, 2001; Escribano-Bailón *et al.*, 2001). São estes compostos os principais responsáveis pela diferença entre uvas ou vinhos brancos e tintos, pela presença ou ausência das antocianinas. Deve ser referido que durante os primeiros meses de armazenamento, a cor dos vinhos altera-se. A estabilização da cor durante esta etapa está relacionada com o grau de polimerização entre as antocianinas e outros fenóis (Auw *et al.*, 1996; Malien-Aubert *et al.*, 2001).

O vinho é uma solução muito complexa e hoje em dia, apesar da evolução da ciência, continua a ser difícil de explicar a relação da cor com a sua composição química. Tanto as medidas espectrofotométricas que avaliam a cor, como a análise da sua composição química são fundamentais para o controlo de qualidade e para a continuação de trabalhos de investigação nesta área. Foram propostos vários métodos de medição da cor nos vinhos, mas o que reunia mais vantagens, são as técnicas espectrofotométricas (Boulton *et al.*, 1999; Di Stefano *et al.*, 1989; Harbertson *et al.*, 2002; Harbertson *et al.*, 2003; Peri e Pompei, 1971; Ribéreau-Gayon e Stonestreet, 1965; Somers e Evans, 1977).

As características cromáticas avaliadas neste trabalho, foram realizadas com recurso a várias medidas espectrofotométricas, que se encontram compiladas na tabela seguinte. Para o estudo das médias das castas em relação às características cromáticas, foram ignoradas as características dos vinhos, quer seja o tipo de vinificação, o ano do vinho, a conservação/envelhecimento, ou mesmo a proveniência deste. Como já foi ressaltado anteriormente, estas características são essenciais para a influência da determinação das características cromáticas dos vinhos.

Tabela 3.4: Médias das características cromáticas dos 228 vinhos das 18 castas analisadas.

Castas	Intensidade da cor (IC)		Tonalidade (T)		% Amarelo		% Vermelho		% Azul	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alfrocheiro, n=3	11,178 <sup>bc</sup>	17,98	0,884 <sup>cd</sup>	9,64	40,769 <sup>b</sup>	4,60	46,508 <sup>bc</sup>	5,42	12,871 <sup>c</sup>	6,46
Alicante Bouschet, n=18	18,369 <sup>d</sup>	32,54	0,781 <sup>abc</sup>	17,15	38,200 <sup>ab</sup>	10,18	49,182 <sup>cd</sup>	6,61	12,043 <sup>c</sup>	9,04
Aragonez/Tinta Roriz, n=20	10,384 <sup>b</sup>	28,41	0,889 <sup>cd</sup>	13,99	41,320 <sup>b</sup>	8,30	46,637 <sup>bc</sup>	5,71	12,043 <sup>c</sup>	0,46
Aragonez/Tinta Roriz-rosé, n=1	1,553 <sup>a</sup>	0,39	0,953 <sup>d</sup>	0,18	46,010 <sup>bc</sup>	0,10	48,051 <sup>c</sup>	0,09	7,020 <sup>a</sup>	10,13
Cabernet sauvignon, n=19	11,550 <sup>bc</sup>	19,67	0,847 <sup>cd</sup>	13,85	40,178 <sup>b</sup>	8,25	47,769 <sup>c</sup>	5,65	12,053 <sup>bc</sup>	11,01
Castelão, n=19	9,218 <sup>b</sup>	26,00	0,868 <sup>cd</sup>	10,40	40,995 <sup>b</sup>	7,04	47,305 <sup>c</sup>	3,96	11,700 <sup>bc</sup>	12,78
Castelão-rosé, n=3	1,047 <sup>a</sup>	13,04	1,254 <sup>e</sup>	3,84	51,020 <sup>d</sup>	2,09	41,103 <sup>a</sup>	1,82	7,100 <sup>a</sup>	6,31
Merlot, n=3	10,286 <sup>b</sup>	9,93	0,818 <sup>bcd</sup>	12,71	40,154 <sup>b</sup>	7,43	49,366 <sup>cd</sup>	5,44	10,480 <sup>b</sup>	8,16
Petit verdot, n=8	15,165 <sup>cd</sup>	15,62	0,756 <sup>abc</sup>	14,84	37,300 <sup>ab</sup>	8,39	49,775 <sup>cd</sup>	6,20	12,926 <sup>c</sup>	7,50
Syrah, n=25	11,133 <sup>bc</sup>	31,72	0,853 <sup>cd</sup>	10,36	40,442 <sup>b</sup>	6,19	47,624 <sup>c</sup>	4,49	11,934 <sup>bc</sup>	7,36
Tinta miúda, n=1	12,543 <sup>bc</sup>	1,68	0,647 <sup>a</sup>	0,09	34,707 <sup>a</sup>	0,23	53,629 <sup>e</sup>	0,18	11,664 <sup>bc</sup>	1,49
Touriga nacional, n=53	11,662 <sup>bc</sup>	23,07	0,884 <sup>cd</sup>	11,91	41,174 <sup>b</sup>	6,77	46,508 <sup>bc</sup>	5,66	12,317 <sup>ef</sup>	10,96
Touriga nacional-rosé, n=3	1,019 <sup>a</sup>	36,08	1,193 <sup>e</sup>	18,59	50,121 <sup>d</sup>	9,17	43,215 <sup>ab</sup>	11,36	7,58 <sup>a</sup>	11,03
Trincadeira, n=10	9,999 <sup>b</sup>	26,28	0,872 <sup>cd</sup>	17,02	41,696 <sup>b</sup>	9,01	47,225 <sup>c</sup>	7,31	12,079 <sup>c</sup>	7,49
Vinhão, n=12	15,206 <sup>cd</sup>	17,00	0,865 <sup>ab</sup>	10,01	35,335 <sup>a</sup>	5,31	52,576 <sup>de</sup>	4,18	12,089 <sup>bc</sup>	7,61
Antão vaz, n=1	0,215 <sup>a</sup>	21,3	4,453 <sup>a</sup>	49,9	69,673 <sup>a</sup>	1,3	15,391 <sup>a</sup>	6,6	5 <sup>ab</sup>	1,60
Arinto, n=17	0,145 <sup>a</sup>	30,1	5,953 <sup>a</sup>	56,9	83,512 <sup>b</sup>	8,8	14,016 <sup>a</sup>	39,3	2,473 <sup>ab</sup>	93,4
Chardonnay, n=3	0,548 <sup>b</sup>	78,5	7,814 <sup>a</sup>	24,6	87,359 <sup>b</sup>	4,1	11,683 <sup>a</sup>	19,8	0,958 <sup>a</sup>	150,01
Fernão pires, n=7	0,216 <sup>a</sup>	33,0	6,409 <sup>a</sup>	20,3	83,997 <sup>b</sup>	4,9	13,525 <sup>a</sup>	16,3	2,477 <sup>ab</sup>	79,10
Malvasia fina, n=1	0,148 <sup>a</sup>	0,8	4,495 <sup>a</sup>	1,7	80,137 <sup>ab</sup>	0,3	17,832 <sup>a</sup>	1,4	2,032 <sup>ab</sup>	0,8
Verdelho, n=1	0,512 <sup>b</sup>	2,0	5,165 <sup>a</sup>	0,6	79,414 <sup>ab</sup>	0,10	15,375 <sup>a</sup>	0,55	5,212 <sup>ab</sup>	0,2

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

A primeira análise a ser feita, nos parâmetros de medição de cor estudados, é a observação de grandes diferenças significativas entre o tipo de vinho (tinto, branco e rosé). Estas diferenças são explicadas pela presença de antocianinas presentes nos vinhos tintos, sendo estes os compostos responsáveis pela cor dos vinhos tintos. Convém lembrar que grande parte da estrutura e da cor dos vinhos deve-se a uma família de compostos que se encontram nas grainhas, na polpa e na película das uvas. De todos eles, as antocianinas, os flavano-3-ol e as proantocianidinas, são os principais responsáveis pela cor dos vinhos e também são quantitativamente os mais importantes (Cabrita *et al.*, 2006).

Em relação à intensidade da cor, obtida pela soma das absorvâncias a 420, 520 e 620, é notória a diferença da grandeza de valores entre os vinhos tintos, rosés e brancos. Em relação aos vinhos brancos, apenas os vinhos da casta Verdelho e Chardonnay apresentam diferenças estatisticamente significativas na comparação efectuada com base na média dos vinhos brancos monocasta. Os resultados variam de 0,145 a 0,548. No caso dos vinhos rosés e estando a comparar 3 castas, podemos verificar que não existem diferenças estatisticamente significativas entre elas, ou seja, os seus valores situam-se entre 1,019 e 1,553. Esta constatação vem confirmar um contacto limitado entre as películas e o mosto durante a vinificação, pois também é nas películas que se encontram alguns dos compostos responsáveis pela cor dos vinhos.

Num estudo realizado por Cabrita e colaboradores, em sub-regiões do Alentejo, os resultados da intensidade da cor para as castas Arinto e Antão Vaz, vem confirmar os valores obtidos neste estudo, se bem que estes ligeiramente mais altos, na casta Antão Vaz (Cabrita *et al.*, 2006).

Também a casta Malvasia Fina (IC=0,148) foi estudada na Região do Douro, e os valores de intensidade da cor são da mesma ordem de grandeza (IC=0,351) aos apresentados neste estudo (Teixeira *et al.*, 2013).

Para os vinhos tintos, as castas Alicante bouschet, Petit Verdot e Vinhão, são os que apresentam valores mais altos de Intensidade da cor. O vinho da casta Alicante Bouschet apresentou valores de Intensidade da cor, estatisticamente superiores ( $p < 0,05$ ), 18,369 em comparação com os vinhos das outras castas. Valores similares (15,206) foram encontrados na casta Vinhão. Estes resultados vêm confirmar o que se sabe destas duas castas, ou seja, a Alicante Bouschet tem a particularidade de ser considerada uma casta tintureira, das poucas existentes no mundo, sendo que tem a capacidade de originar vinhos intensos e com muita cor, já a casta Vinhão, ou Sousão, como muitas vezes é chamada na Região dos Vinhos Verdes e Douro, é particularmente utilizada para conferir cor aos vinhos, inclusive o Vinho do Porto, pois como monocasta origina vinhos muito acídulos e adstringentes (Böhm, 2007; IVV, 2014).

Estas duas castas têm ainda a particularidade de pelo facto de serem consideradas tintureiras, os pigmentos relacionados com a cor, também se localizam na polpa, ao contrário de nas outras castas tintas, se localizarem na película. Nestas condições são extraídas com alguma rapidez durante a



vinificação, atingindo um máximo de concentração no mosto após alguns dias, diminuindo depois lentamente, enquanto a extracção das proantocianidinas continua durante a maceração (Ricardo-da-Silva *et al.*, 2003). Durante a vinificação e a maceração do vinho, as antocianinas são progressivamente convertidas em pigmentos mais estáveis, e que estão associados a importantes modificações da cor. Os compostos resultantes, hoje em dia formalmente identificados, resultam da condensação directa (Remy *et al.*, 2000; Vivar-Quintana *et al.*, 2002) entre antocianinas e flavanóis (proantocianidinas).

Os vinhos da casta Petit Verdot apresentam uma intensidade da cor de 15,165. Valores similares, mas ligeiramente mais baixos foram encontrados num estudo sobre a mesma casta, depois de um tratamento de micro-oxigenação, depois da fermentação maloláctica e depois da adição de aparas de carvalho (Cejudo-Bastante *et al.*, 2011).

De entre os vinhos analisados, os vinhos das castas Aragonez e Castelão são os que apresentam valores estatisticamente inferiores ( $p < 0,05$ ), 10,384 e 9,218 comparando com a restante amostragem. Com valores ligeiramente superiores, estão os vinhos das castas Merlot e Trincadeira, que se situam em 10,286 e 9,999, respectivamente. Num estudo realizado em sub-regiões do Alentejo, foram obtidos resultados similares para a intensidade da cor nas castas Aragonez, Castelão e Trincadeira (Cabrita *et al.*, 2006).

Em Espanha um outro estudo foi realizado no sentido da caracterização química e cromática das castas Cabernet Sauvignon, Merlot e Tempranillo (sinónima da casta Aragonez), em que os valores da intensidade da cor determinados são muito idênticos aos determinados neste estudo, nomeadamente 11,7 para os vinhos de Aragonez e Cabernet e 12,0 para o vinho Merlot (Cadañá *et al.*, 2009).

Os vinhos das castas Touriga Nacional, Syrah, Cabernet Sauvignon, Tinta Miúda e Alfrocheiro, estão representadas num grupo de vinhos com os mesmos valores médios de intensidade da cor, variam de 11,133 para os vinhos da casta Syrah, a 12,543 para os vinhos da casta Tinta Miúda.

Os coeficientes de variação da amostra ( $CV_a$  %) destas medidas situam-se em valores baixos, para o vinho da casta Tinta Miúda e Aragonez rosé, pois apresentam apenas 1 amostra, 1,68% e 0,39%, respectivamente. Para os restantes vinhos tintos e rosés o  $CV_a$ , oscilou entre 13,04% e 36,08%, ambos vinhos rosés. Estaremos perante uma situação de métodos de vinificação muito diferentes, com diversos tempos de maceração pelicular e também 3 zonas vitivinícolas muito distintas, Tejo, Península de Setúbal e Dão. Nos vinhos brancos, a variação é de 78,5% nos vinhos da casta Chardonnay a 0,8% no vinho da casta Malvasia Fina. Os 3 vinhos da casta Chardonnay apresentaram um  $CV_a$  superior ao das restantes castas, facto que pode ser justificado por uma amostra apresentar um valor de intensidade da cor consideravelmente inferior às outras duas. Esta amostra revela também um processo de envelhecimento em madeira, facto que não é comum com as restantes duas amostras.

No envelhecimento em barricas de madeira, o vinho adquire uma cor mais escura, pois absorve os compostos que provêm da madeira, o que está em consonância com um estudo efectuado por Laureano em 1998, para a casta em questão, onde refere que os vinhos provenientes de barrica de 1 ano, apresentam uma intensidade de cor superior, ainda que muito ligeira (Laureano *et al.*, 1998).

A intensidade da cor dos vinhos é definida por Glories (1984a) como a soma das absorvâncias dos comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm, em que o comprimento de onda de 420 nm nos indica a polimerização dos taninos, e a combinação dos taninos com as antocianinas. O comprimento de onda de 520 nm indica a tendência para a cor vermelha pela presença de antocianinas (aumentam  $A_{520}$  e diminui a tonalidade) e o comprimento de onda de 620 nm, indica a tendência a cor violeta-azul, produto das condensações entre catequinas e antocianinas.

Os fatores que podem aumentar a tonalidade são a polimerização dos taninos e a combinação dos mesmos com as antocianinas, fenómenos estes, que aumentam o valor  $A_{420}$ . Das reações de oxidação que transformam a estrutura e a cor das diferentes moléculas temos:

- a) as antocianinas que são particularmente degradadas em parte na cor vermelha ( $A_{520}$  e  $A_{620}$  diminuem);
- b) os taninos se polimerizam e escurecem, o que faz aumentar a  $A_{420}$
- c) as combinações taninos-antocianinas com cor, formadas durante a vinificação, são oxidadas, com alteração de estrutura e a cor evolui para o laranja ( $A_{420}$  aumenta e  $A_{620}$  diminui), as moléculas formadas são incolores (flavonas polimerizadas) e, eventualmente podem ficar com cor por oxidação ( $A_{520}$  aumenta) (Glories, 1984ab).

Glories (1984ab) refere ainda que a modificação da cor pode ser explicada pela participação das antocianinas e taninos na coloração vermelho-rubi do vinho novo; durante a conservação, as antocianinas livres desaparecem e os complexos tanino/antocianinas condensadas conferem aos vinhos velhos a sua cor granada característica. No fenómeno de polimerização, as moléculas dos pigmentos têm tendência a colar-se umas às outras formando progressivamente moléculas maiores.

Em relação à tonalidade dos vinhos, definida pelo quociente das absorvâncias a 420 e 520 nm, podemos referir que no nosso estudo existem valores para os vinhos tintos que variam entre 0,674 para o vinho da casta Tinta Miúda e 1,254 para os vinhos rosés da casta Castelão. Destacam-se os vinhos rosés por apresentarem valores de tonalidade superiores aos restantes vinhos tintos. Todas as outras castas ficaram entre os valores intermédios, confirmados por alguns autores, que estudaram vinhos das castas Trincadeira, Aragonez e Castelão, durante 3 anos de vindima, 1997, 1998 e 1999. Este estudo também revelou dados de vinhos de castas brancas, como sendo o Arinto e Antão Vaz, nos mesmos três anos de vindima e os valores são similares aos vinhos deste estudo das mesmas castas; Arinto com valores de tonalidade 5,953 e Antão Vaz 4,453. Os outros vinhos brancos tiveram valores intermediários, destacando-se o Chardonnay e o Fernão Pires com valores ligeiramente mais altos, nomeadamente, 7,814 e 6,409 (Cabrita *et al.*, 2006).

Em relação aos vinhos rosés e de acordo com a Tabela 3.4, verificamos que a intensidade da cor é menor, mas a tonalidade é superior nestes vinhos. Pode-se afirmar que a tonalidade é menor quanto mais escuro é o vinho. Portanto, pode-se supor que o tempo de maceração teve influência nestes vinhos, em termos de intensidade da cor e tonalidade, pois quanto maior este tempo, maior a intensidade da cor e menor a tonalidade. O sistema de vinificação de um vinho rosé é igual ao do vinho tinto, na medida em que se utilizam as castas tintas, mas o contacto das películas com o líquido é limitado até atingir a cor desejada pelo enólogo, ou seja, maceração parcial.

Os coeficientes de variação da amostra ( $CV_a$ ) apresentaram valores altos em praticamente todas as amostras, confirmando assim, a heterogeneidade entre as mesmas. No caso dos vinhos brancos, o  $CV_a$  mais elevado é de 56,9% para os vinhos da casta Arinto. O  $CV_a$  mais elevado nos vinhos tintos é na casta Trincadeira, 17,02%. Mais uma vez, as condições de vinificação, produção e edafo-climáticas a revelarem a sua variabilidade nas diferentes amostras da mesma casta.

A tonalidade diminui à medida que a  $A_{520}$  aumenta, devido ao facto das antocianinas apresentarem uma elevada absorvância relativa, o que aumenta o valor  $A_{520}$ . Proporcionalmente, maiores quantidades de taninos aumentam o valor de  $A_{420}$  e, em consequência, a tonalidade. Nos vinhos jovens o estado de equilíbrio das antocianinas pode variar, assim uma falta ou deficiência na cor de um vinho tinto pode ser devida a um baixo grau de ionização das antocianinas, mais do que a um baixo nível destas no vinho (Somers, 1976).

A % de cor vermelha, determinada através da  $A_{520}$ , indica-nos o valor do comprimento de onda de absorção máxima das antocianinas. De um modo geral, os vinhos tintos deste estudo apresentam valores desde 46% até 54% de cor vermelha. Destacam-se as castas Tinta Miúda e Vinhão, com os valores mais altos. Os vinhos rosés apresentam valores mais baixos desta medida, cerca de 41% no vinho da casta Castelão e 43% no vinho da casta Touriga Nacional e 48% na casta Aragonez. Em relação aos vinhos brancos, os valores de % Vermelho são bastante inferiores.

Pela Tabela 3.4, podemos verificar que os vinhos que apresentam maiores valores de Intensidade da Cor, também são os vinhos que apresentam maiores valores de % Vermelho. Certo, que a  $A_{520}$  é um grande contributo para a determinação da intensidade da cor. No entanto, são estes os vinhos que apresentam valores de tonalidade mais baixa. Esta situação pode ser justificada pelo envelhecimento dos vinhos e consequentemente, à perda de antocianinas livres e também ao aumento da % Azul neste processo (Revilla e González-Sanjosé, 2001).

Quanto à % Azul, os valores dos vinhos tintos situam-se entre 10% e 13%, apresentando poucas diferenças significativas estatisticamente. Os vinhos rosés, naturalmente, apresentam valores mais baixos, na ordem dos 7%. Os vinhos brancos têm as % mais baixas destas medidas, entre 1% e 5%, bastante homogêneos estatisticamente.

Os valores mais altos dos vinhos tintos das castas Alicante Bouschet, Petit Verdot e Alfrocheiro, são provavelmente devidos a uma co-pigmentação ou condensação das antocianinas com ostaninos, que podem ser elagitaninos, proantocianidinas e catequinas, que estabilizam os tons violáceos do vinho (Bakker *et al.*, 1997; Fulcrand *et al.*, 1998; Mateus *et al.*, 2003). Estes autores referem ainda que estes pigmentos são formados em vinhos ricos em polifenóis, particularmente em antocianinas e proantocianinas (Revilla e González-Sanjosé, 2001).

A %Amarelo é maior nos vinhos brancos do que nos vinhos tintos ou rosés. Nos vinhos brancos, destaca-se a casta Chardonnay com 87%, valor mais alto, e a casta Antão Vaz, com 70%, valor mais baixo. Todos os outros vinhos de castas brancas, não apresentam diferenças significativas estatisticamente.

No caso dos vinhos tintos e rosés, a %Amarelo é maior nos vinhos rosés. Entre os três vinhos rosés existentes das castas Castelão, Touriga Nacional e Aragonez, existem diferenças entre eles, sendo que o vinho da casta Aragonez tem o valor mais baixo de 46%, enquanto os outros dois vinhos não diferem estatisticamente, 50 e 51%. Os vinhos tintos, de um modo geral apresentam valores de 35% a 41%. Os vinhos que apresentam valores mais altos são os das castas Trincadeira, Touriga Nacional, Castelão, Alfrocheiro e Aragonez.

Estes vinhos evidenciam tonalidades mais amarelas, que os restantes da amostragem, aumento da absorvância a 420, na região dos amarelos/castanhos devido aos fenómenos oxidativos decorrentes da vinificação e também do envelhecimento.

Um estudo realizado sobre o tratamento de vinhos com micro-oxigenação antes da fermentação maloláctica, em Espanha, veio confirmar os valores destas 3 medidas cromáticas: %Vermelho, %Azul e %Amarelo (Pérez-Magarinõ *et al.*, 2007).

### **3.6.3 Propriedades antioxidantes**

A concentração de compostos fenólicos totais e as actividades anti-radicalar e redutora dos vários vinhos incluídos neste estudo foram avaliadas respectivamente, pela reacção de Folin-Ciocalteu, pela reacção de neutralização do radical DPPH e pelo teste da actividade de redução férrica (FRAP).

Efectuou-se uma análise dos resultados individuais obtidos para cada vinho bem como uma análise comparativa dos valores médios destas propriedades para cada casta e para cada região considerada neste trabalho.

### 3.6.3.1 Propriedades antioxidantes – comparações de vinhos individuais

Os resultados da avaliação da actividade antioxidante de vinhos individuais pelos três métodos seleccionados (o teor de compostos fenólicos totais, TFT, a actividade antiradicar, DPPH e actividade redutora FRAP, são apresentados nas Tabelas 3.5 a 3.7 organizados por casta e por região.

Observou-se uma grande variabilidade nas propriedades testadas quer considerando os grupos de amostras da mesma casta quer considerando os grupos de amostras da mesma região, para os três tipos de vinho (tinto, rosé e branco).

No caso dos grupos da mesma região, esse era um comportamento de alguma forma esperado, pois dado que em cada região estavam representadas diferentes castas, era expectável que as suas características genéticas específicas lhes confirmassem composições fenólicas distintas às quais deverão estar associadas actividades antioxidantes, também distintas (Fernández-Pachón *et al.*, 2004; Ertan Anli e Vural, 2009; Granato *et al.*, 2010).

Já no caso da casta, e como foi dito atrás, dadas as diferenças apresentadas na literatura quanto à composição qualitativa e quantitativa da fracção fenólica de diferentes vinhos (Fernández-Pachón *et al.*, 2004; Ertan Anli e Vural, 2009; Granato *et al.*, 2010) era esperada alguma uniformidade de características ou pelo menos era nosso objectivo tentar encontrar propriedades ou componentes que se pudessem dizer como típicos ou fortemente associados a castas particulares.

Tabela 3.5: Teor de compostos fenólicos totais (TFT), actividade antiradicalar (DPPH) e actividade redutora (FRAP) dos vinhos tintos incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Alfrocheiro	Lisboa	D17	1815,0 <sup>a</sup>	1,5	41,5 <sup>a</sup>	1,2	4326,0 <sup>a</sup>	1,4
	Dão	H5	<b>2913,3<sup>b</sup></b>	1,2	58,7 <sup>b</sup>	0,5	4889,3 <sup>b</sup>	2,2
		H14	2878,3 <sup>b</sup>	1,6	<b>61,0<sup>c</sup></b>	0,0	<b>5658,7<sup>c</sup></b>	0,1
	Média			2535,6		53,7		4958,0
	Máximo			2913,3		61,0		5658,7
	Mínimo			1815,0		41,5		4326,0
Alicante Bouschet	Alentejo	A11	3089,3 <sup>de</sup>	0,4	55,3 <sup>b</sup>	1	4141,3 <sup>d</sup>	1
		A23	1893,0 <sup>a</sup>	0,5	38,3 <sup>a</sup>	17,4	2577,3 <sup>c</sup>	0,2
		A27	3489,7	1	78,3 <sup>c</sup>	0,7	5439 <sup>fg</sup>	0,4
		A33	3585,0 <sup>g</sup>	0,9	85,3 <sup>cdef</sup>	2,4	4959,0 <sup>e</sup>	0,8
		A39	3571,7 <sup>g</sup>	1,4	94,0 <sup>gh</sup>	2,1	1883,3 <sup>b</sup>	1,9
	Algarve	B7	2441,7 <sup>c</sup>	0,6	64,0 <sup>b</sup>	0	1286,7 <sup>a</sup>	0,4
		B9	3083,3 <sup>d</sup>	1,7	82,7 <sup>cd</sup>	1,4	1656,7 <sup>b</sup>	1,7
	Península de Setúbal	C16	3716,3 <sup>g</sup>	2,1	92,3 <sup>efgh</sup>	1,3	5384 <sup>f</sup>	0,6
		C17	4076,3 <sup>h</sup>	2,1	99,3 <sup>h</sup>	3,8	6588,7 <sup>k</sup>	1,4
		C24	3986,3 <sup>h</sup>	2,9	<b>123,0<sup>j</sup></b>	6,9	5744 <sup>h</sup>	0,8
		C25	4106,7 <sup>h</sup>	0,1	115,0 <sup>ij</sup>	0	6450,7 <sup>jk</sup>	2,7
		C26	<b>5413,3<sup>i</sup></b>	4,4	113,3 <sup>i</sup>	2,5	5751,3 <sup>h</sup>	0,9
		C27	4019,3 <sup>h</sup>	0,4	89,7 <sup>defg</sup>	0,6	<b>7239,3<sup>l</sup></b>	0,7
	C36	4013,3 <sup>h</sup>	1,2	83,7 <sup>cde</sup>	2,8	6593,3 <sup>k</sup>	1,6	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)		
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	
Alicante Bouschet	Lisboa	D4	2181,7 <sup>b</sup>	2,2	56,7 <sup>b</sup>	1	4826,7 <sup>e</sup>	1,1	
		D7	3633,0 <sup>g</sup>	1,4	82,3 <sup>cd</sup>	0,7	6358,7 <sup>j</sup>	2	
		D21	3323,0 <sup>ef</sup>	1,8	96,7 <sup>gh</sup>	3,2	6034 <sup>i</sup>	0,7	
	Tejo	E35	3224,3 <sup>de</sup>	2,3	63,0 <sup>b</sup>	1,6	5618,7 <sup>gh</sup>	2,1	
	Média			3491,5		84,1		4918,5	
	Máximo			5413,3		123,0		7239,3	
	Mínimo			1893,0		38,3		1286,7	
Aragonez/Tinta Roriz	Alentejo	A3	2240,0 <sup>def</sup>	2,18	38,0 <sup>a</sup>	2,63	2556,3 <sup>c</sup>	0,86	
		A9	2223,7 <sup>cde</sup>	0,57	38,7 <sup>a</sup>	14,24	2930,0 <sup>d</sup>	2,85	
		A12	2476,0 <sup>gh</sup>	1,26	50,3 <sup>bcd</sup>	1,15	3981,7	0,18	
		A16	1833,0 <sup>b</sup>	1,57	35,3 <sup>a</sup>	13,96	2811,7 <sup>cd</sup>	1,86	
		A26	3103,7 <sup>j</sup>	1,02	65,3 <sup>g</sup>	0,88	4624,3 <sup>f</sup>	0,51	
		A32	3469,0 <sup>k</sup>	0,21	79,7 <sup>hij</sup>	0,72	5496,0 <sup>j</sup>	0,7	
		A42	2280,0 <sup>defg</sup>	0,22	55,3 <sup>cde</sup>	2,76	1116,3 <sup>a</sup>	2,69	
	Algarve	B4	2491,7 <sup>gh</sup>	2,26	65,0 <sup>g</sup>	7,99	1303,3 <sup>a</sup>	7,53	
	Península de Setúbal	C22	<b>3706,7<sup>l</sup></b>	6,13	<b>87,0<sup>j</sup></b>	5,01	5689,3 <sup>j</sup>	0,44	
		C23	3483,0 <sup>kl</sup>	4,09	85,0 <sup>ij</sup>	0	5508,0 <sup>j</sup>	0,85	
		C32	3339,3 <sup>k</sup>	0,54	74,7 <sup>h</sup>	5,41	<b>6695,3<sup>l</sup></b>	2,17	
	Lisboa	D3	2373,3 <sup>defgh</sup>	1,99	58,3 <sup>defg</sup>	3,57	4945,3 <sup>hi</sup>	1,54	
		D6	2400,0 <sup>efgh</sup>	2,11	56,7 <sup>def</sup>	3,67	6162,0 <sup>k</sup>	0,28	
		D10	2736,7 <sup>i</sup>	1,7	62,7 <sup>efg</sup>	2,44	6029,3 <sup>k</sup>	2,45	
		D16	1891,0 <sup>b</sup>	2,2	43,3 <sup>ab</sup>	3,53	4718,7 <sup>gh</sup>	2,43	
D19		2003,3 <sup>bc</sup>	0,14	64,0 <sup>fg</sup>	1,56	4354,0 <sup>e</sup>	2,25		

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Aragonez/Tinta Roriz	Tejo	E23	2528,3 <sup>hi</sup>	3,77	62,3 <sup>efg</sup>	1,85	5132,0 <sup>i</sup>	1,96
		E25	2451,6 <sup>efg</sup>	0,9	54 <sup>cd</sup>	0,0	5682 <sup>i</sup>	2,1
	Dão	H10	2168,3 <sup>cd</sup>	3,5	48,0 <sup>bc</sup>	2,08	4746,0 <sup>gh</sup>	1,75
		H18	2558,3 <sup>hi</sup>	2,18	77,0 <sup>hi</sup>	0	5071,3 <sup>i</sup>	1,85
	Média		2587,9		60,0		4477,7	
	Máximo		3706,7		87,0		6695,3	
	Mínimo		1833,0		35,3		1116,3	
Cabernet Sauvignon	Alentejo	A5	3006,0 <sup>e</sup>	0,46	54,9 <sup>cd</sup>	1,4	4614,2 <sup>e</sup>	1,46
		A24	3235,7 <sup>efg</sup>	0,05	48,9 <sup>abcd</sup>	2,43	4610,4 <sup>e</sup>	3,06
		A28	4126,3 <sup>i</sup>	0,32	89,9 <sup>g</sup>	0,61	6220,0 <sup>h</sup>	0,73
		A37	2503,3 <sup>d</sup>	3,03	73,2 <sup>e</sup>	0,79	1463,3 <sup>a</sup>	0,79
	Algarve	B11	3090,0 <sup>ef</sup>	0,56	83,0 <sup>fg</sup>	0,6	1660,0 <sup>a</sup>	0,6
	Península de Setúbal	C11	<b>6600,0<sup>j</sup></b>	2,53	90,3 <sup>g</sup>	2,3	5310,7 <sup>g</sup>	1,81
		C14	3666,7 <sup>h</sup>	2,47	87,7 <sup>g</sup>	2,87	5054,0 <sup>f</sup>	0,55
		C15	3323,3 <sup>g</sup>	5,69	<b>179,0<sup>h</sup></b>	0,97	<b>6760,7<sup>i</sup></b>	1,55
		C34	3113,3 <sup>ef</sup>	4,5	75,3 <sup>ef</sup>	0,77	6320,7 <sup>h</sup>	0,34
	Tejo	C40	2650,0 <sup>d</sup>	0,65	66,7 <sup>e</sup>	4,33	4907,3 <sup>f</sup>	0,61
		E7	2216,7 <sup>bc</sup>	0,13	47,8 <sup>abcd</sup>	2,63	4216,0 <sup>d</sup>	0,33
		E10	1993,3 <sup>ab</sup>	0,88	42,7 <sup>a</sup>	2,71	3676,7 <sup>b</sup>	1,87
		E11	2526,7 <sup>d</sup>	2,64	53,3 <sup>bcd</sup>	2,36	4647,3 <sup>e</sup>	1,85
E17		2028,3 <sup>ab</sup>	1,82	45,8 <sup>abc</sup>	0,63	4131,3 <sup>cd</sup>	1,12	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.



Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Cabernet Sauvignon	Tejo	E18	2496,7 <sup>d</sup>	0,23	66,2 <sup>e</sup>	3,15	3749,3 <sup>b</sup>	1,15
		E27	2446,7 <sup>cd</sup>	1,56	56,3 <sup>d</sup>	2,23	4968,0 <sup>f</sup>	2,8
		E28	2003,3 <sup>ab</sup>	2,03	44,7 <sup>ab</sup>	2,59	4676,0 <sup>e</sup>	1,08
		E43	1955,0 <sup>a</sup>	2,44	40,3 <sup>a</sup>	0,72	3978,0 <sup>c</sup>	0,35
		E50	3458,3 <sup>gh</sup>	1,96	92,0 <sup>g</sup>	0	5472,0 <sup>g</sup>	1,33
	Média		2970,5		70,4		4549,3	
	Máximo		6600,0		179,0		6760,7	
	Mínimo		1955,0		40,3		1463,3	
Castelão	Alentejo	A38	3123,3 <sup>g</sup>	1,9	85,3 <sup>j</sup>	3,9	1706,7 <sup>a</sup>	3,9
	Península de Setúbal	C1	2723,3 <sup>e</sup>	5,7	60,7 <sup>defg</sup>	7,6	4303,3 <sup>de</sup>	7,6
		C2	4486,6 <sup>h</sup>	4,4	92,0 <sup>jk</sup>	4,7	3984,7 <sup>c</sup>	4,7
		C3	4493,3 <sup>h</sup>	4,2	<b>97,0<sup>k</sup></b>	1,8	3967,3 <sup>c</sup>	1,8
		C4	3390,0 <sup>g</sup>	1,8	68,7 <sup>ghi</sup>	4,7	4439,3 <sup>e</sup>	4,7
		C7	<b>6243,3<sup>i</sup></b>	1,9	8,2 <sup>a</sup>	6,8	5177,3 <sup>g</sup>	6,8
		C20	3446,7 <sup>g</sup>	1,4	66,0 <sup>fgh</sup>	6,1	4824,7 <sup>f</sup>	6,1
		C29	4233,3 <sup>h</sup>	4,6	63,3 <sup>efgh</sup>	1,8	<b>6047,3<sup>l</sup></b>	1,8
		C30	2690,0 <sup>de</sup>	<b>0,0</b>	90,3 <sup>jk</sup>	0,6	5454,7 <sup>ghij</sup>	0,6
		C31	2870,0 <sup>ef</sup>	1,9	70,7 <sup>hi</sup>	9,0	5713,3 <sup>ijk</sup>	9,0
		C37	2650,0 <sup>de</sup>	5,2	58,7 <sup>def</sup>	3,9	5435,3 <sup>ghi</sup>	3,9
	C38	2590,0 <sup>cde</sup>	7,5	58,0 <sup>cdef</sup>	3,0	5385,3 <sup>gh</sup>	3,0	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)		
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	
Castelão	Lisboa	D8	2553,3 <sup>cde</sup>	1,8	56,3 <sup>cde</sup>	2,0	5614,7 <sup>hij</sup>	2,0	
		D9	2346,6 <sup>bcd</sup>	0,2	52,6 <sup>bcd</sup>	0,5	5900,0 <sup>k</sup>	0,5	
		D15	1956,6 <sup>a</sup>	2,1	46,7 <sup>b</sup>	1,2	4770,7 <sup>f</sup>	1,2	
	Tejo	E3	216,0 <sup>ab</sup>	2,6	59,0 <sup>def</sup>	3,4	4444,7 <sup>e</sup>	3,4	
		E6	2143,3 <sup>ab</sup>	1,1	75,0 <sup>i</sup>	0,7	4058,0 <sup>cd</sup>	0,7	
		E15	2171,6 <sup>ab</sup>	2,4	50,0 <sup>bc</sup>	2,0	3280,0 <sup>b</sup>	2,0	
		E26	2278,3 <sup>abc</sup>	4,4	50,0 <sup>bc</sup>	1,7	5718,7 <sup>jk</sup>	1,7	
	Média			3081,8		63,6		4748,7	
	Máximo			6243,3		97,0		6047,3	
	Mínimo			1956,7		8,2		1706,7	
Merlot	Península de Setúbal	C13	3500,0 <sup>c</sup>	2,0	92,0 <sup>b</sup>	5,4	5404,7 <sup>a</sup>	0,2	
		C44	3080,0 <sup>b</sup>	1,6	63,0 <sup>a</sup>	4,2	5806,0 <sup>b</sup>	0,1	
	Tejo	E38	2701,7 <sup>a</sup>	5,1	56,8 <sup>a</sup>	1,6	6202,0 <sup>c</sup>	1,3	
	Média			3290,0		77,5		5605,3	
	Máximo			3500,0		92,0		6202,0	
	Mínimo			3080,0		63,0		5407,6	
Petit Verdot	Alentejo	A29	4015,8 <sup>c</sup>	0,5	94,27 <sup>f</sup>	1,5	6248,5 <sup>c</sup>	1,0	
		A31	<b>4415,8<sup>d</sup></b>	0,3	<b>102,5<sup>g</sup></b>	0,8	<b>6925,5<sup>e</sup></b>	0,5	
		A36	2608,3 <sup>a</sup>	0,6	76,83 <sup>d</sup>	1,0	1536,7 <sup>ab</sup>	1,0	
	Algarve	B1	2725,0 <sup>a</sup>	2,7	69,5 <sup>b</sup>	0,7	1390,0 <sup>a</sup>	0,7	
		B5	3038,3 <sup>b</sup>	1,4	82,8 <sup>e</sup>	1,3	1656,67 <sup>b</sup>	1,3	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Petit Verdot	Península de Setúbal	C33	4320,0 <sup>d</sup>	2,4	75,7 <sup>cd</sup>	3,1	6633,3 <sup>d</sup>	2,2
		C43	2730,0 <sup>a</sup>	4,1	57,0 <sup>a</sup>	0,0	6125,3 <sup>c</sup>	0,9
		C45	3080,0 <sup>b</sup>	2,8	71,7 <sup>bc</sup>	3,5	6484,7 <sup>d</sup>	0,2
	Média		3366,7		78,8		4625,1	
	Máximo		4415,8		102,5		6925,5	
	Mínimo		2608,3		57,0		1390,0	
Vinhão	Vinhos Verdes	F7	2933,3 <sup>c</sup>	4,3	88,3 <sup>d</sup>	0,7	2317,3 <sup>a</sup>	2,4
		F8	2883,3 <sup>c</sup>	3,0	96,3 <sup>e</sup>	4,3	4364,2 <sup>ef</sup>	2,5
		F9	2760,0 <sup>bc</sup>	0,0	74,0 <sup>b</sup>	0,0	4188,3 <sup>def</sup>	6,6
		F10	2596,7 <sup>b</sup>	1,7	81,0 <sup>c</sup>	3,3	3875,0 <sup>cd</sup>	3,5
		F11	2736,7 <sup>bc</sup>	4,7	85,3 <sup>cd</sup>	4,7	4240,8 <sup>ef</sup>	2,5
		F12	2000,0 <sup>a</sup>	4,6	63,3 <sup>a</sup>	0,9	2895,0 <sup>b</sup>	0,6
		F13	2870,0 <sup>c</sup>	3,7	98,7 <sup>e</sup>	0,6	4091,7 <sup>de</sup>	0,1
		F14	2730,0 <sup>bc</sup>	<b>2,3</b>	<b>109,0<sup>f</sup></b>	3,7	4191,7 <sup>def</sup>	0,4
		F15	3253,3 <sup>de</sup>	1,5	106,7 <sup>f</sup>	1,4	4334,2 <sup>ef</sup>	2,8
		F16	<b>3916,7<sup>f</sup></b>	0,7	80,7 <sup>bc</sup>	1,4	<b>4462,7<sup>f</sup></b>	1,2
		F17	3466,7 <sup>e</sup>	0,6	66,0 <sup>a</sup>	0,0	4172,7 <sup>def</sup>	2,1
	F18	3240,0 <sup>d</sup>	0,5	79,3 <sup>bc</sup>	0,7	3640,7 <sup>c</sup>	2,6	
	Média		2948,9		85,7		3897,8	
	Máximo		3916,7		109,0		4462,7	
Mínimo		2000,0		63,3		2317,3		

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Syrah	Alentejo	A1	2638,5 <sup>g</sup>	0,3	44,7 <sup>ab</sup>	0,1	3456,9 <sup>de</sup>	1,6
		A2	2312,9 <sup>e</sup>	0,3	41,5 <sup>a</sup>	1,5	3166,7 <sup>cd</sup>	0,9
		A4	3036,4 <sup>h</sup>	0,7	56,0 <sup>d</sup>	2,3	4652,9 <sup>ij</sup>	8,0
		A10	2051,0 <sup>bcd</sup>	0,2	47,2 <sup>abc</sup>	16,1	3182,3 <sup>cd</sup>	0,7
		A18	1904,3 <sup>b</sup>	0,1	40,3 <sup>a</sup>	13,4	3716,5 <sup>ef</sup>	1,1
		A41	3028,3 <sup>h</sup>	3,0	84,2 <sup>gh</sup>	1,4	1683,3 <sup>b</sup>	1,4
	Algarve	B6	1955,0 <sup>bc</sup>	1,6	56,2 <sup>d</sup>	1,0	1123,3 <sup>a</sup>	1,0
		B10	2338,3 <sup>ef</sup>	1,3	65,7 <sup>e</sup>	1,8	1313,3 <sup>a</sup>	1,8
	Península de Setúbal	C8	3706,7 <sup>k</sup>	3,4	79,0 <sup>fg</sup>	2,5	4770,0 <sup>ijk</sup>	0,8
		C39	3016,7 <sup>h</sup>	2,1	68,0 <sup>e</sup>	0,0	5482,7 <sup>no</sup>	0,2
		C42	4136,7 <sup>l</sup>	1,0	77,3 <sup>fg</sup>	1,5	4918,0 <sup>kl</sup>	1,1
		C49	2976,7 <sup>g</sup>	3,9	72,3 <sup>ef</sup>	3,2	5147,3 <sup>lm</sup>	1,7
		C50	3330,0 <sup>ij</sup>	3,7	68,0 <sup>e</sup>	2,5	5604,7 <sup>no</sup>	1,5
		C51	<b>4553,3<sup>m</sup></b>	2,0	66,0 <sup>e</sup>	0,0	<b>5984,7<sup>p</sup></b>	1,7
	Lisboa	D1	1645,0 <sup>a</sup>	5,4	45,0 <sup>ab</sup>	1,1	3990,7 <sup>fg</sup>	0,6
		D23	2206,7 <sup>de</sup>	3,0	<b>86,8<sup>h</sup></b>	1,2	4248,7 <sup>gh</sup>	2,4
	Tejo	E8	1860,0 <sup>ab</sup>	4,0	45,3 <sup>ab</sup>	1,7	3086,0 <sup>c</sup>	1,8
		E19	2155,0 <sup>cde</sup>	0,6	54,8 <sup>d</sup>	2,3	3086,0 <sup>c</sup>	2,1
		E29	2550,0 <sup>fg</sup>	4,7	51,3 <sup>bcd</sup>	6,3	5045,3 <sup>kl</sup>	1,7
		E36	3425,0 <sup>i</sup>	2,8	54,3 <sup>cd</sup>	0,5	5430,0 <sup>mn</sup>	0,5
E37		2283,3 <sup>e</sup>	3,4	47,3 <sup>abc</sup>	1,2	4784,7 <sup>ijk</sup>	2,4	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)		
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	
Syrah	Tejo	E40	2620,0 <sup>g</sup>	3,3	50,5 <sup>bcd</sup>	6,2	4748,0 <sup>ijk</sup>	1,0	
		E42	2216,7 <sup>de</sup>	3,5	45,7 <sup>ab</sup>	2,8	5756,0 <sup>op</sup>	2,2	
		E51	3160,0 <sup>h</sup>	0,4	84,3 <sup>gh</sup>	<b>0,7</b>	4524,0 <sup>hi</sup>	1,8	
	Dão	H1	2010,0 <sup>bcd</sup>	1,9	55,0 <sup>d</sup>	0,9	4699,3 <sup>ij</sup>	0,9	
	Média			2684,7		59,5		4144,05	
	Máximo			4553,3		86,8		5984,67	
	Mínimo			1645,0		40,3		1123,33	
Tinta Miúda	Lisboa	D24	2385,0		87,0		5088,0		
Touriga Nacional	Alentejo	A6	2910,6 <sup>uwvx</sup>	0,2	59,2 <sup>fg hij</sup>	0,2	3879,6 <sup>def</sup>	14,2	
		A7	2500,7 <sup>mnpq r</sup>	0,4	53,2 <sup>cdefg</sup>	0,4	3311,9 <sup>bc</sup>	13,7	
		A8	2933,7 <sup>wx</sup>	0,2	55,7 <sup>defgh</sup>	0,2	3842,4 <sup>de</sup>	8,0	
		A22	2657,2 <sup>qrst</sup>	0,2	40,1 <sup>ab</sup>	0,2	4192,1 <sup>defghi</sup>	0,6	
		A40	2690,0 <sup>rstu</sup>	0,8	72,2 <sup>mnp</sup>	0,8	1443,3 <sup>a</sup>	1,6	
	Tejo	E12	2496,7 <sup>mnpq r</sup>	6,4	52,0 <sup>cdef</sup>	6,4	3735,3 <sup>cd</sup>	1,2	
		E13	2253,3 <sup>ghijkl</sup>	2,4	51,3 <sup>cdef</sup>	2,4	3757,3 <sup>cd</sup>	2,0	
		E14	2200,0 <sup>efghij</sup>	3,9	56,2 <sup>defgh</sup>	3,9	3186,7 <sup>b</sup>	0,7	
		E16	2611,7 <sup>pqrst</sup>	3,3	83,5 <sup>qr</sup>	3,3	3721,3 <sup>cd</sup>	0,1	
		E24	2418,3 <sup>klmnop</sup>	0,6	62,2 <sup>hijkl</sup>	0,6	6011,3 <sup>st</sup>	0,5	
		E39	2181,7 <sup>efghi</sup>	2,4	48,5 <sup>cde</sup>	0,0	4603,3 <sup>ijklm</sup>	3,6	
		E41	1906,7 <sup>bcd</sup>	5,5	38,3 <sup>a</sup>	5,5	4019,3 <sup>defgh</sup>	1,1	
		E44	2020,0 <sup>cde</sup>	2,9	56,2 <sup>defgh</sup>	2,9	3733,3 <sup>cd</sup>	5,8	
		E45	2300,0 <sup>ghijklm</sup>	2,1	67,3 <sup>ijklm</sup>	2,1	4180,0 <sup>defghi</sup>	0,9	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Touriga Nacional	Tejo	E48	2840,0 <sup>tuw</sup>	1,1	86,0 <sup>r</sup>	1,1	5243,3 <sup>opqr</sup>	1,8
		E49	3273,3 <sup>y</sup>	0,5	80,5 <sup>qpr</sup>	0,5	4476,7 <sup>hijkl</sup>	2,7
	Dão	H2	2835,0 <sup>tuw</sup>	2,9	61,8 <sup>hijk</sup>	2,9	3306,0 <sup>bc</sup>	1,6
		H3	2376,7 <sup>ijklmno</sup>	1,3	50,5 <sup>cde</sup>	1,3	4803,3 <sup>klmno</sup>	2,8
		H4	2836,7 <sup>tuw</sup>	2,0	59,5 <sup>ghij</sup>	2,0	5046,7 <sup>mno</sup>	0,8
		H6	3011,7 <sup>wx</sup>	2,7	52,7 <sup>cdef</sup>	2,7	5106,7 <sup>opqr</sup>	1,4
		H7	2353,3 <sup>ijklmno</sup>	3,1	50,0 <sup>cde</sup>	3,1	4342,0 <sup>ghijkl</sup>	7,3
		H9	2895,0 <sup>uvw</sup>	1,8	61,7 <sup>ghij</sup>	1,8	5344,7 <sup>pqr</sup>	1,6
		H11	2508,3 <sup>mno</sup>	2,9	53,7 <sup>cdefgh</sup>	2,9	4818,0 <sup>klmno</sup>	0,9
		H12	2538,3 <sup>opqrs</sup>	1,4	58,2 <sup>efghi</sup>	1,4	4694,0 <sup>ijklmn</sup>	3,6
		H13	2461,7 <sup>lmnopqr</sup>	2,3	52,3 <sup>cdef</sup>	2,3	5108,0 <sup>opqr</sup>	4,8
		H15	2073,3 <sup>defg</sup>	3,0	68,5 <sup>klmn</sup>	3,0	3974,7 <sup>defg</sup>	0,7
		H16	2145,0 <sup>efgh</sup>	0,9	67,3 <sup>ijklm</sup>	0,9	4085,3 <sup>defgh</sup>	3,8
		H17	2306,7 <sup>hijklm</sup>	0,5	79,3 <sup>opqr</sup>	0,5	4466,0 <sup>ghijkl</sup>	1,9
		H19	2731,7 <sup>stuv</sup>	1,2	97,2 <sup>s</sup>	1,2	6873,3 <sup>t</sup>	0,9
		H21	2456,7 <sup>lmnopq</sup>	2,8	76,8 <sup>opqr</sup>	2,1	6560,7 <sup>t</sup>	0,6
		H22	2321,7 <sup>hijklmn</sup>	4,5	79,5 <sup>opqr</sup>	4,5	6523,3 <sup>t</sup>	0,1
		H23	2650,0 <sup>qrst</sup>	2,4	84,0 <sup>qr</sup>	2,4	6813,3 <sup>t</sup>	0,7
		H24	2566,7 <sup>opqrs</sup>	0,7	80,5 <sup>qpr</sup>	0,7	6823,3 <sup>t</sup>	0,7
		H25	2643,3 <sup>pqrst</sup>	1,0	82,3 <sup>qr</sup>	1,0	<b>6922,7<sup>t</sup></b>	1,5
H26	3026,7 <sup>wx</sup>	1,1	86,7 <sup>r</sup>	1,1	6674,0 <sup>t</sup>	0,1		
H27	2220,0 <sup>efghijk</sup>	3,5	45,2 <sup>abc</sup>	3,5	3868,0 <sup>def</sup>	3,5		

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Touriga Nacional	Algarve	B2	2063,3 <sup>def</sup>	2,5	55,7 <sup>defgh</sup>	1,0	1113,3 <sup>a</sup>	1,0
		B3	2158,3 <sup>efghi</sup>	3,4	59,3 <sup>fg hij</sup>	3,4	1186,7 <sup>a</sup>	0,5
		B8	1758,3 <sup>ab</sup>	2,5	54,2 <sup>defgh</sup>	2,5	1083,3 <sup>a</sup>	1,9
	Península de Setúbal	C5	<b>5620,0</b> <sup>□</sup>	0,9	<b>99,0</b> <sup>s</sup>	0,9	4501,3 <sup>hijkl</sup>	1,0
		C9	3776,7 <sup>z</sup>	4,0	71,0 <sup>mno</sup>	4,0	4600,0 <sup>ijklm</sup>	0,0
		C10	3686,7 <sup>z</sup>	0,2	76,3 <sup>nopq</sup>	0,2	5247,3 <sup>opqr</sup>	1,6
		C18	3280,0 <sup>y</sup>	4,6	82,7 <sup>qr</sup>	4,6	5455,3 <sup>qr</sup>	2,8
		C19	3753,3 <sup>z</sup>	1,2	85,0 <sup>r</sup>	1,2	5980,0 <sup>s</sup>	0,1
		C28	4146,7 <sup>□</sup>	3,7	69,3 <sup>klmn</sup>	3,7	5293,3 <sup>opqr</sup>	1,3
		C52	3110,0 <sup>xy</sup>	2,8	73,3 <sup>mnop</sup>	2,8	6763,3 <sup>t</sup>	0,1
	Lisboa	D2	1571,7 <sup>a</sup>	4,0	48,2 <sup>bcd</sup>	4,0	3864,7 <sup>def</sup>	3,1
		D11	2656,7 <sup>qrst</sup>	0,8	59,7 <sup>fg hij</sup>	0,8	5586,7 <sup>rs</sup>	2,3
		D12	1793,3 <sup>abc</sup>	2,3	40,5 <sup>ab</sup>	2,3	4492,7 <sup>hijkl</sup>	1,5
		D20	2060,0 <sup>def</sup>	0,6	69,3 <sup>klmn</sup>	0,6	4302,0 <sup>efghij</sup>	0,1
		D26	2436,7 <sup>klmnopq</sup>	0,4	65,5 <sup>ijklm</sup>	0,4	4921,3 <sup>lmnop</sup>	0,8
	Trás-os-Montes	J1	2616,7 <sup>pqrst</sup>	2,8	70,7 <sup>lmn</sup>	2,8	3784,7 <sup>cd</sup>	1,0
		Média		2646,9		65,2		4570,5
		Máximo		5620,0		99,0		6922,7
		Mínimo		1571,7		38,3		1083,3

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)		
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	
Trincadeira	Alentejo	A14	2350,8 <sup>e</sup>	0,6	43,6 <sup>ab</sup>	1,7	3301,5 <sup>b</sup>	0,8	
		A19	2142,6 <sup>d</sup>	0,6	44,2 <sup>ab</sup>	1,9	3254,8 <sup>b</sup>	0,7	
		A20	2010,8 <sup>c</sup>	0,7	47,8 <sup>ab</sup>	5,4	3147,2 <sup>b</sup>	4,0	
		A21	1640,7 <sup>a</sup>	0,3	34,8 <sup>a</sup>	37,4	2671,6 <sup>a</sup>	1,2	
		A25	2863,5 <sup>g</sup>	0,4	64,4 <sup>c</sup>	0,1	4443,4 <sup>c</sup>	9,8	
		A30	2329,8 <sup>e</sup>	1,0	48,3 <sup>ab</sup>	1,5	3024,7 <sup>ab</sup>	0,9	
	Península de Setúbal	C46	2573,3 <sup>f</sup>	1,5	55,0 <sup>bc</sup>	6,6	5278,0 <sup>d</sup>	1,4	
		C47	2556,7 <sup>f</sup>	3,5	49,0 <sup>b</sup>	7,4	5481,3 <sup>d</sup>	0,4	
		C48	<b>5366,7<sup>h</sup></b>	1,2	<b>80,3<sup>d</sup></b>	<b>5,0</b>	<b>5980,6<sup>e</sup></b>	1,5	
	Tejo	E9	1883,3 <sup>b</sup>	1,5	42,3 <sup>ab</sup>	4,5	3160,7 <sup>b</sup>	3,6	
	Média			2571,8		51,0		3974,4	
	Máximo			5366,7		80,3		5980,7	
	Mínimo			1640,7		34,9		2671,6	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.



Os vinhos tintos analisados neste trabalho apresentaram teores de compostos fenólicos totais com uma grande abrangência de resultados. Sabe-se que estes teores dependem muito da casta, do processo de vinificação, do clima e solo, da região e também do envelhecimento. A média do total de compostos fenólicos para todos os vinhos tintos (12 castas e 5 regiões) foi de 3290,4 mg/L (EAG).

O valor mais alto desta análise corresponde à amostra C11, Cabernet Sauvignon da região da Península de Setúbal, com 6,600 mg/L (EAG), enquanto o valor mais baixo verifica-se na amostra D2, 1571,7 mg/L (EAG), da casta Touriga Nacional da região de Lisboa.

Paixão e colaboradores, num estudo realizado em vinhos tintos portugueses, determinou valores de TFT entre 1724-1939 mg/L (EAG), valores estes mais baixos que os encontrados neste trabalho, mas trataram-se de vinhos multivarietais ou de vinhos monocasta de variedades diferentes das estudadas no presente trabalho (Paixão *et al.* 2007). Mais tarde, Jordão e co-autores (Jordão *et al.*, 2011), num trabalho sobre alguns vinhos tintos monocasta obteve para a casta Aragonez, os valores de TFT são de 1392-2904 mg/L (EAG), enquanto para a Touriga Nacional, a concentração de fenólicos totais é de 887 a 3216 mg/L (EAG), valores idênticos aos encontrados neste estudo.

Estes resultados também estão de acordo com outros autores. Em vinhos franceses, Landrault e colaboradores obtiveram uma gama de valores de TFT de 1847-2600 mg/L (EAG) (Landrault *et al.*, 2001), enquanto outros autores determinaram teores de TFT de 3314-4177 mg/L (EAG) em vinhos tintos do mesmo país (Minussi *et al.*, 2003). Outros estudos realizados em vinhos tintos italianos referem teores de TFT situados na gama de 3043-5143 mg/L (EAG), (Di Majo *et al.*, 2008; Garaguso e Nardini, 2015). Para vinhos da Turquia os valores encontrados foram de 1836-3476 mg/L, EAG, (Porgali *et al.*, 2012), enquanto Hosu e colaboradores, num estudo que abrangeu 27 vinhos romenos obtiveram valores entre 1463-3863 mg/L, EAG, (Hosu *et al.*, 2014).

Outras gamas de compostos fenólicos de vinhos tintos produzidos em diferentes regiões do globo compreendem: 2786 a 3990 mg/L (EAG), para vinhos polacos (Czyzowska *et al.*, 2015), 1869 mg/L (EAG), para vinhos espanhóis (Sanchez-Moreno *et al.*, 2002), 1012-3264 mg/L (EAG), também para vinhos espanhóis (Seruga *et al.*, 2011), 621,7 a 3200,3 mg/L (EAG), para vinhos gregos (Kallithraka *et al.*, 2006), 1460-380 mg/L (EAG), para vinhos eslovacos e austríacos (Stasko *et al.*, 2007).

Num trabalho de Tauchen *et al.* (2015), em que agrupou vinhos em três grupos, conforme a sua área de produção: Geórgia, Europa Central e Europa Ocidental, de várias castas, autóctones georgianas e outras, concluíram que os vinhos tintos georgianos possuíam maior actividade antioxidante do que os vinhos do Oeste e Europa Central. Os resultados para a análise de TFT são de 1360-4460 mg/L (EAG). Este estudo também revelou que os vinhos tintos produzidos na Europa Ocidental são mais eficazes do ponto de vista antioxidante que os vinhos da Europa Central.

Em vinhos tintos de outros continentes, nomeadamente China (Li *et al.*, 2009), Tailândia (Woraratphoka *et al.*, 2007), Argentina (Baroni *et al.*, 2012), Brasil (Arcari *et al.*, 2013), os resultados de TFT, são

respectivamente 1402-3130 mg/L (EAG); 1458,4-2938,2 mg/L (EAG); 2290-2555 mg/L (EAG) e 894,0-241,8 mg/L (EAG). De realçar que os valores de TFT dos vinhos do Brasil foram consideravelmente mais baixos que os dos outros países.

O teor de FRAP médio encontrado nos vinhos estudados no presente trabalho foi de 71,8 mM (ESF). O valor mais alto encontrado corresponde à amostra C15 da casta Cabernet Sauvignon da região da Península de Setúbal, com 179,0 mM (ESF) e o valor mais baixo pertence à amostra C7, da mesma região, com um valor muito baixo desta actividade, 8,2 mM (ESF).

O valor médio desta actividade nos vinhos portugueses (71,8 mM, ESF) é comparável aos valores encontrados por diversos autores para vinhos de outros países: de 16,4 a 22,5 mM (ESF), para vinhos italianos (Gargaruso e Nardini, 2015), de 6,77 a 16,59 mM (ESF), para vinhos argentinos (Baroni *et al.*, 2012), ou de 10,5 a 20,6 mM (ESF) para vinhos tailandeses (Woraratphoka *et al.*, 2007).

Quanto à actividade antioxidante avaliada pela capacidade de sequestração pelo radical de DPPH, a média dos valores obtidos para os vinhos tintos desta amostragem foi de 4430,2 mg/L (ET). O valor mais alto de DPPH, 7239,3 mg/L ET, pertence à amostra C27, da casta Alicante Bouschet e da região da Península de Setúbal, enquanto o valor mais baixo, 1083,3 mg/L ET, é apresentado pela amostra B8, da casta Touriga Nacional da região do Algarve.

Vários autores obtiveram gamas comparáveis para este parâmetro como é o caso de Granato e colaboradores que obtiveram valores entre 41,01 a 43,88 (%I), para vinhos brasileiros (Granato *et al.*, 2010), enquanto Porgali e colaboradores determinaram valores de DPPH de 32,3-85,5 (%I), num estudo que incidiu em vinhos turcos (Porgali *et al.*, 2012).

Os valores de inibição do radical DPPH expressos em percentagem não são directamente comparáveis com valores de inibição expressos em equivalentes de trolox, e são geralmente utilizados para matrizes cuja actividade antiradicalar não é muito alta, pelo que podem ser analisadas sem diluição.

Outros estudos referenciados na bibliografia sobre a actividade antiradicalar de vinhos tintos incluem ainda valores de DPPH nas gamas de: 4,2-21,4 mM, ET (Li *et al.*, 2009); 9,2-37,8 mM, ET (Seruga *et al.*, 2011); 4,15-6,25 mM, ET (Nixdorf, Hermosin-Gutiérrez, 2010); 1,98-5,89 mM, ET (Tauchen *et al.*, 2015); 8,6 a 8,9 mM, ET (Czyzowska *et al.*, 2015).

Tabela 3.6: Teor de compostos fenólicos totais (TFT), actividade antiradicalar (DPPH) e actividade redutora (FRAP) dos vinhos rosés incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Aragonez/Tinta roriz	Tejo	E31	1066,7 <sup>f</sup>	5,3	52,4 <sup>d</sup>	2,0	2295,3 <sup>c</sup>	3,2
Castelão	Península de Setúbal	C12	374,7 <sup>a</sup>	0,6	13,1 <sup>a</sup>	8,8	2316,0 <sup>c</sup>	4,9
		C21	433,3 <sup>ab</sup>	3,7	12,4 <sup>a</sup>	5,6	2217,3 <sup>c</sup>	0,1
		C35	<b>569,3<sup>c</sup></b>	11,1	<b>13,3<sup>a</sup></b>	17,3	<b>2599,3<sup>d</sup></b>	0,6
	Média		459,1		12,9		2377,6	
	Máximo		569,3		13,3		2599,3	
Mínimo		374,7		12,4		2217,3		
Touriga Nacional	Tejo	E2	493,3 <sup>bc</sup>	3,1	35,6 <sup>c</sup>	1,1	330,0 <sup>a</sup>	1,1
		E30	873,3 <sup>e</sup>	6,9	<b>52,4<sup>d</sup></b>	2,0	2210,0 <sup>bc</sup>	2,6
		E34	<b>915,0<sup>e</sup></b>	2,4	29,8 <sup>b</sup>	1,0	2048,7 <sup>b</sup>	1,1
	Dão	H20	696,7 <sup>d</sup>	1,3	32,2 <sup>b</sup>	3,6	<b>4310,7<sup>e</sup></b>	1,5
	Média		744,6		37,5		2224,8	
	Máximo		915,0		52,4		4310,7	
	Mínimo		493,3		29,8		330,0	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

A literatura existente em relação aos vinhos rosés é bastante pobre, pois estes, são produzidos em menor quantidade do que os tintos e os brancos, e porque o seu processo de vinificação não favorece a transferência de componentes fenólicos das massas para o mosto pelo que não são expectáveis valores muito elevados da respectiva actividade antioxidante.

Os 8 vinhos rosés analisados neste trabalho apresentaram teores de polifenóis totais entre 374,7 e 1066,7 mg/L (EAG), valores semelhantes aos referenciados na literatura. Num trabalho efectuado por Paixão e colaboradores em vinhos rosés portugueses, determinou-se um valor médio de polifenóis totais de 665 mg/L, EAG (Paixão *et al.*, 2007).

Em relação a vinhos rosés estrangeiros, foram encontrados valores que também corroboram os encontrados neste trabalho. Vinhos rosés franceses apresentaram valores entre 482-673 mg/L (EAG) (Landrault *et al.*, 2001), enquanto num estudo relativo a vinhos rosés espanhóis, foram encontradas concentrações entre 329 a 486 mg/L (EAG). Teores de compostos fenólicos totais, um pouco mais elevados (1304 mg/L, EAG) foram encontrados para os vinhos rosés italianos (Minussi *et al.*, 2003).

Um estudo realizado em vinhos rosés da China, também revelou teores idênticos aos anteriores, na ordem de 741-1086 mg/L (EAG). O valor mais alto deste trabalho é da mesma ordem de grandeza que o valor mais alto deste estudo, com os 8 vinhos rosés portugueses, apesar de se tratarem de vinhos provenientes de regiões e mesmo continentes diferentes, o que indica que a região de produção não parece ser um factor determinante para a capacidade antioxidante destes vinhos, em termos de polifenóis totais.

A avaliação do poder de redução do ião férrico pelos compostos antioxidantes dos vinhos rosés evidenciou valores mais elevados para as amostras E30 e a E31, ambas com concentrações de 52,4 mM (ESF), o que pode estar relacionado com o maior teor de compostos fenólicos também determinados nestas amostras. Estas amostras são de castas diferentes, Aragonez/Tinta Roriz (E31) e Touriga Nacional (E30), mas são ambas produzidas na mesma região, Tejo.

A amostra com o valor de FRAP mais baixo (12,4 mM, ESF) foi o vinho C21, da casta Castelão produzida na região da Península de Setúbal.

O processo de vinificação dos vinhos é de primordial importância para a avaliação da actividade antioxidante. Em relação aos vinhos rosés, esta situação é claramente evidenciada, pois estes apresentam sempre valores mais baixos de poder de redução férrica, em relação aos vinhos tintos e mais alta do que os vinhos brancos.

A comparação do poder de redução férrica nos vinhos rosés, com vinhos portugueses e mesmo com outros estrangeiros, não foi possível, uma vez que não se encontraram exemplos da determinação deste parâmetro neste tipo de vinhos.

Os valores de FRAP encontrados para os vinhos rosés situam-se entre os valores tipicamente referidos para vinhos brancos: de 2,23 a 3,86 mM para vinhos brancos (Roussis *et al.*, 2005) e de 16,4 a 22,5 mM e para vinhos tintos. Garuso e colaboradores determinaram em vinhos tintos valores de FRAP, bem como em vinhos brancos determinou valores (Garuso e Nardini, 2015). No entanto, os vinhos rosés deste trabalho apresentam valores mais altos de FRAP, em comparação com a literatura para vinhos tintos estrangeiros (Woraratphoka *et al.*, 2007; Baroni *et al.*, 2012).

A actividade antiradicalar dos vinhos rosés em relação ao DPPH oscilou numa gama entre 2295,3 a 4310,7 mg/L (ET), sendo o valor mais alto obtido para a amostra H20 da casta Touriga Nacional, da região do Dão e o valor mais baixo para a amostra E31, da casta Aragonez/Tinta Roriz, produzida na região do Tejo.

Paixão e colaboradores encontraram percentagens de inibição do DPPH da ordem de 87,9% em vinhos rosés portugueses, o que não se pode comparar directamente com determinações efectuadas em equivalentes de trolox ou outro padrão antioxidante (Paixão *et al.*, 2007).

Li e colaboradores avaliaram a actividade antioxidante de vinhos rosés chineses e encontraram valores na gama de 1402-3410 mM (ET), comparáveis com os valores encontrados neste trabalho para o mesmo tipo de vinhos (Li *et al.*, 2009).

Tabela 3.7: Teor de compostos fenólicos totais (TFT), actividade antirradicalar (DPPH) e actividade redutora (FRAP) dos vinhos brancos incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
<b>Antão Vaz</b>	Alentejo	A13	163,3		4,5		102,7	
<b>Arinto</b>	Alentejo	A17	164,4 <sup>ab</sup>	2,0	4,1 <sup>a</sup>	2,1	130,5 <sup>a</sup>	6,7
		A34	287,1 <sup>i</sup>	1,7	7,0 <sup>g</sup>	2,6	176,3 <sup>b</sup>	2,6
	Península de Setúbal	C41	247,1 <sup>g</sup>	2,6	8,5 <sup>i</sup>	2,6	386,4 <sup>i</sup>	1,8
	Lisboa	D5	174,0 <sup>bc</sup>	4,6	6,4 <sup>ef</sup>	4,6	311,4 <sup>h</sup>	4,0
		D13	236,7 <sup>fg</sup>	2,5	6,7 <sup>g</sup>	2,7	417,2 <sup>i</sup>	2,1
		D18	153,1 <sup>a</sup>	0,9	4,5 <sup>b</sup>	1,4	224,3 <sup>c</sup>	1,9
	Tejo	E4	180,1 <sup>cd</sup>	1,7	5,6 <sup>d</sup>	0,8	280,1 <sup>efg</sup>	3,9
		E5	223,6 <sup>ef</sup>	0,0	5,2 <sup>c</sup>	0,0	300,3 <sup>gh</sup>	0,5
		E22	193,3 <sup>d</sup>	2,9	6,2 <sup>e</sup>	0,0	319,9 <sup>h</sup>	2,1
		E32	247,8 <sup>g</sup>	1,5	8,2 <sup>h</sup>	0,0	359,5 <sup>i</sup>	1,4
E46		265,7 <sup>h</sup>	0,5	6,7 <sup>g</sup>	0,4	283,8 <sup>fg</sup>	4,2	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.7 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
	Vinhos Verdes	F1	222,5 <sup>e</sup>	3,6	8,9 <sup>j</sup>	1,7	262,0 <sup>de</sup>	1,4
		F2	226,5 <sup>ef</sup>	1,0	10,1 <sup>l</sup>	0,3	263,7 <sup>def</sup>	0,8
		F3	246,5 <sup>g</sup>	1,6	10,3 <sup>l</sup>	0,0	253,3 <sup>d</sup>	0,2
		F4	<b>340,0<sup>j</sup></b>	0,5	<b>10,4<sup>l</sup></b>	0,6	<b>637,2<sup>m</sup></b>	0,9
		F5	240,0 <sup>g</sup>	0,4	9,5 <sup>k</sup>	0,6	250,9 <sup>d</sup>	0,3
		F6	221,0 <sup>e</sup>	1,0	9,5 <sup>k</sup>	0,9	266,5 <sup>def</sup>	1,0
	Média		227,6		7,5		301,4	
	Máximo		340,0		10,4		637,2	
	Mínimo		153,1		4,1		130,5	
	Chardonnay	Península de Setúbal	C6	<b>246,0<sup>b</sup></b>	3,3	<b>8,2<sup>b</sup></b>	6,8	<b>405,2<sup>c</sup></b>
Lisboa		D22	198,8 <sup>a</sup>	0,4	6,3 <sup>a</sup>	0,4	266,0 <sup>a</sup>	2,6
		D25	188,5 <sup>a</sup>	4,0	6,3 <sup>a</sup>	2,0	285,1 <sup>b</sup>	2,1
Média			211,1		6,9		318,8	
Máximo			246,0		8,2		405,2	
Mínimo			188,5		6,3		266,0	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

Tabela 3.7 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
			Valor	CV(%)	Valor	CV(%)	Valor	CV(%)
Fernão pires	Alentejo	A35	210,0 <sup>b</sup>	1,5	6,8 <sup>b</sup>	1,5	170,3 <sup>a</sup>	1,5
	Lisboa	D14	232,1 <sup>c</sup>	2,5	7,3 <sup>c</sup>	1,6	<b>467,6<sup>f</sup></b>	1,8
	Tejo	E1	206,8 <sup>b</sup>	1,2	6,1 <sup>a</sup>	3,3	281,2 <sup>d</sup>	2,3
		E20	200,4 <sup>b</sup>	4,9	6,9 <sup>b</sup>	3,4	230,6 <sup>c</sup>	0,4
		E21	168,8 <sup>a</sup>	1,3	6,6 <sup>b</sup>	0,9	206,6 <sup>b</sup>	3,5
		E33	284,5 <sup>d</sup>	2,1	<b>8,7<sup>d</sup></b>	2,0	435,1 <sup>e</sup>	1,9
		E47	<b>297,2<sup>d</sup></b>	1,7	5,9 <sup>a</sup>	1,0	420,9 <sup>e</sup>	0,1
	Média		228,5		6,9		316,0	
	Máximo		297,2		8,7		467,6	
	Mínimo		168,8		5,9		170,3	
Malvasia fina	Dão	H8	191,7		6,5		271,5	
Verdelho	Alentejo	A15	294,1		2,0		331,1	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.



### 3.6.3.1.1 Alfrocheiro

A disponibilidade de vinhos monovariaetais da casta Alfrocheiro é limitada pelo que foi possível obter apenas três vinhos desta casta, um da região de Lisboa e dois da região do Dão.

A casta Alfrocheiro é uma casta tipicamente portuguesa, originária da região do Dão, da qual foi possível obter dois vinhos (H5 e H14).

Os vinhos da casta Alfrocheiro apresentaram teores de compostos fenólicos totais (EAG) de 1815,0 mg/L a 2913,3 mg/L, actividade redutora férrica (ESF) de 41,5 mM a 61,0 mM e actividade antiradicalar (ET) de 4326,0 mg/L a 5658,7 mg/L (Figura 3.1).

Os vinhos do Dão (H5 e H14) apresentaram propriedades antioxidantes significativamente superiores ao vinho de Lisboa (D17), e em particular o vinho H5 apresentou o teor mais elevado de compostos fenólicos, enquanto o vinho H14 apresentou os valores mais elevados de actividade redutora e actividade antiradicalar.

Além das características ambientais da região de produção, também o processo de vinificação e os factores específicos do *terroir* poderão afectar as propriedades antioxidantes destes vinhos, uma vez que o vinho H14 apresentou diferenças significativas de actividade antiradicalar e actividade redutora relativamente ao vinho H5, apesar de serem vinhos da mesma casta e da mesma região.

A pesquisa efectuada com o objectivo de encontrar valores de actividade antioxidante para a casta Alfrocheiro, não obteve resultados positivos, quer seja em vinhos portugueses ou estrangeiros da mesma casta.

Em relação aos vinhos analisados neste trabalho, os valores destas 3 amostras foram inferiores à média total dos vinhos analisados para o teor de fenólicos totais para o FRAP. No entanto, os valores de DPPH foram superiores à média geral, que se situa em 4330,2 ET mg/L enquanto a média dos vinhos da casta Alfrocheiro foram de 4958,0 ET (mg/L).

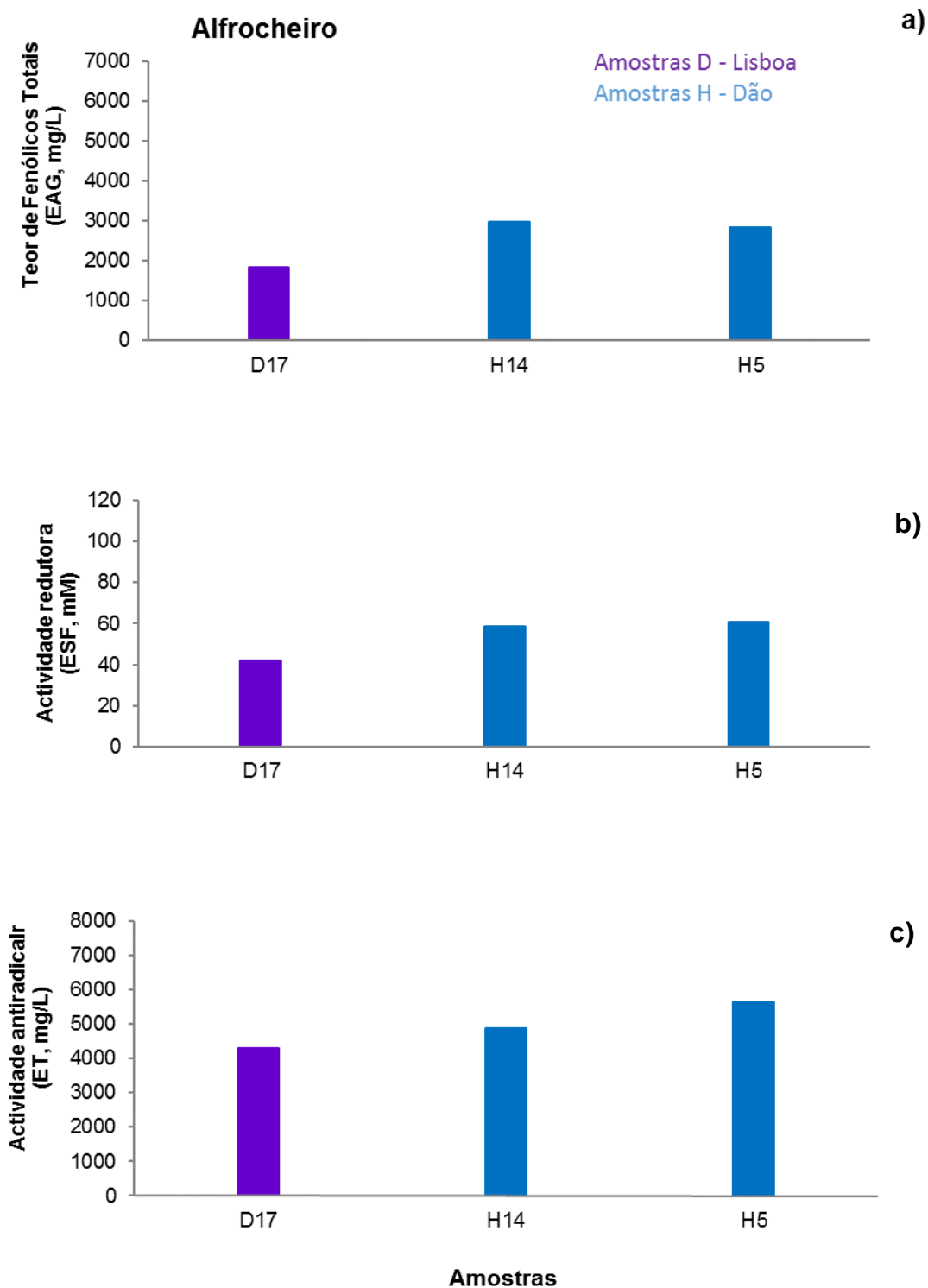


Figura 3.1: Actividade antioxidante de vinhos da casta Alfrocheiro, avaliada por: a) reacção de Folin-Ciocalteu, b) teste de actividade antioxidante de redução férrica, (FRAP) c) teste de actividade anti-radicalar, (DPPH).

### 3.6.3.1.2 Alicante Bouschet

Os vinhos da casta Alicante Bouschet incluídos neste estudo foram produzidos nas regiões Centro e Sul do país, em particular nas regiões de Algarve (n=2), Alentejo (n=5), Península de Setúbal (n=7), Lisboa (n= 3) e Tejo (n=1).

Os vinhos da casta Alicante Bouschet apresentaram teores médios de compostos fenólicos totais (EAG) de 1893,0 mg/L a 5413,3 mg/L, actividade redutora férrica (ESF) de 38,3 mM a 123,0 mM e actividade antiradicalar (ET) de 1286,7 mg/L a 7239,3 mg/L (Figura 3.2). Os valores obtidos foram comparáveis ou superiores à média total para as amostras de todos os vinhos tintos, respectivamente, 3491,5 mg/L (EAG); 84,1 mM ESF; 4918,5 ET mg/L.

A amostra C26 da Península de Setúbal apresentou o valor mais alto de compostos fenólicos totais (5413,3 mg/L, EAG), que foi estatisticamente superior ao teor de fenólicos das restantes amostras desta casta.

Os valores mais elevados de poder redutor férrico pertenceram às amostras C24 (123,0 mM, ESF), C25 (115,0 mM, ESF) que não apresentaram diferenças estatísticas entre si e que também foram originárias da mesma região.

O vinho Alicante Bouschet com maior actividade antioxidante foi a amostra C27, produzida na Península de Setúbal, que apresentou um valor de 7239,3 mg/L, (ET) estatisticamente superior a todas as amostras desta casta e o valor mais elevado de todas as amostras analisadas neste trabalho.

Também a casta Alicante Bouschet, apesar de ter uma área de implantação bastante maior do que a casta Afrocheiro tanto a nível nacional como noutros países, não tem sido muito estudada por outros autores pelo que não foi possível encontrar referências relativas à sua composição fenólica ou propriedades antioxidantes.

Se compararmos os valores encontrados nos três testes realizados para os vinhos Alicante Bouschet, com medidas semelhantes efectuadas nos restantes vinhos tintos analisados neste trabalho verificamos que os resultados referentes aos vinhos Alicante Bouschet foram consistentemente superiores aos obtidos para vinhos de outras castas; a mesma tendência pode ser observada na comparação com os valores determinados para outras castas e referidos na literatura (Tabela 1). Por exemplo, os valores do teor de fenólicos totais situaram-se entre 470-2904 mg/L, EAG para vinhos portugueses de outras castas, (Paixão *et al.*, 2007; Jordão *et al.*, 2011), enquanto o valor médio deste teor para a casta Alicante Bouschet foi de 3404,6 mg/L.

Como se pode verificar, as amostras com maior valor de actividade antioxidante, para esta casta, estão representadas na região da Península de Setúbal (Tabela 3.8). Esta região apresenta valores médios

do teor de compostos fenólicos totais para a casta Alicante Bouschet que foram estatisticamente superiores, aos obtidos noutras regiões onde os vinhos desta casta foram produzidos. De salientar, também, que esta região está representada com maior nº de amostras que as outras, n=7. Em relação ao FRAP, acontece a mesma situação, apresentando os vinhos Alicante Bouschet produzidos na região da Península de Setúbal valores estatisticamente superiores aos vinhos da mesma casta produzidos nas outras regiões apresentadas na tabela, com excepção da região de Lisboa. A análise da actividade antiradicalar (DPPH) revelou valores mais altos para as amostras produzidas na região da Península de Setúbal, superiores à média dos valores obtidos para esta casta, mas sem diferenças significativas relativamente a amostras da região de Lisboa e do Tejo.

A região onde a casta Alicante Bouschet apresentou menor actividade antioxidante, foi na região do Algarve, pois para os três testes realizados apresentou as médias estatisticamente mais baixas.

Os vinhos das regiões limítrofes da Península de Setúbal (Tejo, Lisboa e Alentejo), apresentaram valores de actividade antioxidante próximos dos obtidos para os vinhos da Península de Setúbal o que pode indicar uma continuidade de condições edafo-climáticas propícias à formação de compostos antioxidantes no bago e com a consequente maior transferência para o mosto.

A amplitude térmica com incidência em temperaturas elevadas é mais pronunciada na região do Alentejo e a intensidade da exposição à radiação solar é maior no Algarve, no entanto na região da Península de Setúbal estes dois parâmetros podem apresentar valores também elevados para além de co-existirem outras condições de *stress* como a existência de solos arenosos, com baixa capacidade de retenção de água e em alguns locais índices relativamente elevados de salinidade do solo. Esta combinação de factores pode explicar este comportamento diferenciado dos vinhos nesta região e em regiões próximas nas quais se poderão encontrar condições análogas.

Tabela 3 8: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Alicante Bouschet, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=5	3125,7 <sup>a</sup>	21,3	70,3 <sup>a</sup>	30,4	3800,0 <sup>b</sup>	37,2
Algarve, n=2	2762,5 <sup>a</sup>	12,8	73,3 <sup>a</sup>	14,0	1471,7 <sup>a</sup>	13,8
Lisboa, n= 3	3045,9 <sup>a</sup>	12,7	78,6 <sup>ab</sup>	22,4	5739,8 <sup>c</sup>	12,2
Península de Setúbal, n=7	<b>4190,2<sup>b</sup></b>	21,8	<b>102,3<sup>b</sup></b>	14,1	<b>6250,2<sup>c</sup></b>	9,9
Tejo, n=1	3224,3 <sup>a</sup>	2,3	63,0 <sup>a</sup>	1,6	5618,7 <sup>c</sup>	2,1

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas (p<0,05), conforme o teste de Tukey.

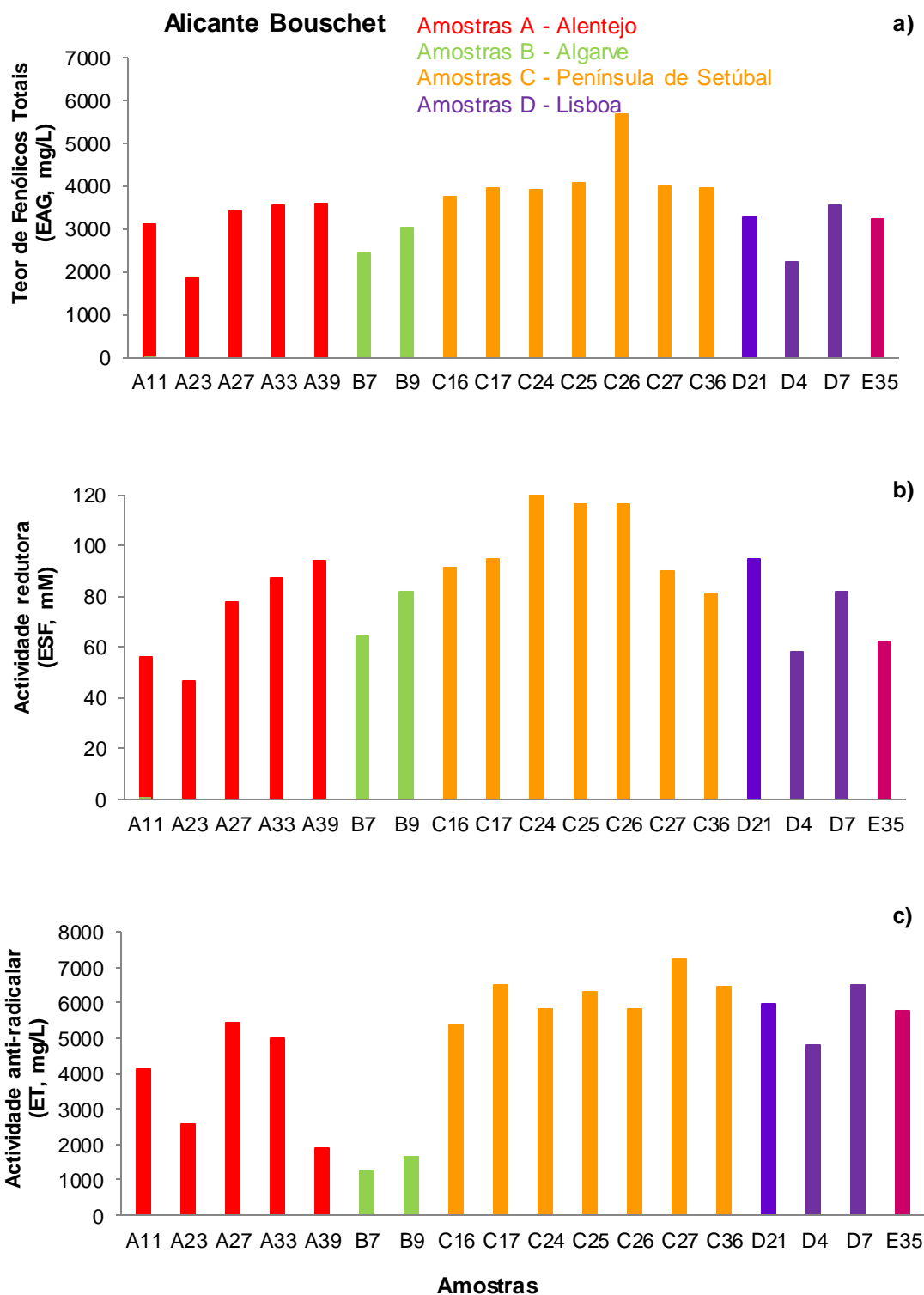


Figura 3.2: Actividade antioxidante de vinhos da casta Alicante Bouschet, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade antioxidante de redução férrica, (FRAP) c) Teste de actividade anti-radicalar, (DPPH).

### 3.6.3.1.3 Aragonez/Tinta Roriz

Os vinhos da casta Aragonez/Tinta Roriz foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=7), Algarve, (n=1), Dão, (n=2), Lisboa, (n=5), Península de Setúbal, (n=3) e Tejo, (n=3) (Tabela 3.9).

A análise da sua actividade antioxidante, em particular do teor de compostos fenólicos totais, mg/L (EAG), da actividade redutora férrica, mM (ESF) e actividade anti-radicalar, mg/L (ET), produziu os seguintes valores médios: 2587,9 mg/L (EAG); 60,0 mM (ESF); 4477,7 mg/L (ET) (Figura 3.3). Estes valores estão ligeiramente abaixo dos valores médios totais para os vinhos tintos analisados neste trabalho.

A amostra C22, da região da Península de Setúbal, apresentou os valores mais elevados para a avaliação de actividade antioxidante, medidos pelo TFT e FRAP, ou seja, valores de 3706,6 mg/L (EAG) e 87,0 mM (ESF). Nos valores de TFT, esta amostra é estatisticamente superior a todas as outras, excepto a C23, que tem um valor de 3483,0 mg/L (EAG). No caso do FRAP, os valores da amostra C22, não são estatisticamente diferentes das amostras A32 e C23, mas são superiores de todas as outras.

A amostra C32 tem um valor de actividade antiradicalar relativamente ao DPPH de 6695,3 mg/L (ET), um valor elevado quando comparado com todos os vinhos analisados e estatisticamente superior aos valores encontrados para os outros vinhos da mesma casta.

Tal como se observou para a casta Alicante Bouschet, também os vinhos da casta Aragonez/Tinta Roriz produzidos na região da Península de Setúbal apresentaram valores de actividade antioxidante superiores aos registados para os vinhos da mesma casta produzidos noutras regiões (Tabela 3.9). Apenas no caso da actividade antiradicalar em relação ao DPPH, a região de Lisboa apresentou valores comparáveis aos da Península de Setúbal.

Outros autores estudaram o teor de compostos fenólicos de vinhos monovariais da casta Aragonez/Tinta Roriz tendo encontrado para vinhos portugueses, valores comparáveis aos obtidos neste trabalho (Jordão *et al.*, 2011), e valores um pouco inferiores no caso de vinhos produzidos em Espanha (Villaño *et al.*, 2005).

Os valores de FRAP e DPPH determinados para vinhos da casta Aragonez/Tinta Roriz foram geralmente superiores aos encontrados na pesquisa bibliográfica para esta casta que oscilaram entre 470 e 2904 mg/L, EAG (Tabela 3.1).

Também foi analisado um vinho rosé da casta Aragonez/Tinta Roriz, a amostra E31, da região do Tejo que apresentou um teor de compostos fenólicos totais inferior aos registados para todos os vinhos tintos desta casta, como seria expectável tendo em conta as diferenças no processo de vinificação

destes dois tipos de vinho, mas apresentou um poder redutor férrico superior ao de dois vinhos tintos Aragonez/Tinta Roriz, o vinho A42 (Alentejo) e o vinho B4 (Algarve), bem como superior à média desta propriedade para os vinhos desta casta, produzidos na região do Alentejo (Figura 3.3, Tabela 3.9).

Também no caso do DPPH se registaram valores mais elevados para o vinho E31 (rosé) do que para os vinhos tintos A12, A16, A3, A42, A9 e D16 da mesma casta o que evidencia que a extracção de algumas famílias de compostos antioxidantes pode decorrer de forma rápida durante o processo de produção obtendo-se vinhos tintos e vinhos rosés com propriedades equivalentes.

De notar que, ao contrário dos outros vinhos rosés analisados que apresentaram uma maior percentagem de Amarelo e menores percentagens de Vermelho e de Azul quando comparados com vinhos tintos da mesma casta, no caso da casta Aragonez/Tinta Roriz, o vinho rosé E31 apresentou uma percentagem de Vermelho de 48%, ligeiramente superior à média registada para os 20 vinhos tintos desta casta e que foi de 47%.

Esta característica indica que se trata de um vinho rosé que deverá ter uma percentagem de antocianinas ou outros pigmentos responsáveis pela cor vermelha comparável aos vinhos tintos da mesma casta analisados neste trabalho e que estes componentes podem estar mais correlacionados com a actividade antiradicalar relativa ao DPPH do que com o poder redutor férrico.

Verificou-se também que os valores de actividade antioxidante determinados para esta amostra, foram superiores à média geral dos 8 vinhos rosés analisados.

Em comparação com estudos efectuados em vinhos rosés portugueses e de outros continentes (Tabela 1), os valores desta amostra, foram superiores, nas três medidas de avaliação da actividade antioxidante. Uma excepção, foram os valores de TFT, na gama de 741-1086 mg/L EAG, encontrado em vinhos chineses e que atingiram valores comparáveis com a amostra E31 (Li *et al.*, 2009).

A região do Alentejo apresentou uma grande variabilidade ( $CV_a$ ) para os três testes efectuados o mesmo não acontecendo com as regiões de Lisboa ou da Península de Setúbal. Este coeficiente de variação entre amostras poderá reflectir a influência de factores microclimáticos ou de solos ou ainda do próprio processo de produção (irrigação, exposição à radiação solar, tratamentos a aplicar e parâmetros de vinificação), uma vez que se tratam de vinhos da mesma casta.

Tabela 3.9: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Aragonez/Tinta Roriz, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=7	2517,9 <sup>a</sup>	21,4	51,8 <sup>a</sup>	15,7	3359,5 <sup>b</sup>	41,1
Algarve, n=1	2491,7 <sup>a</sup>	2,3	65,0 <sup>ab</sup>	5,2	1303,3 <sup>a</sup>	7,5
Dão, n=2	2363,3 <sup>a</sup>	6,0	62,5 <sup>a</sup>	15,9	4908,7 <sup>bc</sup>	4,0
Lisboa, n=5	2280,9 <sup>a</sup>	13,8	57,0 <sup>a</sup>	7,7	5241,9 <sup>c</sup>	14,4
Península de Setúbal, n=3	<b>3509,7<sup>b</sup></b>	35,5	<b>82,2<sup>b</sup></b>	6,5	<b>5964,2<sup>c</sup></b>	9,4
Tejo, n=3	2015,6 <sup>a</sup>	9,4	60,6 <sup>a</sup>	5,2	4369,8 <sup>bc</sup>	26,1
Tejo, Rosé, n=1	1066,7		52,4		2295,3	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.



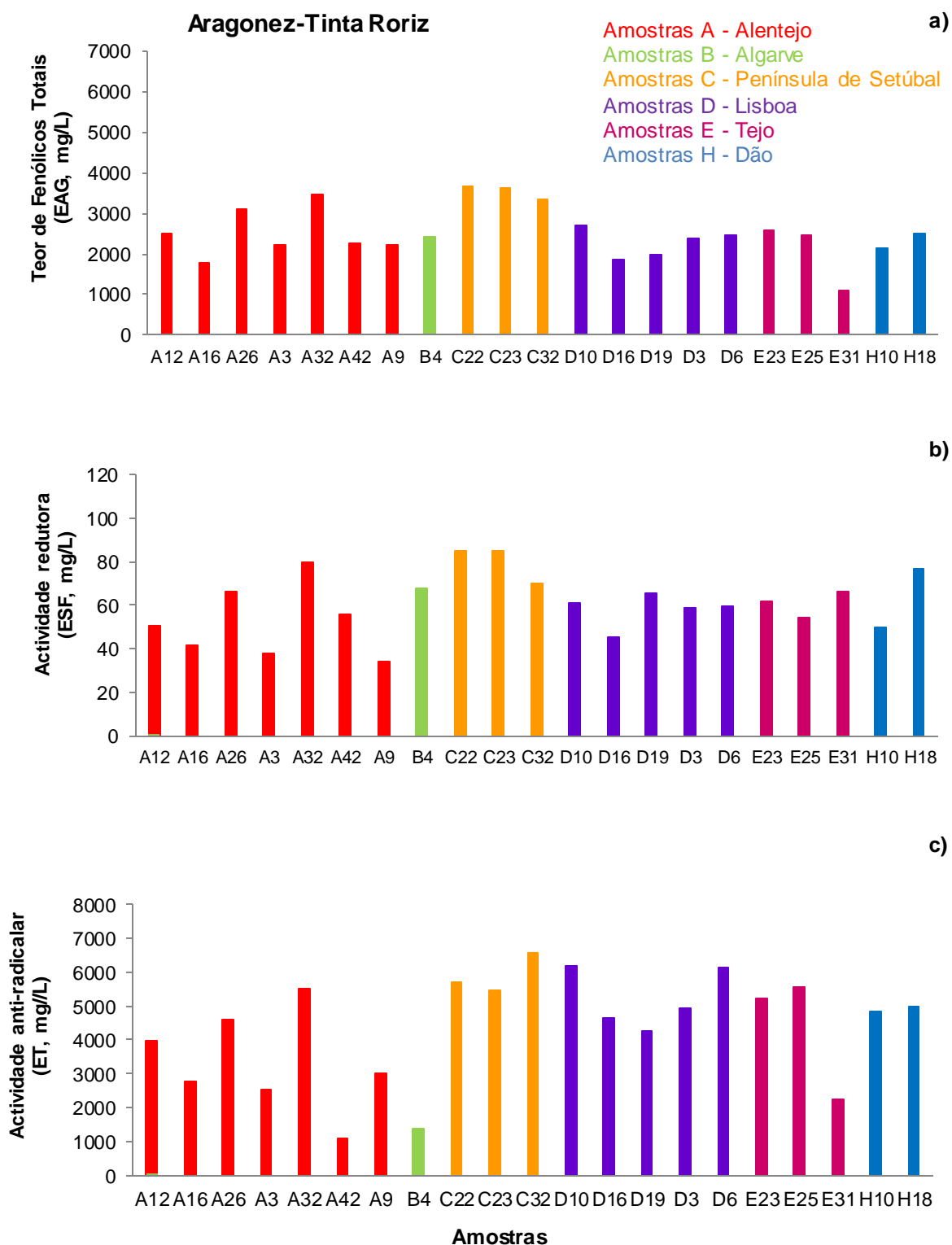


Figura 3.3: Actividade antioxidante de vinhos da casta Aragonês/Tinta Roriz, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

#### 3.6.3.1.4 Cabernet-Sauvignon

Os vinhos da casta Cabernet-Sauvignon foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=4), Algarve, (n=1), Península de Setúbal, (n=5) e Tejo, (n=7) (Tabela 3.10).

A Figura 3.4, representa os valores das três medidas de actividade antioxidante, para as 19 amostras de Cabernet Sauvignon. Podemos verificar que a amostra com valor mais alto de TFT foi a C11 enquanto os valores mais elevados de FRAP e DPPH, foram obtidos para a amostra C15, ambos vinhos produzidos na região da Península de Setúbal.

Os valores obtidos para estas amostras, C11 – 6600,0 mg/L (EAG); C15 – 179,0 mM (ESF) e 6760,7 mg/L (ET), foram muito superiores à média total de todos os vinhos tintos analisados neste trabalho, nomeadamente, 3290,4 mg/L (EAG); 71,8 mM (ESF); 4330,2 mg/L (ET). De salientar que a amostra C15, representa o valor de poder antioxidante de redução férrica (FRAP) mais alto de todas as amostras analisadas neste trabalho.

Do tratamento estatístico efectuado podemos concluir os valores de actividade antioxidante destas amostras foram estatisticamente superiores de todas as restantes amostras de Cabernet Sauvignon analisadas.

Destacaram-se ainda no conjunto das amostras da região Tejo, a amostra E50, que apresentou valores mais elevados de actividade antioxidante quando comparada com os restantes vinhos Cabernet Sauvignon produzidos nessa região, sobretudo no que se refere ao poder redutor férrico.

Na região do Alentejo destacou-se a amostra A28, com os valores mais elevados nos três testes efectuados, quando comparada com os restantes vinhos Cabernet Sauvignon desta região e aproximando-se dos valores obtidos para vinhos da mesma casta produzidos na região da Península de Setúbal.

Os resultados apresentados na Tabela 3.10 permitem constatar que os vinhos Cabernet Sauvignon produzidos na região da Península de Setúbal apresentaram médias da actividade antioxidante superiores às de todas as outras regiões. A região na qual os vinhos Cabernet Sauvignon apresentaram valores mais baixos de TFT e FRAP foi o Tejo, mas sem diferenças estatísticas em relação aos vinhos da mesma casta produzidos nas regiões do Alentejo e do Algarve.

Os vinhos Cabernet Sauvignon produzidos na região do Algarve destacaram-se por valores de DPPH significativamente inferiores aos vinhos desta casta, produzidos nas restantes regiões (Tabela 3.10).

Vários autores estudaram esta casta em particular, e encontraram valores de fenólicos totais na gama de 111 a 5775 mg/L, na qual se integram os valores encontrados no presente trabalho (Tabela 3.1).

Relativamente à actividade antiradicalar os valores obtidos para os vinhos Cabernet Sauvignon estudados neste trabalho foram comparáveis ou superiores aos encontrados na literatura (492,5 e 4293,0 mg/L, ET) e referenciados na Tabela 3.1.

Quanto ao poder redutor férrico os resultados obtidos neste trabalho foram francamente superiores aos obtidos por Garaguso e Nardini (Garaguso e Nardini, 2015), o que não é muito surpreendente tendo em conta a amplitude das gamas de propriedades observadas em vinhos da mesma casta, o que reflecte a diversidade e complexidade de factores que determinam a composição e propriedades dos vinhos.

Tabela 3.10: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Cabernet-Sauvignon, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=4	3217,8 <sup>ab</sup>	19,1	66,7 <sup>ab</sup>	26,3	4227,0 <sup>b</sup>	42,7
Algarve, n=1	3090,0 <sup>ab</sup>	0,6	83,0 <sup>ab</sup>	0,6	1660,0 <sup>a</sup>	0,6
Península de Setúbal, n=5	<b>3870,7<sup>c</sup></b>	37,7	<b>99,8<sup>c</sup></b>	42,1	<b>5670,7<sup>c</sup></b>	13,5
Tejo, n=9	2347,2 <sup>a</sup>	19,6	54,4 <sup>a</sup>	28,7	4390,5 <sup>b</sup>	13,1

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

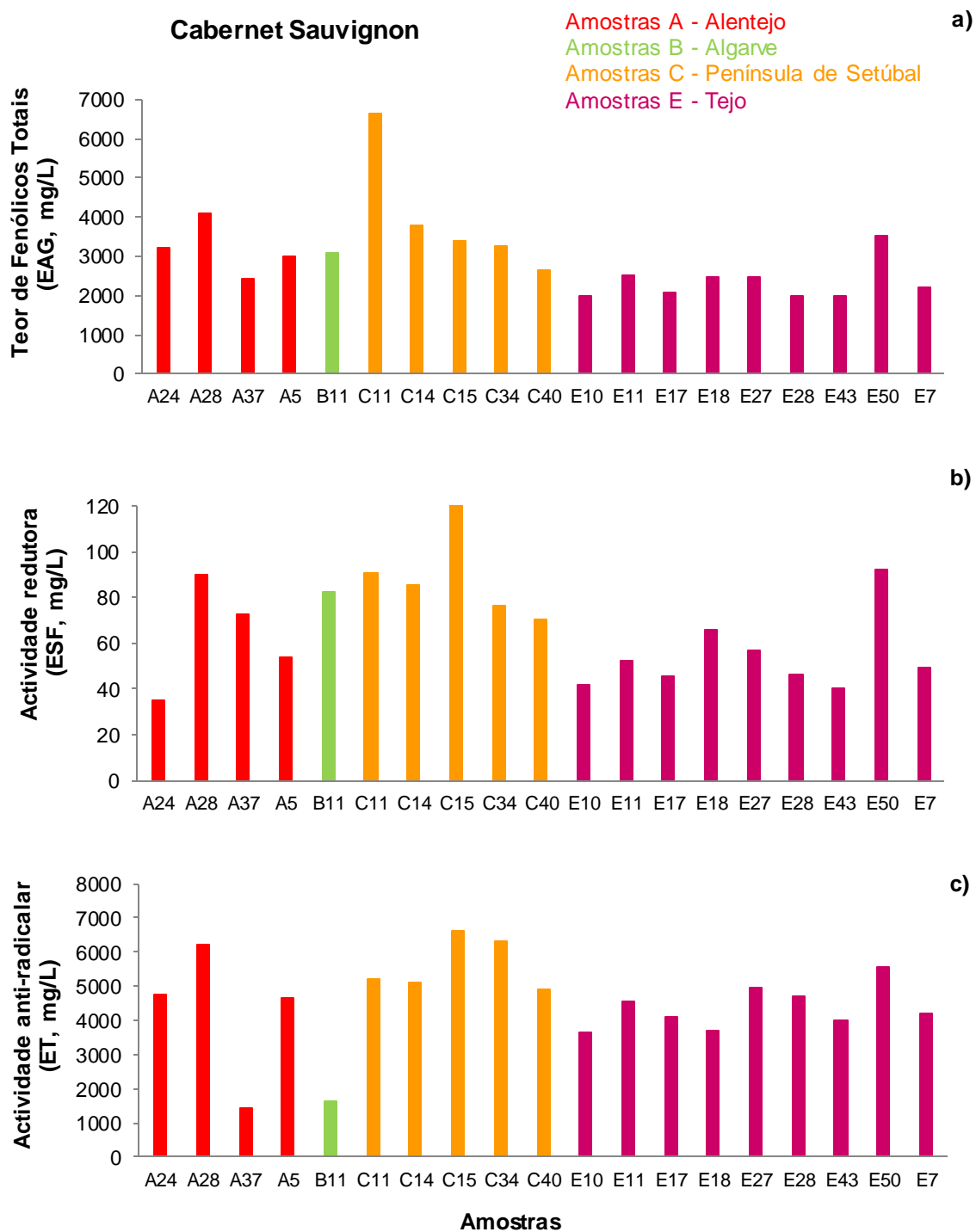


Figura 3.4: Actividade antioxidante de vinhos da casta Cabernet Sauvignon, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.1.5 Castelão

Os vinhos da casta Castelão foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=1), Lisboa, (n=3), Península de Setúbal, (n=11) e Tejo, (n=4) (Tabela 3.11).

Os compostos fenólicos totais determinados nos vinhos desta casta situaram-se entre 1956,7 e 6243,4 mg/L (EAG), sendo os mais elevados no grupo de vinhos tintos analisados, apenas ultrapassados pela casta Cabernet Sauvignon, no que se refere aos valores máximos atingidos. O vinho Castelão com o teor mais elevado de compostos fenólicos totais, foi a amostra C7, da Península de Setúbal, com 6243,3 mg/L (EAG), valor estatisticamente diferente de todos os outros vinhos Castelão (Figura 3.5).

No entanto, quanto à actividade redutora, os vinhos Castelão apresentaram valores moderados quando comparados com os restantes vinhos tintos, tendo mesmo sido registado o valor mínimo desta actividade (8,2 mM) para um vinho Castelão (a amostra C7), e variando as restantes amostras na gama de 8,2 a 97,0 mM (ESF), (Figura 3.5).

Ainda em relação à análise de FRAP, salienta-se que o valor da amostra C7 é muito mais baixo que todas as outras amostras, apresentando inclusive, um valor típico de uma amostra de vinho branco. É curioso verificar que esta amostra apesar do baixo poder redutor apresentou um valor elevado de compostos fenólicos foi também a que o que pode indicar a presença de compostos fenólicos pouco activos nas condições do teste FRAP ou a existência de interferentes da matriz que afectaram o resultado deste teste.

Na avaliação pelo método de FRAP, o valor mais alto corresponde à amostra C3, em que o valor é 97 mM (ESF). Esta amostra revelou-se com valores idênticos às amostras C2 e C30, mas diferente estatisticamente de todas as outras.

Também a actividade antiradicalar dos vinhos Castelão apresentou valores moderados (1706,7-6047,3 mg/L, ET), perfeitamente dentro da média total dos vinhos tintos analisados, o que nos leva a concluir que esta casta, em comparação com as castas restantes, tem uma actividade antioxidante média. Não se observaram diferenças muito acentuadas na actividade antiradicalar das amostras individuais de vinho Castelão, excepto no que se refere à amostra A38, da região do Alentejo que apresentou neste teste valores significativamente mais baixos que os restantes vinhos desta casta (Figura 8). As amostras que apresentaram os valores mais altos, na medição do DPPH, foi o vinho C29 (Península de Setúbal) e o vinho D9 (Lisboa) (Figura 3.5).

No entanto, comparando com os valores encontrados na bibliografia consultada (Tabela 3.1), consideramos os valores desta amostragem mais elevados. Os valores mínimos situam-se dentro da média dos valores da bibliografia, enquanto os valores máximos não estão descritos pelos autores nos vinhos por eles analisados.

Da bibliografia consultada, destacamos Baroni e colaboradores, que apresentaram valores de FRAP entre 6,77 a 16,59 mM (ESF) em amostras de vinhos tintos da Argentina (Baroni *et al.*, 2012).

Para a casta Castelão também foram analisados 3 vinhos rosés, todos provenientes da região de Setúbal. Quanto ao teor de TFT, a média dos vinhos rosés da casta Castelão, situou-se entre 347,7 e 569,3 mg/L (EAG). Da análise de FRAP foi possível apurar resultados entre 12,4 e 13,3 mM (ESF), enquanto a actividade antiradicalar destes vinhos, DPPH, se situou entre 2217,3 e 2599,3 mg/L (ET).

Em comparação com as médias totais resultantes da análise dos 8 vinhos rosés incluídos neste trabalho, os valores dos vinhos da casta Castelão estão abaixo da média, que tem os seguintes valores, 601,8 mg/L (EAG); 25,2 mM (ESF) e 2310,2 mg/L DPPH.

O teor de fenólicos totais encontrado por Paixão e colaboradores num estudo efectuado em vinhos rosés portugueses, foi da ordem dos 665,0 mg/L, EAG, valor semelhante aos encontrados neste trabalho (Paixão *et al.*, 2007).

Por outro lado, em vinhos chineses registaram-se valores de TFT entre 741 e 1086 mg/L EAG, bastante superiores à média dos vinhos rosés Castelão e à média dos vinhos rosés no geral (Li *et al.*, 2009).

Os valores encontrados para vinhos rosés europeus (Tabela 3.1), situaram-se entre 329 e 1304 mg/L valores elevados por comparação com os registados neste trabalho (Landrault *et al.*, 2001; Sanchez-Moreno *et al.*, 2002; Minussi *et al.*, 2003)

Pelos resultados apresentados na Tabela 3.11, verificamos que a região da Península de Setúbal é a mais favorável para a produção de vinhos Castelão com valores teores elevados de compostos fenólicos totais, seguida da região do Alentejo que esteve representada pelo vinho Castelão com a actividade redutora mais alta.

A Península de Setúbal é a região onde a casta Castelão alcançou a sua maior notoriedade, e na qual também se chama Periquita.

Tabela 3.11: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Castelão, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=1	3123,3 <sup>ab</sup>	1,9	<b>85,0<sup>c</sup></b>	4,2	1706,7 <sup>a</sup>	3,9
Lisboa, n=3	2285,6 <sup>a</sup>	29,0	51,6 <sup>a</sup>	37,6	<b>5428,4<sup>c</sup></b>	15,1
Península de Setúbal, n=11	<b>3841,8<sup>c</sup></b>	11,6	68,4 <sup>ab</sup>	7,7	4879,1 <sup>bc</sup>	9,5
Tejo, n=4	2189,6 <sup>a</sup>	3,5	58,3 <sup>ab</sup>	18,3	4375,3 <sup>b</sup>	21,1
Península de Setúbal, Rosé, n=3	459,1	5,2	12,9	1,6	2377,6	1,8

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas (p<0,05), conforme o teste de Tukey.

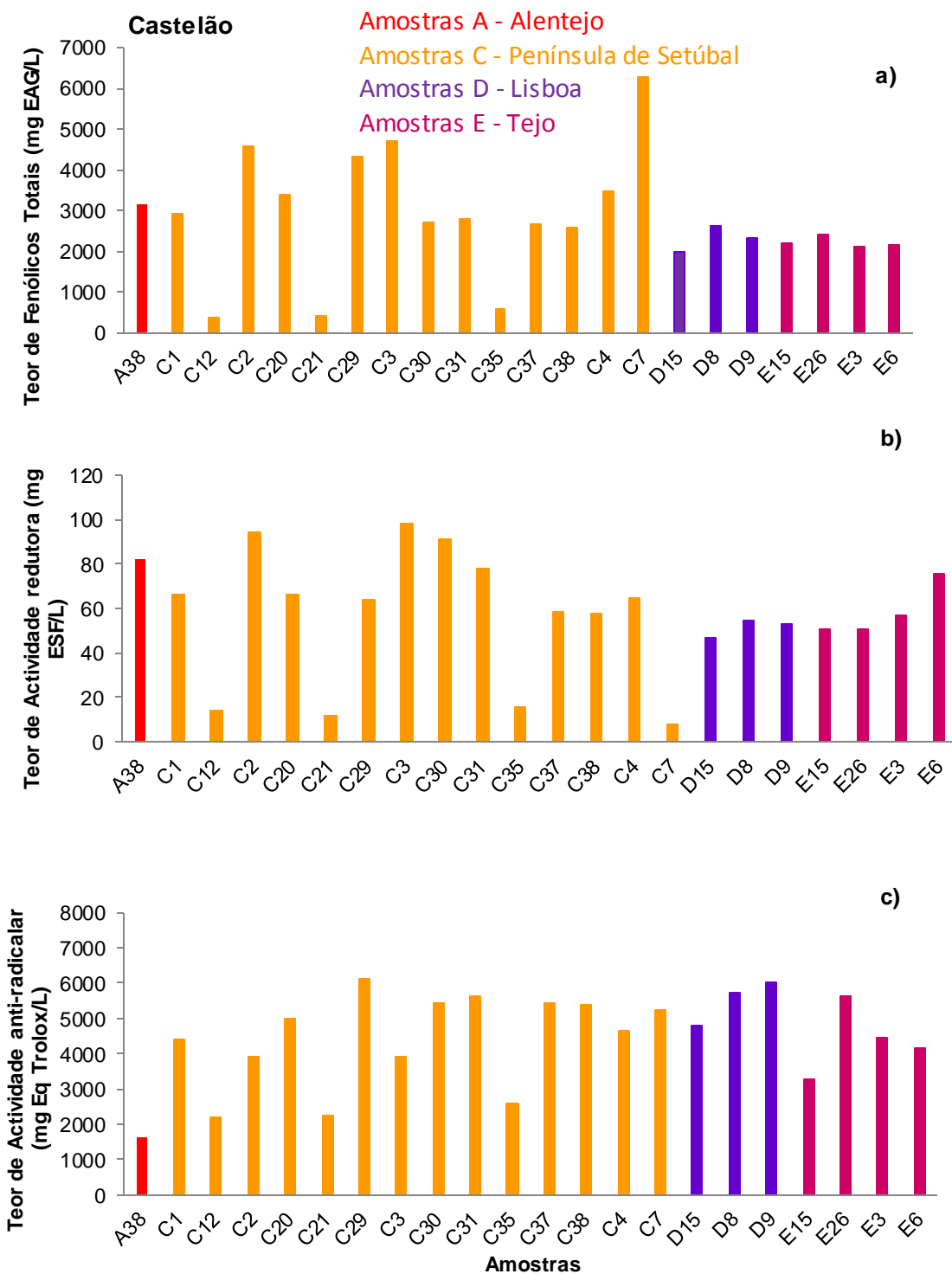


Figura 3.5: Actividade antioxidante de vinhos da casta Castelão, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteau, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.1.6 Merlot

Os vinhos da casta Merlot foram produzidos nas regiões da Península de Setúbal, (n=2) e Tejo, (n=1) (Tabela 3.12).

A quantificação dos fenólicos totais dos 3 vinhos da casta Merlot, através do método de Folin-Ciocalteu revelou uma gama de 2701,7 a 3500,0 mg/L (EAG), ou seja, valores comparáveis para as três amostras consideradas (Figura 3.6).

De uma maneira geral, os valores encontrados estão em concordância com os propostos na literatura (Tabela 1), para a mesma casta e que variaram entre 1318 e 3692 mg/L, EAG (Li *et al.*, 2009; Granato *et al.*, 2010; Fortes Gris, *et al.*, 2011; Van Leeuw *et al.*, 2014; Garaguso e Nardini, 2015).

A amostra C13, destaca-se por apresentar o valor mais elevado de fenólicos totais (3500 mg/L, EAG), bem como o poder de redução férrica também mais elevado (92 mM, ESF), ambos estatisticamente superiores às outras amostras da mesma casta.

O poder redutor férrico destas três amostras variou entre 63 e 92 mM, ESF, valores comparáveis aos obtidos por Tauchen e colaboradores para a mesma casta (22 a 95 mM, ESF), (Tauchen *et al.*, 2015). Outros autores obtiveram valores bastante inferiores (16,7 mM, ESF) para vinhos Merlot italianos (Garaguso e Nardini, 2015).

A actividade anti-radicalar face ao DPPH dos vinhos da casta Merlot, analisados, apresenta uma gama entre 1355 a 6202 mg/L (ET), valores que estão de acordo com a bibliografia consultada, para a respectiva casta, e que variou entre 1246 e 2850 mM, ESF (Li *et al.*, 2009; Van Leeuw *et al.*, 2014).

A Tabela 3.12 refere as médias dos vinhos Merlot agrupados pelas regiões, e o que se pode verificar é a existência de uma coincidência entre os vinhos com valores mais elevados de fenólicos totais e os vinhos com valores mais elevados de actividade redutora férrica, ambos pertencentes à mesma região (Península de Setúbal), apesar de o mesmo não acontecer com a actividade anti-radicalar. Neste caso o valor mais alto pertence a um vinho da região do Tejo.

As duas amostras da região da Península de Setúbal são de produtores diferentes, de anos de produção diferentes e muito provavelmente com técnicas de vinificação também diferentes e apesar de serem da mesma casta e região apresentam diferenças nas propriedades observadas sobretudo no poder redutor férrico.

Apesar de não estarem perfeitamente correlacionados há alguma tendência para uma variação semelhante do teor de fenólicos totais e do poder redutor, pelo que é frequentemente a mesma amostra e/ou a mesma região que apresenta os valores máximos (individuais ou médios) destes parâmetros.



Por outro lado observa-se frequentemente que o vinho com o maior valor de actividade antiradicalar expressa pelo teste do DPPH, não coincide com os vinhos que apresentaram melhores resultados nos outros testes de actividade antioxidante o que indica que as espécies químicas responsáveis por estas duas formas de actividade (antiradicalar e redutora) não são totalmente coincidentes.

A representatividade dos resultados obtidos para a casta Merlot está limitada pelo número de amostras disponíveis mas os resultados obtidos apontam para uma actividade antioxidante moderada a alta com um baixo coeficiente de variação entre amostras.

Tabela 3.12: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Merlot, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Península de Setúbal, n=2	3185,0 <sup>b</sup>	3,3	70,3 <sup>b</sup>	2,9	5505,0 <sup>a</sup>	0,7
Tejo, n=1	2701,7 <sup>a</sup>	5,1	56,8 <sup>a</sup>	1,6	6202,0 <sup>b</sup>	1,3

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

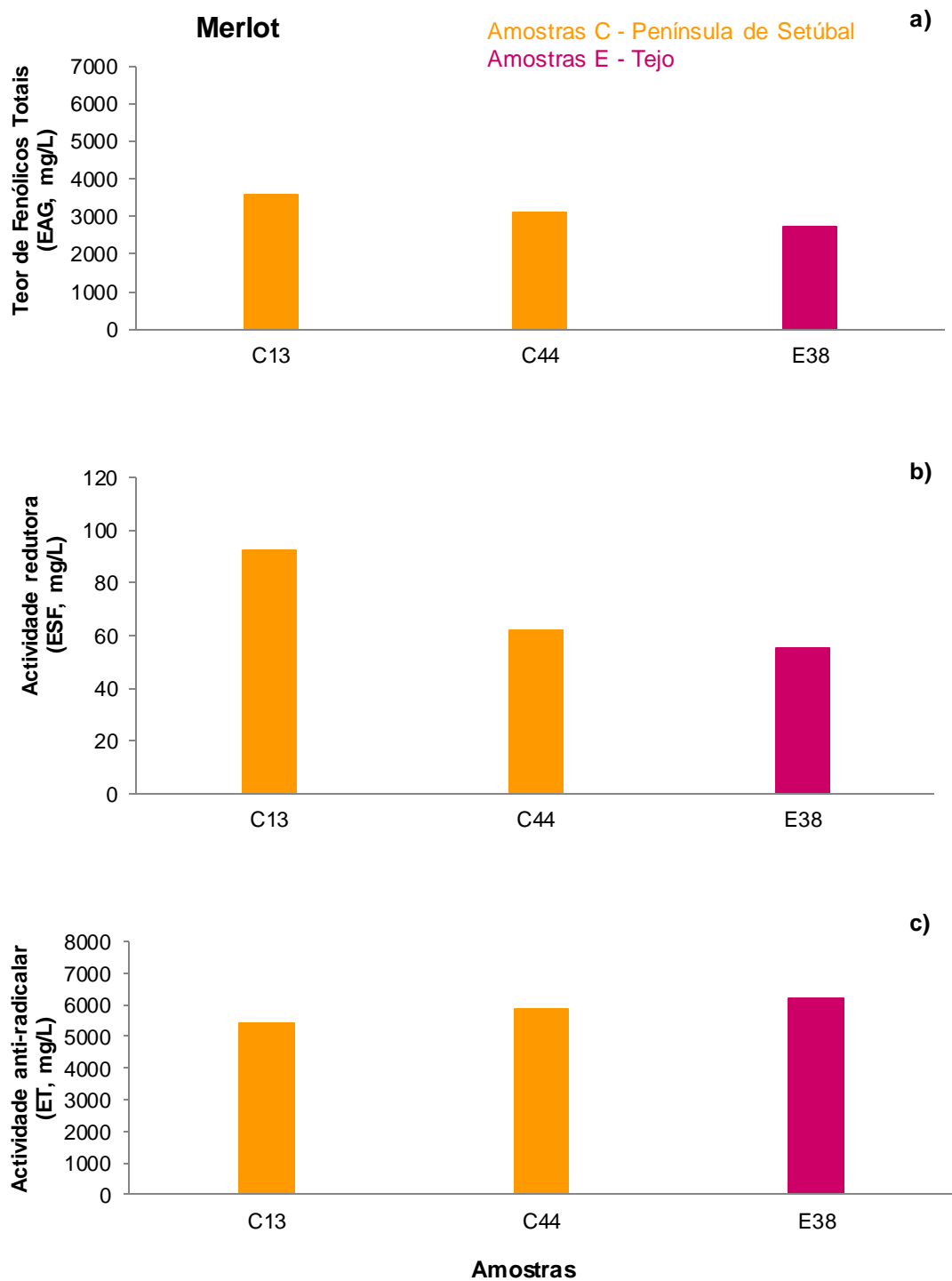


Figura 3.6: Actividade antioxidante de vinhos da casta Merlot, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.1.7 Petit Verdot

Os vinhos da casta Petit Verdot foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=3), Algarve, (n=2), Península de Setúbal, (n=3), num total de 8 amostras (Tabela 3.13).

O teor de compostos fenólicos destas amostras, analisado através do método de Folin-Ciocalteu, revelou uma gama de valores entre 2608,3 e 4415,8 mg/L (EAG), com uma média de 3366,7 mg/L (EAG). A amostra com o valor mais elevado desta actividade foi a A31, superior às restantes da mesma casta.

O poder de redução férrica dos vinhos desta casta apresentaram um máximo de 102,5 mM, ESF (vinho A31, região Alentejo) e um mínimo de 57,0 mM, ESF (vinho C43, Península de Setúbal), face a uma média de valores de 78,8 mM (ESF). O vinho A31 apresentou um valor de poder reductor estatisticamente superior a todas as outras analisadas.

A actividade anti-radicalar dos vinhos Petit Verdot apresentou um mínimo e máximo respectivos de 1390,0 a 6925,5 mg/L (ET), com uma média de valores na ordem dos 4625,1 mg/L (ET). A amostra que representa o valor máximo foi de novo o vinho A31.

A amostra A31 destaca-se não só pelo teor de fenólicos mais alto, mas também pelo teor de FRAP e DPPH, também serem os mais elevados nos vinhos desta casta.

As amostras A29 e A31, além de pertencerem à mesma região, são também do mesmo produtor, mas de anos diferentes. A amostra A29 é do ano de produção de 2009, enquanto a A31 é do ano de 2010. Apesar dos valores serem estatisticamente diferentes para as mesmas medidas, estas amostras são as que têm os valores mais próximos. Partindo do princípio que as técnicas de vinificação são as mesmas, podemos sugerir que o ano de produção poderá também ter influência na actividade antioxidante dos vinhos.

De uma maneira geral, os teores de fenólicos totais apresentados pelos vinhos Petit Verdot apresentaram valores superiores aos obtidos por Paixão e colaboradores para vinhos tintos portugueses (1724-1939 mg/L EAG), (Paixão *et al.*, 2007), mas estão em concordância com a literatura para vinhos tintos (Tabela 3.1), onde se inclui por exemplo a gama de 111 a 5775 mg/L EAG, obtida para vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes países (Tauchen *et al.*, 2015, Garaguso e Nardini, 2015), ou a gama de 1763-3476 mg/L EAG encontrada para vinhos Syrah (Van Leeuw *et al.*, 2014). De salientar, que apesar de estarem concordantes, os valores encontrados nestas medidas de actividade antioxidante estão de uma forma geral superiores aos encontrados pela literatura e referenciados na Tabela 3.1.

Em relação às 3 regiões identificadas, podemos assumir que quanto ao teor de fenólicos totais, não existem diferenças entre elas.

Na actividade de poder férrico, o Alentejo é a região onde foram produzidos os vinhos com valores mais elevados. No caso da actividade anti-radicalar, a Península de Setúbal tem as características necessárias para a produção de vinhos com teores mais elevados desta actividade.

Mais uma vez se verifica que a influência que a região poderá ter em cada uma destas medidas de actividade antioxidante.

Tabela 3.13: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Petit Verdot, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=3	3680,0 <sup>a</sup>	22,3	91,2 <sup>b</sup>	12,5	4903,6 <sup>b</sup>	51,8
Algarve, n=2	2881,7 <sup>a</sup>	6,3	76,2 <sup>a</sup>	9,6	1523,3 <sup>a</sup>	9,6
Península de Setúbal, n=3	3376,7 <sup>a</sup>	21,6	68,1 <sup>a</sup>	12,7	6414,4 <sup>b</sup>	3,7

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

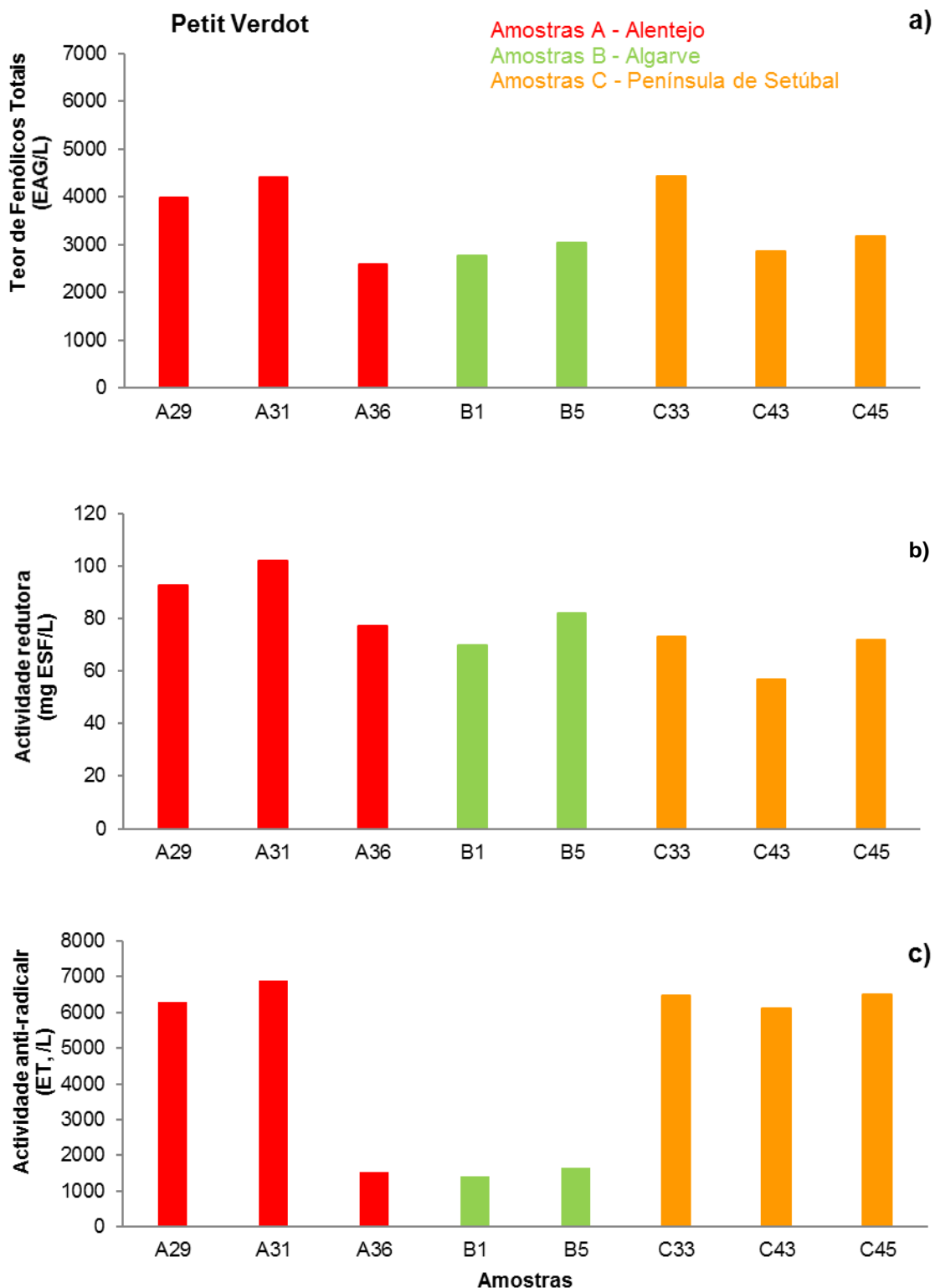


Figura 3.7: Actividade antioxidante de vinhos da casta Petit Verdot, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.1.8 Syrah

A casta Syrah é uma casta com fama internacional, com adaptabilidade a muitas regiões vitivinícolas a nível mundial, sendo uma das principais castas utilizadas pelos países da “nova viticultura”.

Os vinhos da casta Syrah foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=6), Algarve, (n=2), Dão, (n=1), Lisboa, (n=2), Península de Setúbal, (n=6) e Tejo, (n=8), num total de 25 vinhos (Figura 3.8).

A média das três medidas de actividade antioxidante nos vinhos analisados na casta Syrah, foram respectivamente, 1645,0-4553,3 mg/L (EAG) para a análise dos teores de fenólicos totais; 40,3 – 86,8 mM (ESF) para a avaliação do poder de redução férrica e 1123,3 – 5984,67 mg/L (ET) na medição da actividade antiradicalar. Podemos verificar, pelos valores apresentados, que os vinhos desta casta apresentaram um gama de valores muito alargada, entre os valores mínimos e os máximos de cada medida de avaliação, o que pode reflectir a influência de outros factores como a região ou o processo de vinificação na actividade antioxidante, mas também pode ser uma consequência do maior número de amostras obtidas para esta casta e que dessa forma asseguram uma melhor representação da variabilidade entre amostras da mesma casta.

No entanto, consultando os valores individuais, podemos concluir que as amostras dentro da mesma região variaram de forma mais estreita, como por exemplo, dentro da região da Península de Setúbal, os valores variaram entre 2976,7 e 4553,3 mg/L (EAG), para os fenólicos totais, entre 66 e 79 mM (ESF) para o poder redutor e entre 4770 e 5984,7 mg/L (ET), para a actividade antiradicalar.

Já na região do Algarve, a gama de concentrações foi de 1955,0-2338,3 mg/L (EAG), 56,2-65,7 mM (ESF) e 1123,3-1313,3 mg/L (ET), respectivamente para fenólicos totais, poder redutor e actividade antiradicalar, o que indica que a casta não é o efeito dominante sobre as características finais do vinho, contribuindo com algumas das suas características mas sendo a composição e propriedades finais do vinho bastante influenciadas pelos restantes parâmetros do processo produtivo quer da uva quer do vinho.

De entre os vinhos analisados para esta casta, destacam-se a amostra C51, pelos valores máximos apresentados, nomeadamente 4553,3 mg/L (EAG), fenólicos totais e 5984,7 mg/L (ET), actividade antiradicalar. Na avaliação de FRAP a amostra que se destacou foi a D23, da região de Lisboa. Estes valores elevados de propriedades antiradicalares e redutoras encontrados nestas amostras indicam a presença de concentrações elevadas de espécies antioxidantes na composição destes vinhos.

Comparando os valores determinados nesta amostragem com a literatura, podemos aferir que os mesmos se encontram de acordo com outros autores, se bem que mais elevados (Tabela 3.1). Especificamente, valores de fenólicos totais entre 1753-3476 mg/L (EAG) e 1763-3476 mg/L (ET) (Villaño *et al.*, 2005), (Granato *et al.*, 2010), (Fortes Gris, *et al.*, 2011) e (Van Leeuw *et al.*, 2014).

Da observação da Tabela 3.14, podemos concluir que a região da Península de Setúbal se distingue significativamente das outras na avaliação da actividade antioxidante, em todas as medidas analisadas. Esta região parece reunir características que conferem aos vinhos maior concentração de agentes antioxidantes, pois, para a maior parte das castas estudadas neste trabalho, as médias das propriedades antioxidantes são frequentemente superiores para os vinhos produzidos nesta região.

Tabela 3.14: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Syrah, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=6	2495,2 <sup>a</sup>	18,3	52,3 <sup>a</sup>	30,4	3309,8 <sup>b</sup>	24,4
Algarve, n=2	2146,7 <sup>a</sup>	9,9	60,9 <sup>ab</sup>	8,6	1218,3 <sup>a</sup>	27,7
Dão, n=1	2010,0 <sup>a</sup>	16,6	55,0 <sup>ab</sup>	7,3	4699,3 <sup>cd</sup>	8,6
Lisboa, n=2	1925,8 <sup>a</sup>	16,4	65,9 <sup>ab</sup>	34,8	4119,7 <sup>bc</sup>	8,1
Península de Setúbal, n=6	3620,0 <sup>b</sup>	20,1	71,8 <sup>c</sup>	22,5	5317,9 <sup>d</sup>	3,8
Tejo, n=8	2533,8 <sup>a</sup>	1,9	54,2 <sup>ab</sup>	0,9	4557,5 <sup>cd</sup>	20,8

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

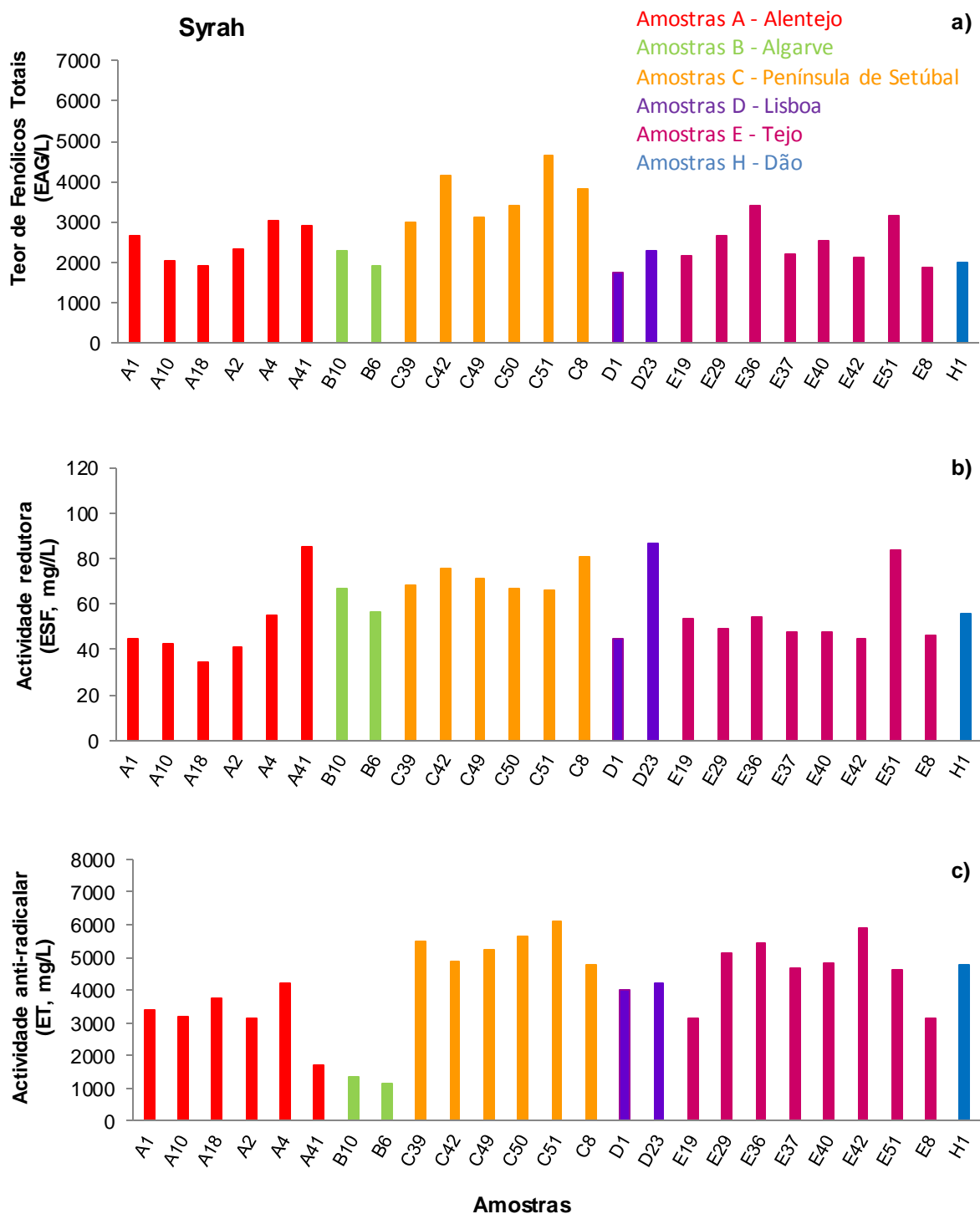


Figura 3.8: Actividade antioxidante de vinhos da casta Syrah, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).



### 3.6.3.1.9 Tinta Miúda

Esta casta tem pouca representatividade no nosso país, pelo que só foi possível analisar um vinho desta monocasta, da região de Lisboa. É nesta região que esta casta é mais cultivada e onde tem tido o seu destaque.

Os valores de actividade antioxidante da casta Tinta Miúda, são comparáveis com os valores da literatura para os vinhos portugueses, europeus e de outros continentes (Tabela 3.1), se bem que os mais elevados que os mencionados na literatura para os testes de FRAP e DPPH.

O teor de fenólicos totais obtido para este vinho da casta Tinta Miúda situou-se perto da mediana para estes teores relativos às castas Touriga Nacional (1572 a 5620 mg/L, EAG) e Trincadeira (1641 a 5367 mg/L EAG).

No entanto, comparando os valores de FRAP e DPPH com os dos restantes vinhos tintos analisados, podemos verificar que são mais elevados que a média geral, situando-se na parte superior da gama de valores obtidos tanto para o poder redutor (8 a 179 mM ESF) como para a actividade antiradicalar (1083 a 7239 mg/L, ET).

Podemos então afirmar que, apesar de não apresentar um teor de compostos fenólicos acima da média para os restantes vinhos analisados, o vinho Tinta Miúda apresentou um alto poder antioxidante em particular um elevado poder de redução férrica (FRAP) e uma elevada actividade antiradicalar (DPPH).

Tabela 3.15: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Tinta Miúda.

Região	TFT (EAG, mg/L)	FRAP (ESF, mM)	DPPH (ET, mg/L)
Lisboa, n=1	2385,0	87,0	5088,0

### 3.6.3.1.10 Touriga Nacional

A Touriga Nacional é unanimemente considerada uma das mais nobres castas portuguesas e também uma das mais antigas das regiões do Dão e Douro, das quais é originária. É uma casta que se comporta de maneira distinta e por vezes muito irregular, em função dos solos e condições climáticas onde é cultivada. Hoje em dia, esta casta é usada praticamente em todas as regiões portuguesas, estando também em franca internacionalização.

Os vinhos da casta Touriga Nacional foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=5), Algarve, (n=3), Dão, (n=20), Lisboa, (n=5), Península de Setúbal, (n=7), Tejo, (n=11) e Trás-os-Montes e Alto Douro,

(n=1), num total de 52 amostras de vinho tinto e 4 amostras de vinhos rosés (Tabela 3.16 e Figuras 3.9, 3.10 e 3.11).

A média dos valores dos vinhos para os ensaios de fenólicos totais (TFT, mg/L EAG), poder de redução férrica (FRAP, mM ESF) e actividade antiradicalar (DPPH, mg/L ET), foram de 2646,9 mg/L (EAG), 65,2 mM (ESF), 4570,5 mg/L (ET), respectivamente.

Nesta casta, que foi a mais representada de todas as castas estudadas com um total de 52 vinhos tintos e 4 vinhos rosés foi possível verificar como as propriedades antioxidantes, aqui avaliadas apresentaram valores estatisticamente diferentes entre amostras individuais, reflectindo a influência de outros factores que não a casta.

No entanto, e tal como observado noutras regiões, os resultados referentes a vinhos da mesma região são menos diversificados, apresentando coeficientes de variação de amostra mais baixos. Um exemplo é a região do Dão, na qual foram analisadas 20 amostras, obtendo-se gamas de valores de 2073,3-3011,7 mg/L (EAG), 45,2-86,7 mM (ESF), 3306-6922,7 mg/L (ET).

O teor de compostos fenólicos variou na gama de 1571,7-5620,0 mg/L, EAG, destacando-se a amostra C5 da Península de Setúbal. Aliás a gama de concentrações totais de compostos fenólicos para vinhos da Península de Setúbal foi de 3110 a 5620 mg/L (EAG), ou seja, com uma média claramente superior às médias das restantes regiões, confirmando, desta vez com a casta Touriga Nacional esta tendência para um maior teor de compostos fenólicos em vinhos produzidos na Península de Setúbal por comparação com vinhos da mesma casta produzidos noutras regiões.

Para além da amostra C5 na região da Península de Setúbal, alguns vinhos de outras regiões apresentaram valores destacados de fenólicos totais; foi o caso do vinho D11 na região de Lisboa, do vinho E49 na região do Tejo e dos vinhos H2, H6, H9, H19 e H26 na região do Dão (Figura 3.9).

Estes valores estão de acordo com a literatura para os vinhos tintos em geral (Tabela 3.1) e em particular com resultados referentes a vinhos da mesma casta determinados por Jordão e colaboradores que obtiveram teores de fenólicos totais numa gama de 887-3216 mg/L (EAG), em vinhos da casta Touriga Nacional (Jordão *et al.*, 2011). Podemos verificar que os resultados deste trabalho são comparáveis ou superiores a esta gama.

O poder redutor dos vinhos Touriga Nacional variou na gama de 38,3-99,0 mM, ESF, tendo o valor máximo sido também registado para o vinho C5 e apresentando as restantes amostras da Península de Setúbal valores consistentemente altos numa gama de 69,3 a 99,0 mM, ESF.

No entanto registaram-se também valores elevados para algumas amostras de outras regiões, como o vinho A22 (Alentejo), os vinhos E16, E48 e E49 (Tejo) e os vinhos H19, H21, H22, H23, H24, H25 e H26 da região do Dão.

A amostragem mais extensa realizada na região do Dão permitiu aliás identificar diferentes características de actividade antioxidante em vinhos provenientes da mesma casta, da mesma região, do mesmo ano e do mesmo produtor. É o caso das amostras H22, H23 e H24 que são vinhos produzidos no ano 2007, no mesmo produtor, e que apresentaram um poder redutor superior a 79 mM, enquanto o vinho H12 produzido pelo mesmo produtor, no mesmo ano, apresentou um poder redutor de 58,2 mM e o vinho H6, também do mesmo produtor mas do ano 2005, teve um poder redutor de 52,7 mM.

Por outro lado este conjunto de amostras da H21 à H26 que apresentaram valores muito semelhantes de poder redutor e actividade antiradicalar, foram produzidas em anos diferentes e em localizações diferentes dentro da região do Dão, nomeadamente, Carregal do Sal, Nelas, Penalva do Castelo e Silgueiros, localizações que terão as suas características próprias, ao nível do solo, do microclima e da localização geográfica.

A actividade antiradicalar dos vinhos Touriga Nacional oscilou entre 1083,3-6922,7 mg/L, ET, e o valor máximo registou-se para a amostra H25, da região do Dão que demonstrou ter um elevado poder de neutralizar radicais livres, apresentando um resultado superior à média geral de todos os vinhos tintos. Estes resultados são da mesma ordem de grandeza de determinações análogas, efectuadas por Rivero-Pérez e colaboradores (Rivero-Pérez *et al.*, 2008).

Outros vinhos que se destacaram quanto à sua actividade antiradicalar foram: C52 (Península de Setúbal), D11 (Lisboa), E24 (Tejo), H19, H21, H22, H23, H24, H25 e H26 da região do Dão.

De notar que a amostra C5 que apresentou os valores máximos de teor de compostos fenólicos e actividade redutora não se destacou quanto à actividade antiradicalar.

Em contrapartida as amostras C52 e E24 não foram incluídas no grupo de vinhos com valores mais elevados quanto aos fenólicos totais e quanto ao poder redutor mas apresentam uma actividade antiradicalar superior à média.

Tal como observado na análise do poder redutor, as amostras H19 e H21 a H26 da região do Dão apresentam valores de actividade antiradicalar muito homogéneos e superiores aos restantes vinhos Touriga Nacional desta região, apesar de serem provenientes de diferentes localizações e produtores bem como diferentes anos.

Estes resultados permitem perceber que os factores que determinam a concentração final de compostos antioxidantes num vinho e conseqüentemente as suas propriedades antioxidantes, são numerosos e complexos, e envolvem as condições de produção da uva em cada vinha (nível de irrigação, a amplitude térmica, exposição solar e características do solo), a data de vindima e o loteamento efectuado para produzir um determinado vinho.

Para além destes factores que determinam a variabilidade da matéria-prima temos que considerar ainda as diferenças no processo de vinificação que não é exactamente igual de vinho para vinho mesmo quando se trata do mesmo produtor e do mesmo enólogo.

A actividade de redução férrica e a actividade antiradicalar parecem ser mais dependentes dos factores associados às características específicas do lote e ao processo de vinificação, nem sempre apresentando uma correlação forte com o teor de fenólicos totais, apesar de ser conhecido o contributo destes compostos para as propriedades antioxidantes.

Por outro lado o teor de compostos fenólicos parece estar mais associado à casta e à região, o que sugere que este factor depende mais das características genéticas da variedade e da forma como cada tipo de uva se desenvolve em função das condições ambientais do que de outros factores.

Foram também estudados 4 vinhos rosés da casta Touriga Nacional, sendo três amostras da região da Península de Setúbal e uma da região do Dão.

Os valores médios para os vinhos rosés desta casta foram: 744,6 mg/L (EAG), 37,5 mM (ESF); 2224,8 mg/L (ET).

Os vinhos rosés Touriga Nacional apresentaram teor de compostos fenólicos totais na gama de 493 a 915 mg/L EAG, inferior a qualquer dos vinhos tintos da mesma casta, mas no que se refere ao poder redutor a gama foi de 29,8 a 54,2 mM ESF, e as amostras E2, E34 e H20 apresentaram valores que apesar de inferiores à maior parte dos vinhos tintos Touriga Nacional, ultrapassaram o poder redutor da amostra A22 da região do Alentejo.

Relativamente à actividade antiradicalar os vinhos rosés Touriga Nacional apresentaram valores na gama de 330 a 4310,7 mg/L, sendo as amostras E30 e E34 revelaram superiores a alguns vinhos tintos da mesma casta, nomeadamente as amostras A4, B2, B3 e B8, das regiões do Alentejo e do Algarve. Mas o vinho que mais se destacou pelo valor da sua actividade antiradicalar foi o vinho H20 da região do Dão, que teve o valor máximo desta propriedade ultrapassando os valores encontrados para diversos vinhos tintos da mesma casta, nomeadamente, todos os vinhos do Algarve e do Alentejo e diversos vinhos das regiões do Tejo e do Dão (Figura 3.11).

Os valores encontrados estão de acordo com a literatura consultada para os vinhos rosés em geral (Tabela 1), sem bem que em concentrações inferiores. Apenas (Li *et al.*, 2009), em vinhos chineses, apresentou valores de vinhos rosés com concentrações similares, nomeadamente, 741-1086 mg/L (EAG), mas mais baixos em DPPH, 1402-3410 mg/L (ET).

Em relação às médias das actividades antioxidantes dos vinhos da casta Touriga Nacional, agrupados por região, podemos verificar que a região da Península de Setúbal é a região com valores mais altos de TFT e FRAP, sendo estatisticamente diferente de todas as outras. Na avaliação do DPPH, a região

da Península de Setúbal também apresentou o valor médio mais alto, estatisticamente superior a todas as regiões excepto o Dão, que também ultrapassou o valor de 5000 mg/L, ET para esta actividade.

Tabela 3.16: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Touriga Nacional, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=5	2738,4 <sup>c</sup>	6,2	56,1 <sup>a</sup>	20,7	3333,9 <sup>b</sup>	31,9
Algarve, n=3	1993,3 <sup>a</sup>	9,4	56,4 <sup>a</sup>	4,2	1127,8 <sup>a</sup>	4,2
Dão, n=20	2547,9 <sup>abc</sup>	10,9	67,4 <sup>ab</sup>	21,8	5307,7 <sup>de</sup>	22,0
Lisboa, n=5	2103,7 <sup>ab</sup>	19,7	56,6 <sup>a</sup>	19,7	4633,5 <sup>cde</sup>	13,2
Península de Setúbal, n=7	<b>3910,5<sup>d</sup></b>	20,2	<b>79,5<sup>c</sup></b>	13,1	<b>5405,8<sup>e</sup></b>	13,8
Tejo, n=12	2284,7 <sup>abc</sup>	24,3	59,3 <sup>a</sup>	28,7	4059,6 <sup>bcd</sup>	23,9
Trás-os-Montes e Alto Douro, n=1	2616,7 <sup>bc</sup>	2,8	70,7 <sup>ab</sup>	0,4	3784,7 <sup>bc</sup>	1,0
Península de Setúbal, Rosé, n=3	760,6 <sup>b</sup>	30,5	39,3 <sup>a</sup>	29,9	1529,6 <sup>a</sup>	68,1
Dão, Rosé, n=1	696,7 <sup>a</sup>		32,2 <sup>b</sup>		4310,7 <sup>b</sup>	

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey.

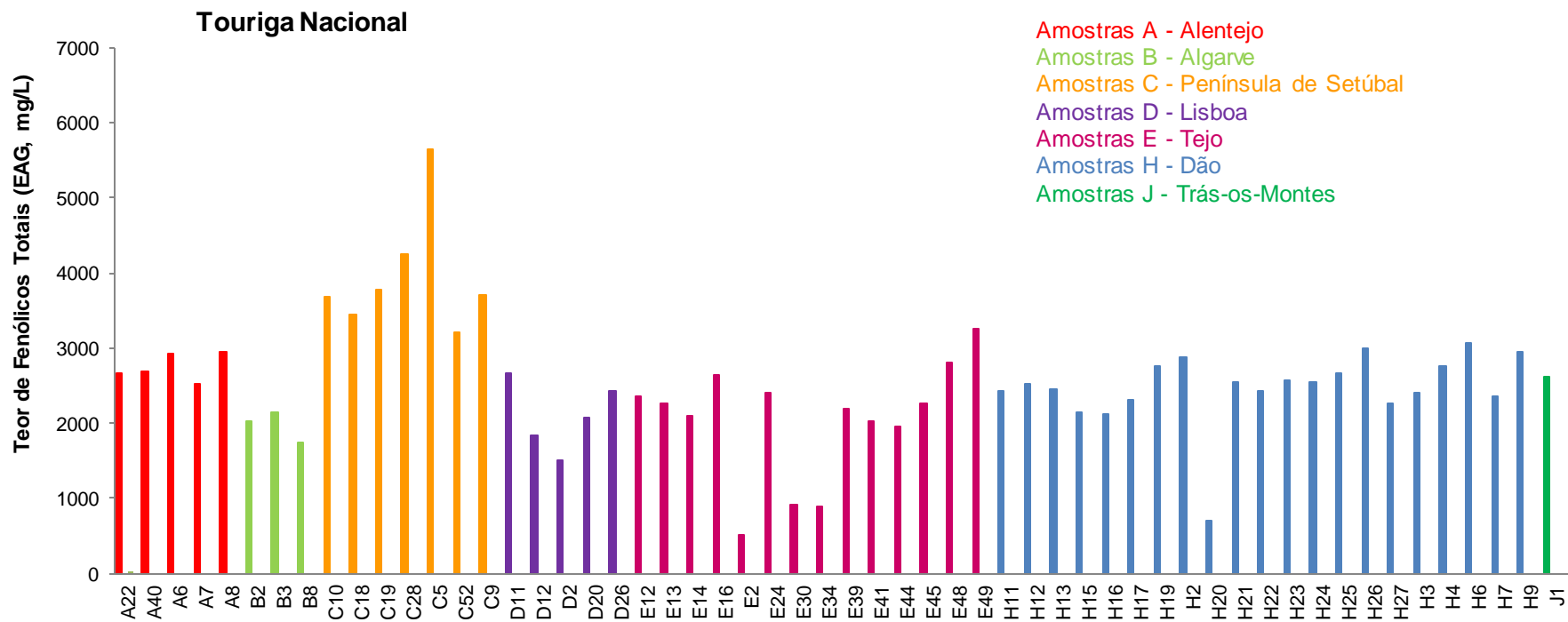


Figura 3.9: Actividade antioxidante de vinhos da casta Touriga Nacional, avaliada por reacção de Folin-Ciocalteau.

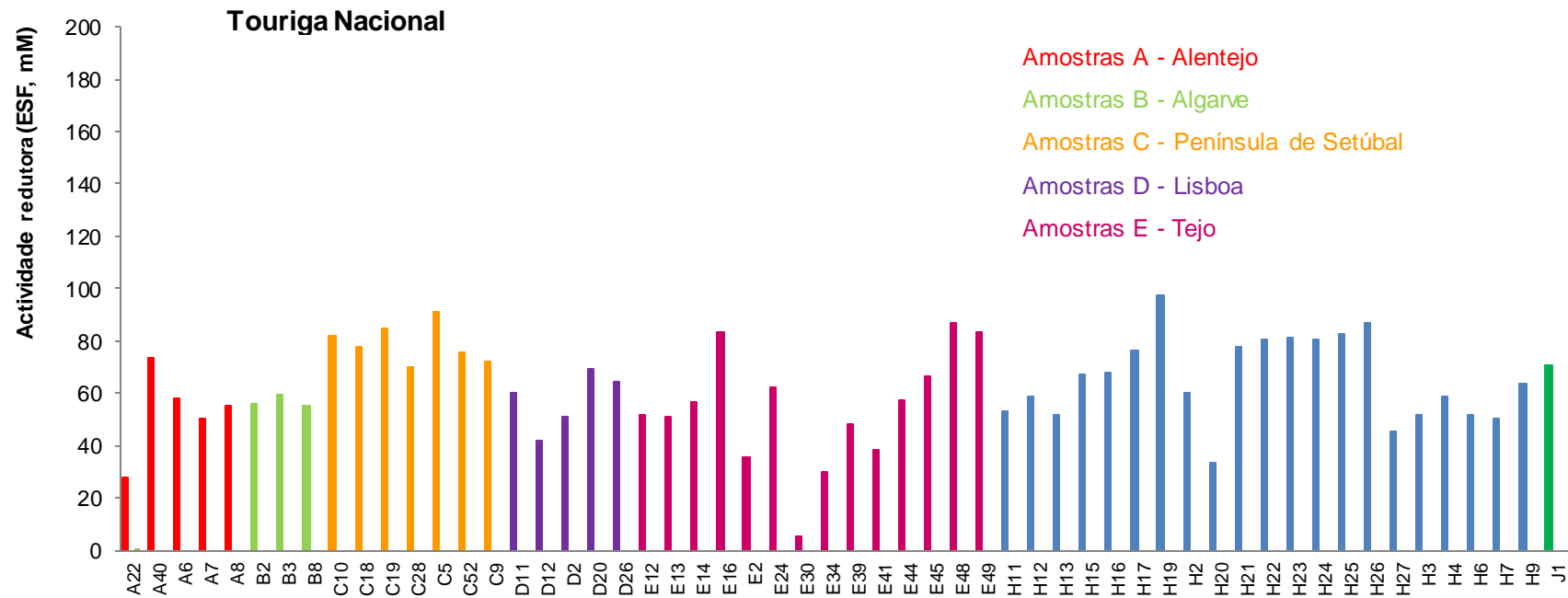


Figura 3.10: Actividade antioxidante de vinhos da casta Touriga Nacional, avaliada por teste de actividade anti-radicalar (DPPH).

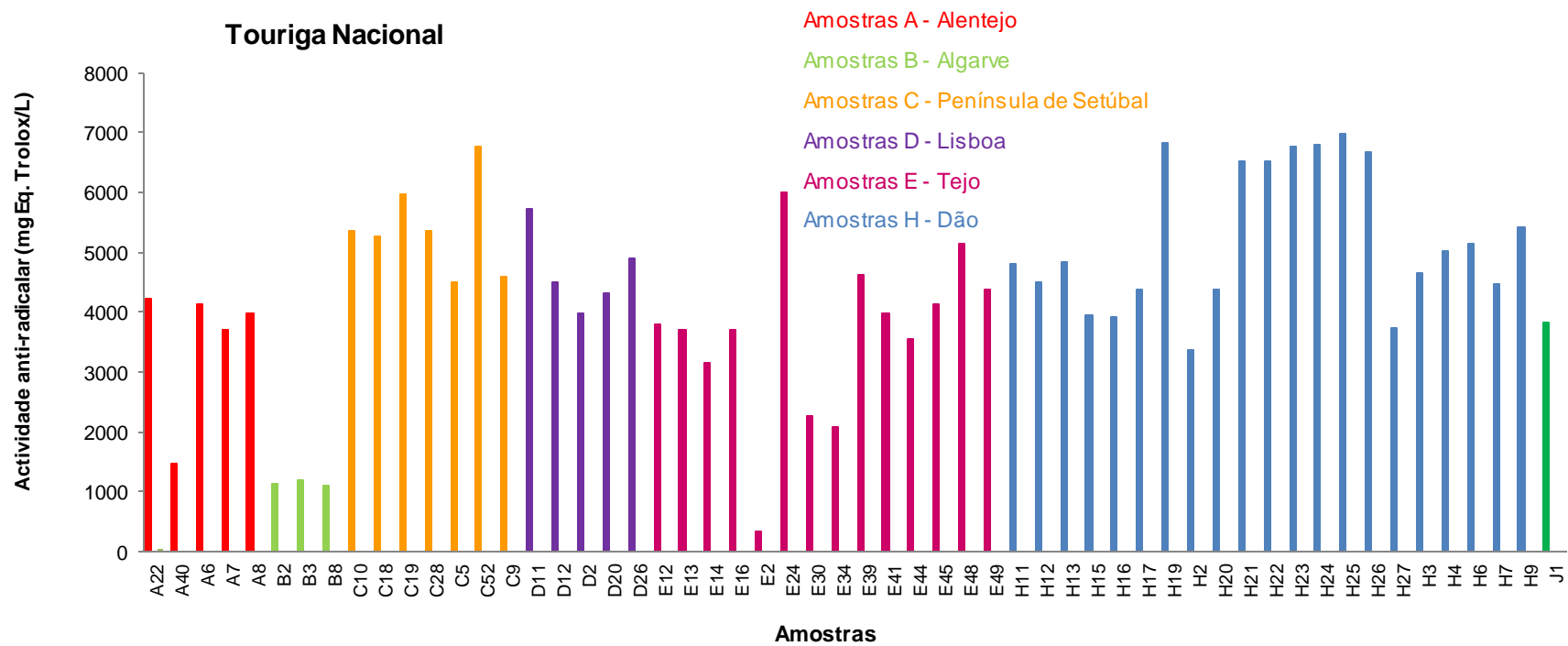


Figura 3.11: Actividade antioxidante de vinhos da casta Touriga Nacional, avaliada por teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).



### 3.6.3.1.11 Trincadeira

Os vinhos da casta Trincadeira foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=6), Península de Setúbal, (n=3) e Tejo, (n=1) (Tabela 3.17).

O teor de fenólicos totais dos vinhos da casta Trincadeira, apresentaram uma média de resultados de 2571,8 mg/L (EAG), e variaram numa gama de 1640,7 a 5366,7 mg/L (EAG), valores semelhantes aos obtidos para os vinhos Alicante Bouschet estudados neste trabalho.

A actividade antioxidante avaliada pelo poder de redução férrico resultou numa média de 51,0 mM (ESF), com valores máximos e mínimos se situaram em 80,3 e 34,9 mM (ESF), valores comparáveis com os obtidos por Tauchen e colaboradores para vinhos Merlot (Tauchen *et al.*, 2015).

A actividade antiradicalar dos vinhos Trincadeira, expressa em mg/L (ET), alcançou o valor médio de 3974,4 mg/L (ET), e oscilou entre valores máximos e mínimos de 5980,7 e 2671,6 mg/L (ET), numa gama semelhante à obtida para os vinhos Petit Verdot mas atingindo valores máximos superiores.

Os valores encontrados para os vinhos desta casta, medidos por estes três métodos, estão de acordo com os obtidos por autores que estudaram vinhos tintos de várias regiões e países e que são referenciados na Tabela 3.1.

A amostra C48 da Península de Setúbla destacou-se de todas as outras por apresentar os valores de actividade antioxidante estatisticamente superiores nas três medidas realizadas, especialmente no que diz respeito ao teor de compostos fenólicos totais (Figura 3.12).

Além desta amostra, destacou-se a amostra A25 da região do Alentejo quanto ao seu poder redutor e as amostras A25, C46, C47 e C48 quanto à actividade antiradicalar.

Verificamos também, pelo tratamento estatístico realizado, que dentro da mesma região os valores não são muito diferentes. A região do Tejo apresentou os valores mais baixos para esta casta, mas como se dispunha apenas uma amostra, esta poderá não ser uma tendência que se confirme para outros vinhos Trincadeira desta região..

Tabela 3.17: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Trincadeira, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=6	2223,0 <sup>a</sup>	17,2	47,2 <sup>a</sup>	21,6	3307,2 <sup>a</sup>	17,7
Península de Setúbal, n=3	3498,9 <sup>b</sup>	40,1	61,4 <sup>b</sup>	24,0	5580,0 <sup>b</sup>	5,7
Tejo, n=1	1883,3 <sup>a</sup>	1,5	42,3 <sup>ab</sup>	4,5	3160,7 <sup>a</sup>	3,6

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas (p<0,05), conforme o teste de Tukey

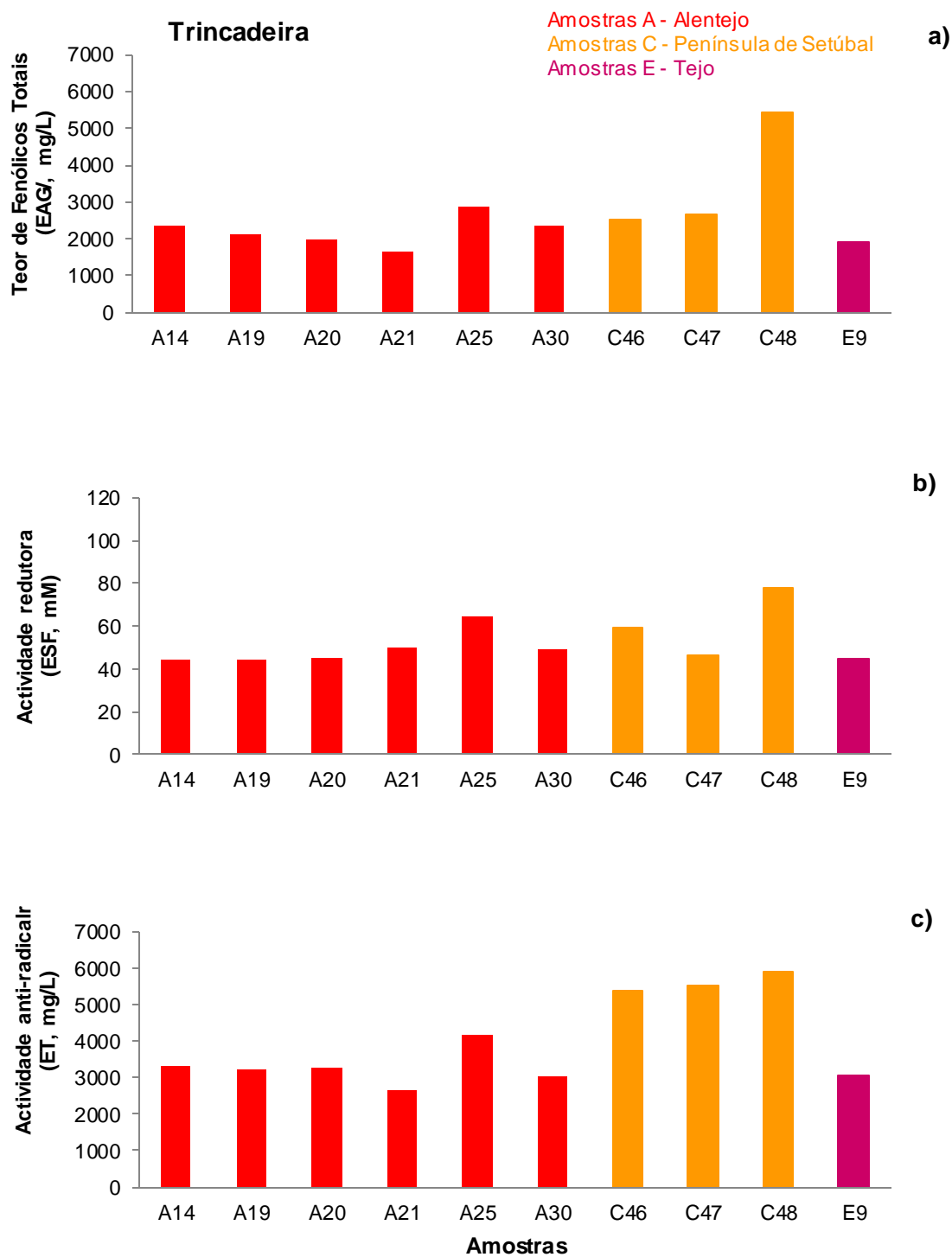


Figura 3.12: Actividade antioxidante de vinhos da casta Trincadeira, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.12 Vinhão

O Vinhão é uma casta de grande expansão na região dos vinhos Verdes, pela sua qualidade e também pelo facto de ser a única casta regional tintureira. Produz vinhos de cor intensa, vermelho-granada, de aroma vinoso, onde se evidenciam os frutos silvestres (amora e framboesa), sendo o sabor igualmente vinoso, encorpado e ligeiramente adstringente.

A amostragem para esta casta, é toda de uma única localização, a região dos Vinhos Verdes, de onde foram analisadas os 12 vinhos.

Os seus resultados individuais poderão ser consultados na Tabela 3.5, onde para estas 12 amostras se poderá verificar que os valores de fenólicos totais se situam entre 2000,0 mg/L e 3916,7 mg/L (EAG), actividade redutora férrica de 63,3 mM a 109,0 mM (ESF) e actividade antiradicalar de 2317,3 mg/L a 4462,7 mg/L (ET) (Figura 3.13).

Mais uma vez, podemos reiterar que estes valores estão de acordo com outros estudos efectuados por outros autores em vinhos tintos, portugueses e estrangeiros referenciados na Tabela 3.1.

Destacamos o valor de FRAP, por estar muito próximo do valor máximo encontrado nos vinhos tintos de todas as castas analisadas neste trabalho. Podemos, inclusive especificar que esta casta é a 3ª com um valor de FRAP elevado. No entanto, temos de considerar que esta característica ocorreu em apenas duas amostras (F14 e F15), pois todas as outras têm valores mais baixos e estatisticamente diferentes.

Na amostra F16, observou-se o valor mais alto de fenólicos totais e actividade antiradicalar, 3916,7 mg/L (EAG) e 4462,7 mg/L (ET), respectivamente, mas é de realçar que os valores mínimos 2000,0 mg/L (EAG) e 2317,3 mg/L (ET), obtidos nestes dois testes são superiores aos valores mínimos registados para a maior parte das restantes castas estudadas.

Esta casta destacou-se também pela homogeneidade de resultados de actividade antiradicalar relativamente ao DPPH, que oscilou entre 3812,5 mg/L a 4492,5 mg/L (ET), para todas as amostras desta casta, excepto os vinhos F7 e F12, que ainda assim apresentaram valores superiores a 2000 mg/L (ET) (Figura 14).

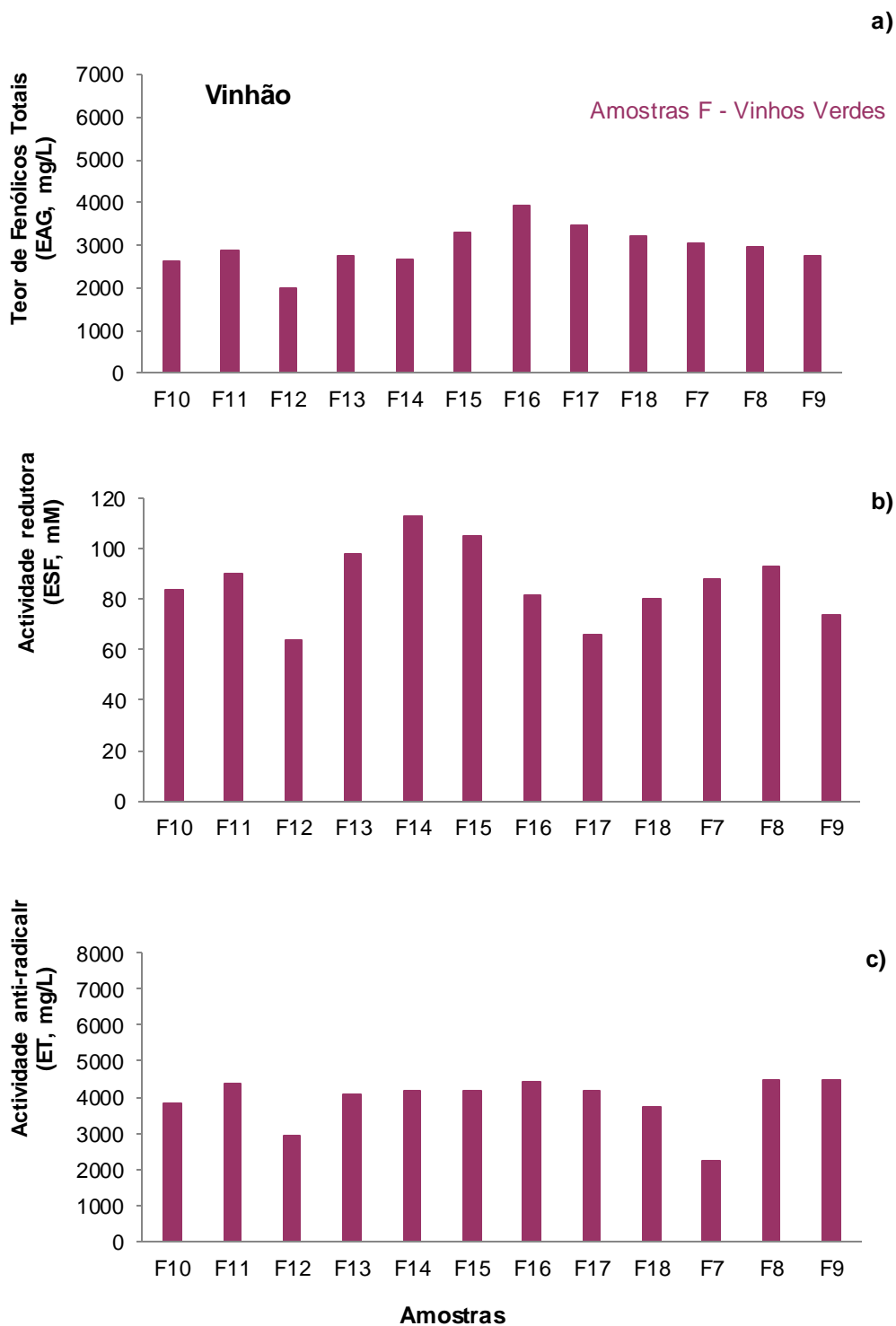


Figura 3.13: Actividade antioxidante de vinhos da casta Vinhão, avaliada por: a) reacção de Folin-Ciocalteu, b) teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.13 Antão Vaz

Só foi possível obter um vinho da casta Antão Vaz e trata-se de um vinho produzido na região do Alentejo.

Tabela 3.18: Valores das propriedades antioxidantes do vinho da casta Antão Vaz, produzida na região do Alentejo

Região	TFT (EAG, mg/L)	FRAP (ESF, mM)	DPPH (ET, mg/L)
Alentejo, n=1	163,3	4,5	102,7

Em comparação com a média geral dos vinhos brancos analisados, o vinho da casta Antão Vaz, situa-se abaixo da média, com excepção actividade de redução férrica (FRAP). Esta diz respeito a 225,8 mg/L (EAG), 6,5 mM (ESF), 309,9 mg/L (ET).

Consultando outros autores (Tabela 3.1), podemos referir que os valores desta casta são comparáveis ou inferiores aos encontrados para outros vinhos brancos (Roussis *et al.*, 2005; Woraratphoka *et al.*, 2007).

### 3.6.3.14 Arinto

Os vinhos da casta Arinto foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=2), Lisboa, (n=3), Península de Setúbal, (n=1), Tejo, (n=5) e Vinhos Verdes, (n=6), num total de 17 vinhos (Tabela 3.19).

A Figura 3.14, ilustra os valores individuais de actividade antioxidante destes vinhos organizados por regiões.

Em relação à média geral dos vinhos brancos analisados, podemos referir que os vinhos da casta Arinto estão dentro da média. Os valores médios para esta casta em relação ao teor de fenólicos totais, foram de 227,6 mg/L (EAG), com um máximo de 340,0 e um mínimo de 153,1 mg/L (EAG). Os valores médios de FRAP foram de 7,5 mM (ESF), variando numa gama de 4,1 a 10,4 mM (ESF). A média dos valores da actividade antiradicalar foi de 301,4 mg/L (ET), com um valor máximo é de 637,2 e um valor mínimo de 130,5 mg/L (ET).

Os valores obtidos para os vinhos desta casta estão em conformidade com determinações análogas efectuadas por outros autores referenciados na Tabela 3.1.

Paixão e colaboradores determinaram valores de fenólicos totais na gama de 284-424 mg/L (EAG) em vinhos brancos portugueses (Paixão *et al.*, 2007). Por sua vez, em vinhos brancos europeus o teor de fenólicos variou entre 70 a 1738 mg/L (EAG), (Landrault *et al.*, 2001; Pérez-Margarino e Gonzales San-Jose, 2001; Sanchez-Moreno *et al.*, 2002; Minussi *et al.*, 2003; Fernández-Pachón *et al.*, 2004; Roussis *et al.*, 2005; Mitic *et al.*, 2009; Vreck *et al.*, 2011; Tauchen *et al.*, 2015), enquanto em vinhos brancos de outros continentes a variação foi de 189-845,7 mg/L (EAG), (Woraratphoka *et al.*, 2007; Li *et al.*,

2009; Arcari *et al.*, 2013; Roussis *et al.*, 2005), encontraram valores de FRAP, definidos entre 1,9 mM e 6,14 mM (ESF). Os mesmos autores definiram valores de DPPH de 82-835 mg/L (ET).

A casta que se destacou pelo seu forte poder antioxidante foi a amostra F4. Na análise dos fenólicos totais e actividade antiradicalar, esta amostra é estatisticamente diferente dos outros vinhos Arinto. No caso da actividade redutora férrica, a F4 pertence ao grupo onde também estão inseridas as amostras F2 e F3.

Os vinhos Arinto produzidos nas diferentes regiões, apresentadas na Tabela 3.19, não apresentam muita diferença no que se refere às propriedades antioxidantes.

Quanto ao teor de fenólicos totais, não existem diferenças significativas, enquanto no que diz respeito à actividade de redução férrica a região da Península de Setúbal e a região dos Vinhos Verdes são estatisticamente superiores às restantes. Quanto à actividade antiradicalar a região do Alentejo apresentou um valor médio significativamente inferior aos valores médios de todas as outras.

Tabela 3.19: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Arinto, agrupados por região de produção.

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=2	225,7 <sup>a</sup>	29,8	5,6 <sup>a</sup>	29,6	153,4 <sup>a</sup>	16,8
Lisboa, n=3	187,9 <sup>a</sup>	20,2	5,9 <sup>a</sup>	18,2	317,6 <sup>b</sup>	26,5
Península de Setúbal, n=1	247,1 <sup>a</sup>	2,6	8,5 <sup>b</sup>	2,6	386,4 <sup>b</sup>	1,8
Tejo, n=5	222,1 <sup>a</sup>	15,0	6,4 <sup>a</sup>	16,6	308,7 <sup>b</sup>	10,0
Vinhos Verdes, n=6	249,4 <sup>a</sup>	17,2	9,8 <sup>b</sup>	5,5	322,3 <sup>b</sup>	45,0

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey

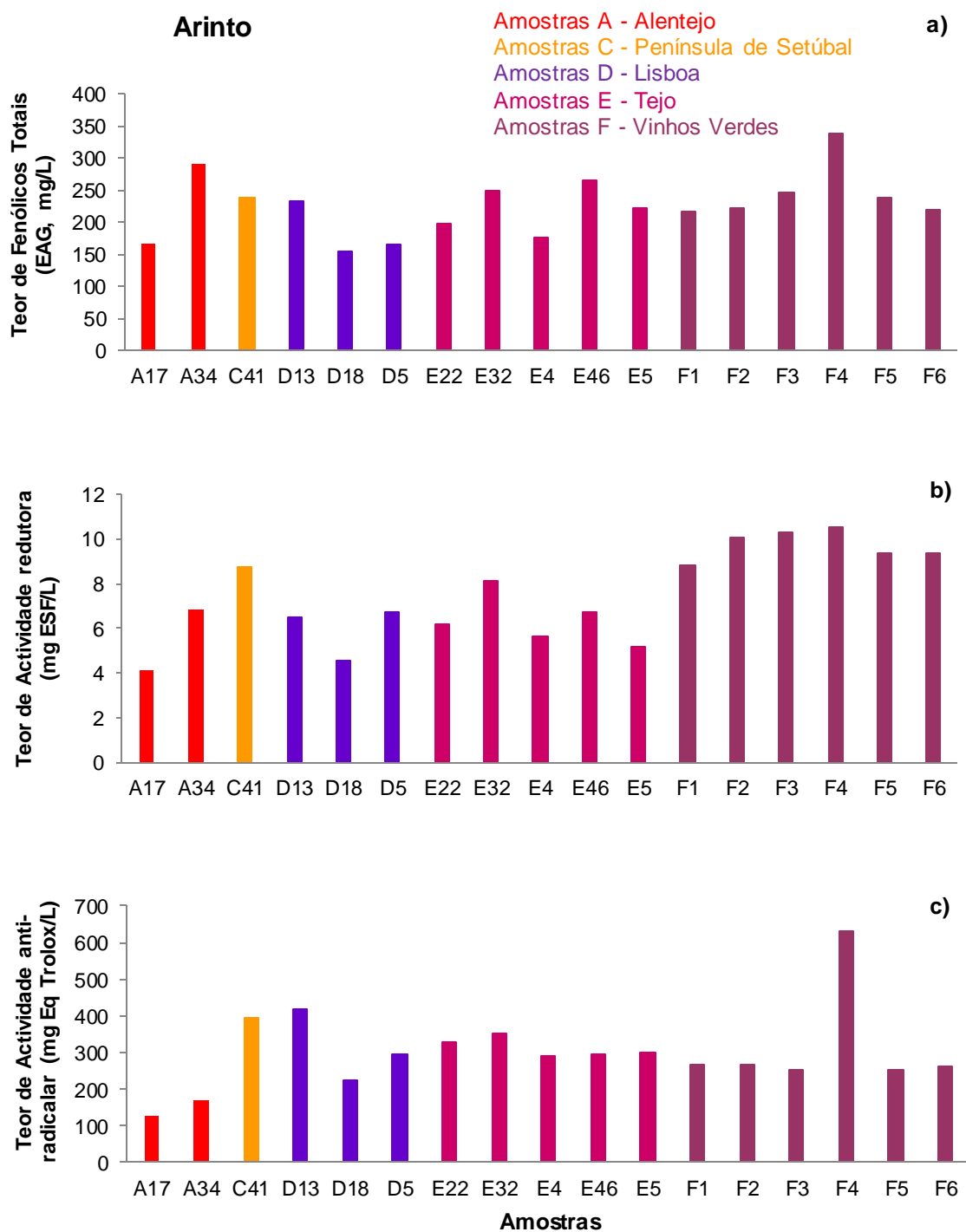


Figura 3.14: Actividade antioxidante de vinhos da casta Arinto, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.15 Chardonnay

Os vinhos da casta Chardonnay, foram produzidos nas regiões de Lisboa, (n=2) e Península de Setúbal, (n=1), num total de 3 vinhos (Tabela 3.20).

A média do teor de fenólicos totais destes vinhos foi de 211,1 mg/L (EAG) um valor comparável com a média geral dos vinhos brancos que foi de 225,8 mg/L (EAG).

A actividade antioxidante dos vinhos Chardonnay avaliada pelo poder de redução férrica foi de 6,9 mM (ESF) um valor ligeiramente superior à média geral dos vinhos brancos analisados (6,5 mM, ESF) (Figura 3.15).

Quanto à actividade antiradicalar, os vinhos da casta Chardonnay apresentaram valores comparáveis à média total para vinhos brancos (309,9 mg/L, ET).

A amostra que se destaca nestas medidas é a C6, da região da Península de Setúbal, cujos valores são superiores e estatisticamente diferentes das duas outras amostras analisadas para esta casta.

Os valores estão concordantes com a literatura para vinhos brancos (Tabela 3.1), e em particular Li e colaboradores encontrou valores comparáveis aos deste estudo, em vinhos da casta Chardonnay (Li *et al.*, 2009).

A região da Península de Setúbal, foi a região onde foram encontrados valores superiores para estas medidas de actividade antioxidante, comparando com a região de Lisboa, no entanto tratou-se de uma amostragem muito limitada para ser representativa.

**Tabela 3.20:** Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Chardonnay, agrupados por região de produção

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Península de Setúbal, n=1	246,0 <sup>b</sup>	3,3	8,2 <sup>b</sup>	6,8	405,2 <sup>b</sup>	0,0
Lisboa, n=2	193,7 <sup>a</sup>	2,2	6,3 <sup>a</sup>	1,2	275,5 <sup>a</sup>	2,3

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey



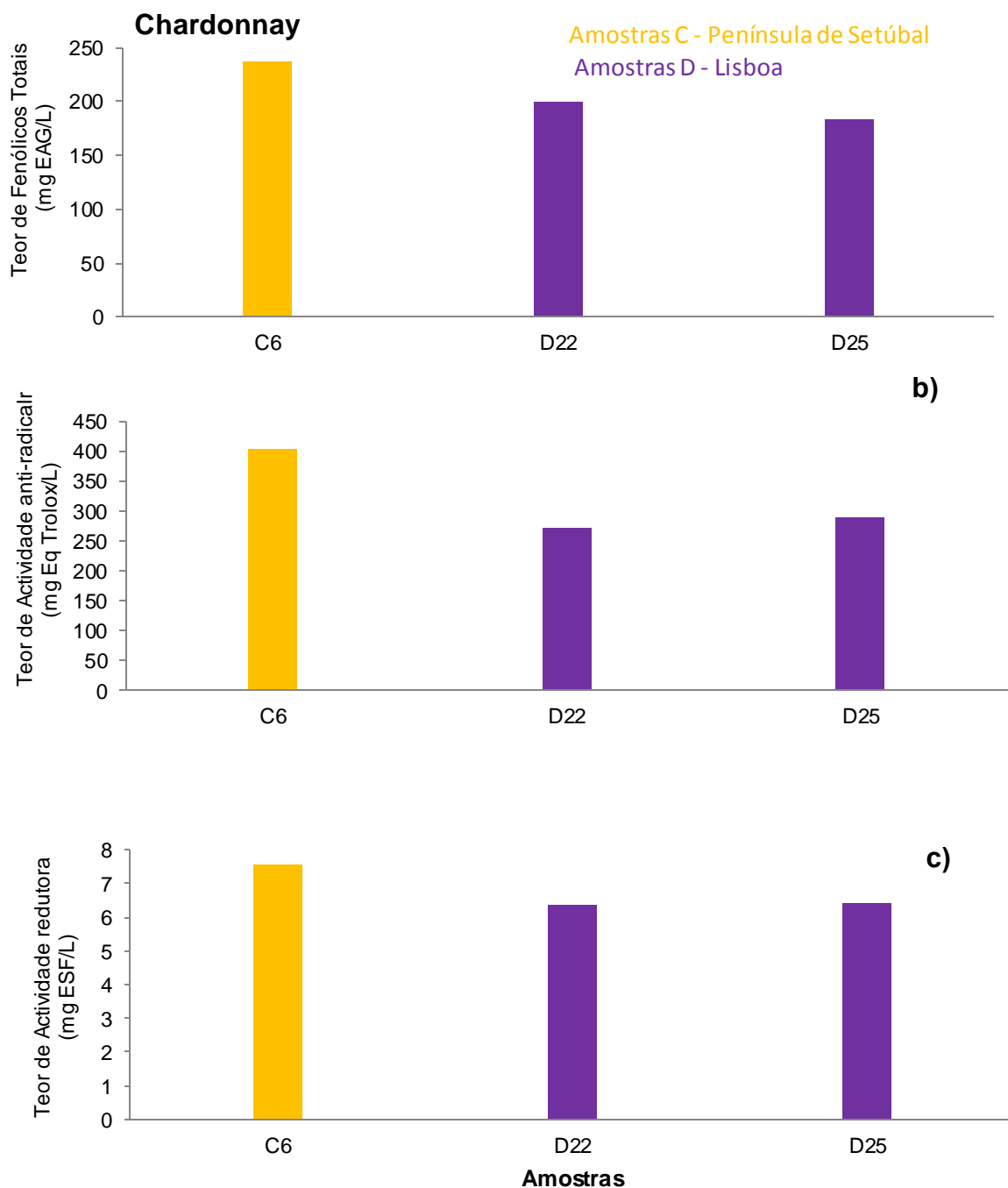


Figura 3.15: Actividade antioxidante de vinhos da casta Chardonnay, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.16 Fernão Pires

Os vinhos da casta Fernão Pires, foram produzidos nas regiões de Alentejo, (n=1), Lisboa, (n=1), e Tejo (n=5), num total de 7 vinhos (Tabela 3.21).

Na Figura 3.16 apresentam-se os valores individuais desta casta nas diferentes regiões de produção.

Os valores médios de teor de compostos fenólicos (Folin-Ciocalteu), poder redutor (FRAP) e actividade antiradicalar (DPPH), dos vinhos da casta Fernão Pires foram respectivamente 228,5 mg/L (EAG), 6,9 mM (ESF), 316,0 mg/L (ET), valores muito próximos dos valores médios destas propriedades obtidos para a totalidade dos vinhos brancos analisados, e que foi de 225,8 mg/L (EAG), 6,5 mM (ESF), e 309,9 mg/L (ET).

As amostras E33 e E47 (da região Tejo) destacaram-se quanto ao teor de fenólicos, poder redutor e actividade antiradicalar no entanto nesta última propriedade a amostra com um valor mais elevado foi a amostra D14 (Lisboa) que apresentou um valor estatisticamente superior às restantes.

Tabela 3.21: Médias das propriedades antioxidantes dos vinhos da casta Fernão Pires, agrupados por região de produção

Regiões	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alentejo, n=1	210,0 <sup>a</sup>	1,5	6,8 <sup>a</sup>	1,5	170,3 <sup>a</sup>	1,5
Lisboa, n=1	232,1 <sup>a</sup>	2,5	7,3 <sup>a</sup>	1,6	467,6 <sup>b</sup>	1,8
Tejo, n=5	231,5 <sup>a</sup>	22,6	6,8 <sup>a</sup>	15,4	314,9 <sup>ab</sup>	31,4

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), conforme o teste de Tukey

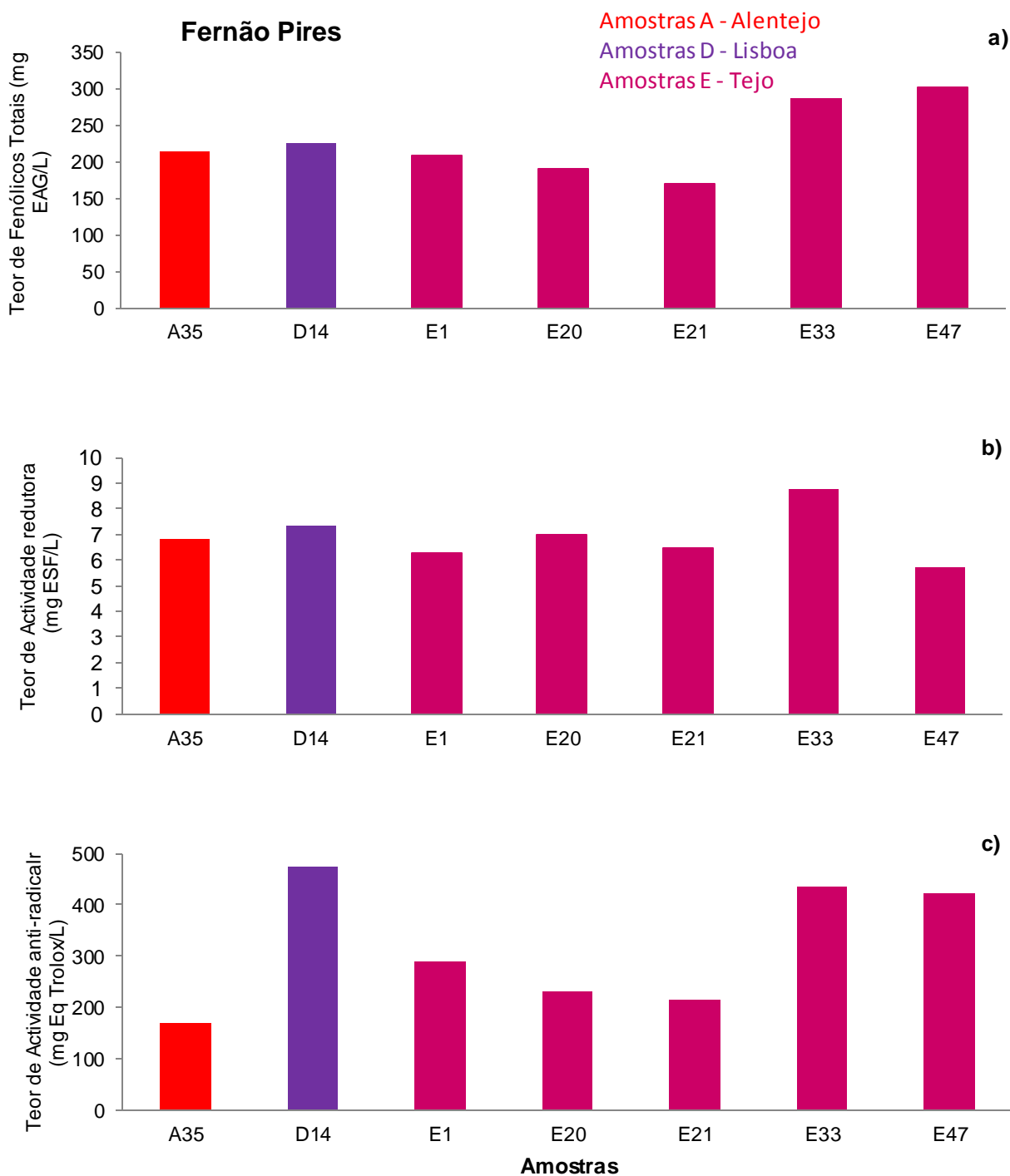


Figura 3.16: Actividade antioxidante de vinhos da casta Fernão Pires, avaliada por: a) Reacção de Folin-Ciocalteu, b) Teste de actividade anti-radicalar (DPPH), c) Teste de actividade antioxidante de redução férrica (FRAP).

### 3.6.3.17 Malvasia Fina

A casta Malvasia Fina está representada por uma única amostra da região do Dão (vinho H8) pelo que os valores de actividade antioxidante determinados têm um significado estritamente individual.

O vinho da casta Malvasia Fina apresentou valores de fenólicos totais, poder redutor e actividade antiradicalar mais baixos que as médias gerais destas propriedades para todos os vinhos brancos analisados e que foram respectivamente de 225,8 mg/L (EAG), 6,5 mM (ESF), e 309,9 mg/L (ET).

Tabela 3.22: Valores das propriedades antioxidantes do vinho da casta Malvasia Fina, produzida na região do Dão.

Região	TFT (EAG, mg/L)	FRAP (ESF, mM)	DPPH (ET, mg/L)
Dão, n=1	191,7	6,5	271,5

### 3.6.3.18 Verdelho

A amostra da casta Verdelho da região do Dão (vinho A15) apresentou um teor de compostos fenólicos totais e actividade antiradicalar superiores às correspondentes médias para vinhos brancos, mas o seu poder de redução férrica foi baixo, cerca de um terço do valor médio para os vinhos brancos analisados.

Tabela 3.23: Valores das propriedades antioxidantes do vinho da casta Verdelho, produzido na região do Alentejo.

Região	TFT (EAG, mg/L)	FRAP (ESF, mM)	DPPH (ET, mg/L)
Alentejo, n=1	294,1	2,0	331,1

### 3.6.3.2 Propriedades antioxidantes – comparações de castas

Na Tabela 3.24 apresentam-se os valores médios destas propriedades funcionais (TFT, FRAP e DPPH), bem como o coeficiente de variação de cada propriedade no conjunto de vinhos monovarietais de cada casta estudada.

Tabela 3.24: Médias de TFT, FRAP e DPPH para o conjunto de vinhos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação de amostra.

Castas	TFT (Eq. Ác. gálico, mg/L)		FRAP (Eq. FeSO <sub>4</sub> , mM)		DPPH (Eq. Trolox, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alfrocheiro, n=3	2535,6 <sup>bc</sup>	21,4	53,7 <sup>bc</sup>	17,17	4958,0 <sup>e</sup>	11,7
Alicante Bouschet , n=18	3404,6 <sup>c</sup>	22,8	84,4 <sup>de</sup>	26,03	4918,6 <sup>e</sup>	36,9
Aragonez/Tinta Roriz, n=20	2515,6 <sup>bc</sup>	21,0	60,3 <sup>cd</sup>	25,01	4477,8 <sup>cde</sup>	34,5
Aragonez/Tinta Roriz-rosé, n=1	1066,7 <sup>a</sup>	5,3	52,4 <sup>bc</sup>	2,02	2295,3 <sup>abc</sup>	3,2
Cabernet sauvignon, n=19	2970,5 <sup>bc</sup>	35,6	70,4 <sup>cde</sup>	44,48	4549,3 <sup>de</sup>	29,1
Castelão, n=19	3136,2 <sup>bc</sup>	35,0	63,6 <sup>cde</sup>	31,30	4748,7 <sup>e</sup>	22,2
Castelão-rosé, n=3	459,1 <sup>a</sup>	20,1	12,9 <sup>a</sup>	10,82	2377,6 <sup>bcd</sup>	7,6
Merlot, n=3	3093,9 <sup>bc</sup>	11,5	70,6 <sup>cde</sup>	23,37	5804,2 <sup>e</sup>	6,0
Petit verdot, n=8	3366,7 <sup>bc</sup>	21,6	78,8 <sup>de</sup>	17,48	4625,1 <sup>e</sup>	53,3
Syrah, n=25	2684,7 <sup>bc</sup>	27,3	59,5 <sup>bcd</sup>	24,41	4144,1 <sup>cde</sup>	32,2
Tinta miúda, n=1	2385,0 <sup>b</sup>	0,8	87,0 <sup>e</sup>	0,00	5088,0 <sup>e</sup>	0,7
Touriga nacional, n=53	2646,9 <sup>bc</sup>	25,2	65,2 <sup>cde</sup>	22,73	4570,5 <sup>de</sup>	31,2
Touriga nacional-rosé, n=3	744,6 <sup>a</sup>	23,7	35,2 <sup>ab</sup>	14,94	2224,8 <sup>abc</sup>	66,3
Trincadeira, n=10	2571,8 <sup>bc</sup>	39,3	51,0 <sup>bc</sup>	25,72	3974,4 <sup>cde</sup>	29,5
Vinhão, n=12	2930,7 <sup>bc</sup>	15,0	85,6 <sup>e</sup>	16,37	3951,9 <sup>cde</sup>	15,5
Antão vaz, n=1	163,3 <sup>a</sup>	0,36	4,5 <sup>ab</sup>	2,01	102,7 <sup>a</sup>	6,28
Arinto, n=17	227,6 <sup>ab</sup>	20,18	7,5 <sup>c</sup>	27,02	301,4 <sup>b</sup>	36,20
Chardonnay, n=3	211,1 <sup>a</sup>	12,85	6,9 <sup>bc</sup>	14,14	318,8 <sup>b</sup>	20,55
Fernão pires, n=7	228,5 <sup>ab</sup>	19,45	6,9 <sup>bc</sup>	12,91	316,0 <sup>b</sup>	36,77
Malvasia fina, n=1	191,7 <sup>a</sup>	1,62	6,5 <sup>bc</sup>	1,07	271,5 <sup>ab</sup>	1,77
Verdelho, n=1	294,1 <sup>b</sup>	0,64	2,0 <sup>a</sup>	1,05	331,1 <sup>b</sup>	0,41

Nota: Médias designadas com letras diferentes na mesma coluna, apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ); a análise foi efectuada separadamente para os vinhos brancos.

Os resultados apresentados na Tabela 3.24 evidenciam valores de fenólicos totais muito diversos entre os vinhos tintos, os vinhos brancos e rosés, o que seria de esperar como resultado dos diferentes modos de produção destes tipos de vinho, que envolvem diferentes tempos de contacto entre as

películas e o mosto e que portanto afectam a capacidade de extração de compostos fenólicos e a sua concentração final no vinho.

Dentro de cada categoria de tipo de vinho (tintos, brancos e rosés), os valores de fenólicos totais obtidos foram bastante mais homogéneos, apresentando no entanto coeficientes de variação de amostra entre 15% a 39,6% para castas tintas com mais de 10 amostras e entre 19,5% a 20,2% para castas brancas com mais do que 5 amostras, o que evidencia a influência das condições edafoclimáticas e das técnicas de vinificação no teor de fenólicos totais dos vinhos.

Na Figura 3.17, representam-se as médias dos teores de compostos fenólicos totais para cada casta estudada e pode observar-se que existem apenas três grupos homogéneos para vinhos tintos e rosés e dois grupos homogéneos para vinhos brancos, o que indica que as características do processo de produção podem ter um efeito na concentração de compostos fenólicos do vinho, equivalente ou mesmo superior ao efeito da casta seleccionada.

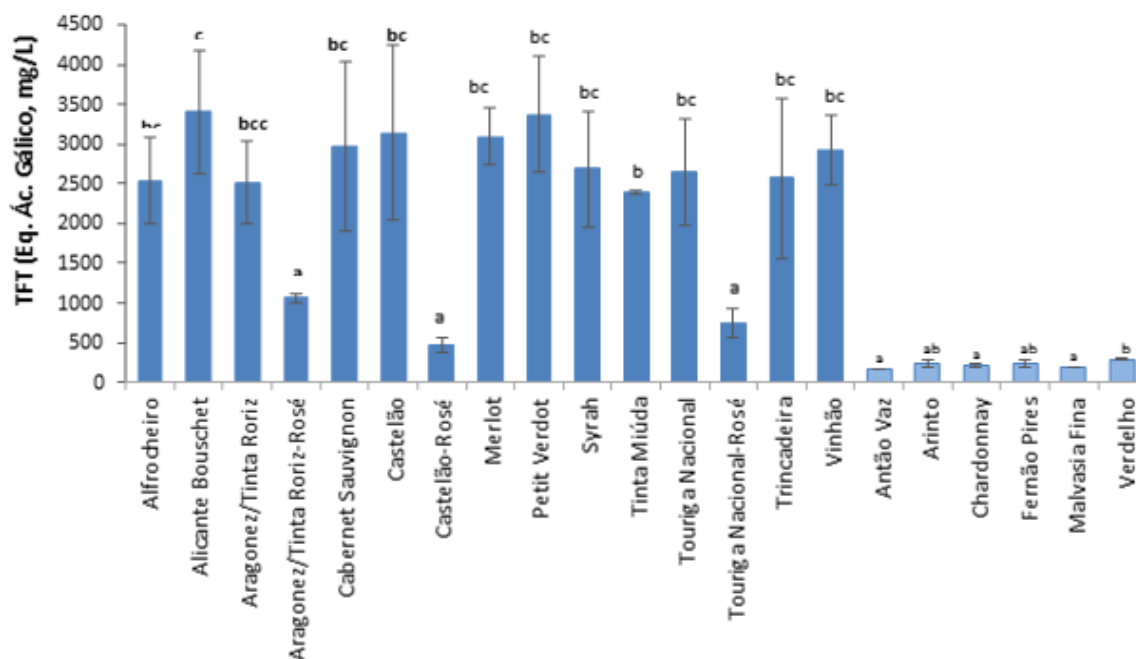


Figura 3.17: Teores médios de compostos fenólicos totais avaliados pelo método de Folin-Ciocalteu para os vinhos tintos, brancos e rosés incluídos neste trabalho.

Os valores médios de compostos fenólicos totais para vinhos brancos variaram na gama de 163,3 mg/L a 294,1 mg/L respectivamente para as castas Antão Vaz e Verdelho, valores bastante inferiores aos restantes vinhos, o que era expectável dadas as condições específicas de produção dos vinhos brancos.

Os vinhos rosés apresentaram teores médios de compostos fenólicos na gama de 459,1 mg/L (Castelão) a 1066,7 mg/L (Aragonez-Tinta Roriz), valores ainda consideravelmente inferiores aos

registados para os vinhos tintos o que indica que o tempo de contacto com as massas é um factor que afecta de forma relevante a transferência destes compostos para o mosto.

No caso dos vinhos tintos, o grupo mais representado neste trabalho observaram-se teores médios de compostos fenólicos totais na gama de 2385,0 mg/L (Tinta Miúda) a 3404,6 mg/L (Alicante Bouschet). As castas francesas revelaram-se ricas neste tipo de compostos, com teores que ultrapassaram os 3000 mg/L, no caso das castas Alicante Bouschet, Petit Verdot e Merlot, enquanto de entre as castas portuguesas apenas a casta Castelão ultrapassou este valor.

Algumas castas tintas apresentaram uma variabilidade ( $CV_a$ ) da média dos TFT que foi inferior às restantes castas. Foi o caso da Merlot (11,5%) ou da Tinta Miúda (0,8%) e poderá ser uma consequência do baixo número de amostras destas castas, não se atingindo uma representatividade adequada das suas propriedades. Também a casta Vinhão, apesar de estar representada por 10 amostras, apresentou um  $CV_a$  inferior aos valores apresentados por outras castas tintas. Neste caso, o  $CV_a$  reflete apenas a influência das condições de vinificação, não incluindo flutuação devidas às diferenças entre regiões de produção pois todas as amostras desta casta são da mesma região (Vinhos Verdes).

Nas Figuras 3.18 e 3.19 representam-se as médias das actividades redutoras férricas e anti-radicalares apresentadas na Tabela 3.24, para as diferentes castas estudadas.

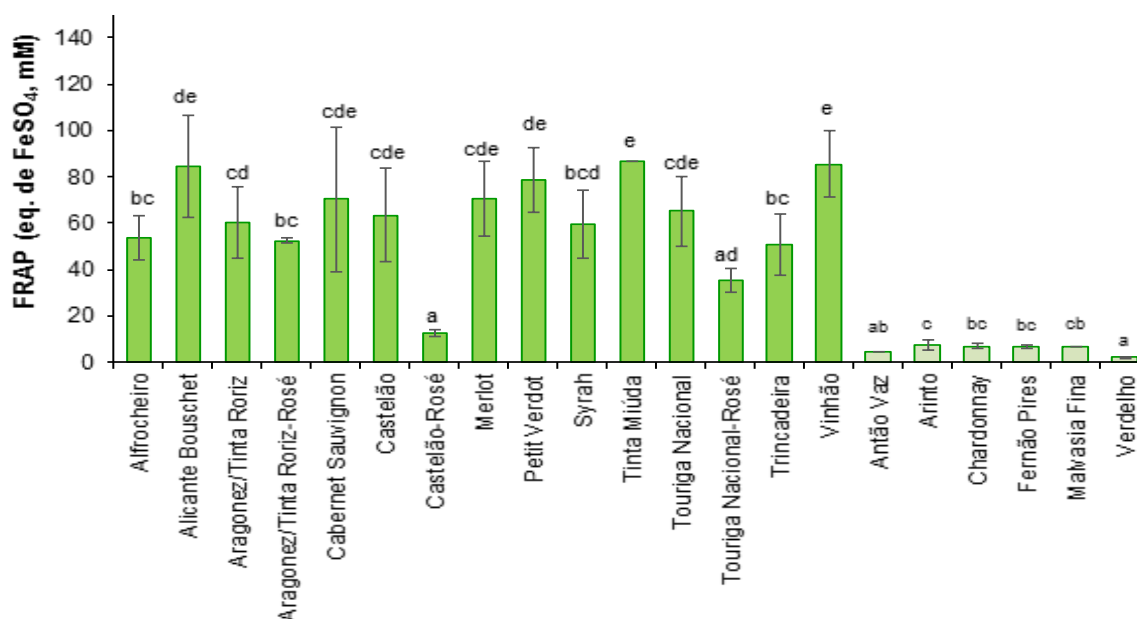


Figura 3.18: Valores médios da actividade redutora férrica pelo método de FRAP para as castas tintas, brancas e rosés incluídos neste trabalho.

Quanto à actividade redutora, destacaram-se as castas Tinta Miúda (87 mM) e Vinhão (85,6 mM) que apresentaram os valores médios mais elevados desta propriedade. Estas duas castas apresentaram também, na caracterização cromática os valores médios mais elevados de % de vermelho o que

poderá indicar que os fenólicos reponsáveis pela cor vermelha (como as antocianinas) apresentam uma capacidade redutora férrica superior à de outros compostos antioxidantes do vinho.

As castas francesas também apresentaram valores elevados de poder redutor, destacando-se as castas Alicante Bouschet e Petit Verdot que apresentaram valores médios superiores a 75 mM.

Tal como observado para o teor de fenólicos totais também as actividades redutoras férricas das castas brancas são significativamente inferiores às das castas tintas mas esta diferença não é tão acentuada entre vinhos rosés e vinhos tintos, o que indica os vários compostos fenólicos existentes nos vinhos não apresentam respostas equivalentes nestes dois testes.

Esta hipótese pode também justificar uma maior proximidade nos valores de FRAP entre vinhos rosés e vinhos tintos pois a concentração de antocianinas nos vinhos rosés depende bastante das condições específicas de vinificação de cada vinho. A vinificação dos rosés é muito particular e depende em grande medida do enólogo definir se pretende um maior ou menor contacto das películas com o mosto, o que se vai traduzir em diferentes características dos vinhos, nomeadamente no seu teor em antocianinas. Estas diferenças influenciam as propriedades finais dos vinhos rosés podendo aproximar-se quer dos vinhos brancos quer dos vinhos tintos. Por exemplo, no que diz respeito ao poder redutor (FRAP) os vinhos rosés da casta Tinta Roriz apresentam um valor médio de FRAP (52,4 mM) comparável com alguns vinhos tintos, enquanto os vinhos rosés Castelão apresentam valores semelhantes aos vinhos brancos analisados (12,9 mM).

No entanto, quando se compararam os valores de FRAP de vinhos tintos e vinhos rosés da mesma casta, obtiveram-se sempre valores diferentes e no caso das castas Castelão e Touriga Nacional com diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

A actividade antiradicalar avaliada pelo teste de DPPH variou entre 3951,9 mg/L, ET (Vinhão) e 5804,2 mg/L, ET (Merlot) tendo-se também registado valores elevados ( $> 4500$  mg/L, ET) tanto para castas francesas como a Alicante Bouschet, Cabernet Sauvignon ou Petit Verdot como para castas portuguesas como a Touriga Nacional, Castelão ou Alfocheiro.

Os resultados médios da actividade antiradicalar das castas apresentaram coeficientes de variação entre amostras ( $CV_a$ ), na gama 6,0% e 53,3% para os vinhos tintos, valores ligeiramente mais elevados do que os registados nos dois testes anteriores (TFT e FRAP) para as mesmas castas. Nesta situação de elevado coeficiente de variação relativo não se verificaram diferenças significativas entre as médias pois as diferenças de actividade antiradicalar dentro de cada grupo foram comparáveis às diferenças entre grupos.



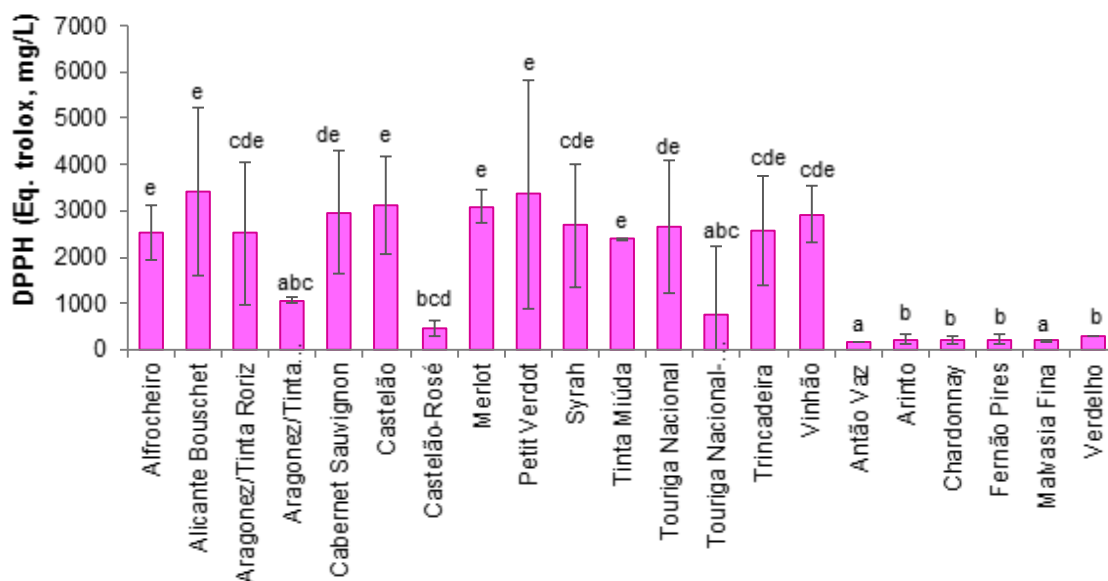


Figura 3 19: Valores médios de compostos fenólicos totais avaliados pelo método de DPPH para os vinhos tintos, brancos e rosés incluídos neste trabalho.

As concentrações dos componentes do vinho com maior actividade antiradicalar e que são portanto especificamente avaliados no teste do DPPH podem alterar-se rapidamente durante o período de conservação e envelhecimento do vinho na medida em que as reações com radicais se caracterizam por cinéticas bastante rápidas e o vinho contém e está exposto a diversos tipos de radicais.

Por outro lado, poderá haver uma maior influência dos factores de produção nas concentrações finais das espécies químicas com actividade antiradicalar do que para as espécies com actividade redutora ou para os fenólicos totais, justificando assim a maior variabilidade dos valores obtidos no teste de DPPH.

No caso dos vinhos rosés e apesar do número de amostras ser limitado, observaram-se diferenças muito acentuadas no CV<sub>a</sub>, que oscilou entre 7,6% e 66,3%. Para os vinhos brancos, o CV<sub>a</sub> oscilou entre 20,55% e 36,77%.

Foi possível notar, de uma forma geral que no conjunto das castas francesas se destacam as castas Alicante Bouschet e Petit Verdot que obtiveram valores elevados em todas as avaliações da actividade antioxidante, enquanto no conjunto das castas portuguesas se destacaram as castas Vinhão, Tinta Miúda, e Castelão que também apresentaram boas actividades em todas as metodologias testadas.

No entanto observou-se que nem sempre as castas com médias mais elevadas num dos testes obtiveram valores igualmente elevados nos restantes. Um exemplo disso é a casta Tinta Miúda que demonstrou ter uma boa capacidade antioxidante nos métodos de FRAP e DPPH e apresentou valores medianos de compostos fenólicos totais (TFT). Este comportamento também se verificou para outros vinhos e outras castas e é uma evidência da complementaridade entre estes testes, na medida em que

avaliam a presença de propriedades diferentes, relacionadas com componentes distintos da matriz estudada (Melo *et al.*, 2006).

### 3.6.3.3 Propriedades antioxidantes – comparações de regiões

O objecto desta análise consiste em avaliar qual o vinho monocasta, produzido em cada região, que apresenta resultados mais significativos de actividade antioxidante e teores de compostos fenólicos totais.

#### 3.6.3.3.1 Algarve

Na região do Algarve produziram-se 11 vinhos monovarietais das castas identificadas na Tabela 3.25.

O vinho Cabernet Sauvignon distinguiu-se por apresentar os valores mais elevados das três propriedades estudadas sendo estatisticamente superior aos vinhos das restantes castas, excepto Alicante Bouschet e Petit Verdot, que também apresentaram valores elevados nos três testes de actividade antioxidante.

**Tabela 3.25:** Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região do Algarve.

Castas	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Touriga Nacional, n=3	1993,3 <sup>a</sup>	9,4	56,4 <sup>a</sup>	4,2	1127,8 <sup>a</sup>	4,2
Aragonês/Tinta Roriz, n=1	2491,7 <sup>bc</sup>	2,3	65,2 <sup>ab</sup>	7,5	1303,3 <sup>ab</sup>	7,5
Alicante Bouschet, n=2	2762,5 <sup>cd</sup>	12,8	73,6 <sup>bc</sup>	13,8	1471,7 <sup>ab</sup>	13,8
Cabernet Sauvignon, n=1	3090,0 <sup>d</sup>	0,6	83,0 <sup>c</sup>	0,6	1660,0 <sup>c</sup>	0,6
Syrah, n=2	2146,7 <sup>ab</sup>	9,9	60,9 <sup>a</sup>	8,6	1218,3 <sup>a</sup>	8,6
Petit Verdot, n=2	2881,7 <sup>cd</sup>	6,2	76,2 <sup>bc</sup>	9,6	1523,3 <sup>bc</sup>	9,6

Nota: Médias designadas com letras diferentes, na mesma coluna, apresentam diferenças significativas (p<0,05).

#### 3.6.3.3.2 Alentejo

Na Região do Alentejo foram produzidos 42 vinhos monovarietais analisados neste trabalho, e que compreenderam 37 vinhos tintos e 5 vinhos brancos (Tabela 3.26).

No que diz respeito ao teor de fenólicos totais dos vinhos tintos do Alentejo, destacou-se a casta Petit Verdot superior estatisticamente a todos os outros vinhos monocasta, seguindo-se as castas Castelão, Alicante Bouschet e Cabernet Sauvignon, com valores também elevados.

Relativamente ao poder reductor FRAP, a casta Petit Verdot foi também a que apresentou o valor mais elevado, seguindo-se a casta portuguesa Castelão e a casta Alicante Bouschet com valores elevados desta propriedade.

As amostras das castas Petit Verdot, Alicante Bouschet e Cabernet Sauvignon apresentaram os valores mais elevados de actividade antiradicalar, DPPH, entre os vinhos desta região confirmando o destaque das castas francesas e em particular da casta Petit Verdot.

Em relação aos vinhos brancos nesta região, e apesar de ser uma amostra pouco representativa, observaram-se valores superiores para o teor de fenólicos totais e actividade antiradicalar dos vinhos da casta Verdelho, quando comparados com os restantes vinhos mas tal não aconteceu no caso do poder reductor que foi mais elevado para os vinhos das castas Arinto e Fernão Pires, embora sem diferenças estatísticas para a casta Antão Vaz.

Tabela 3.26: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região do Alentejo.

Castas	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Touriga Nacional, n=5	2738,4 <sup>ab</sup>	6,2	56,1 <sup>ab</sup>	20,7	3333,9 <sup>ab</sup>	31,9
Aragonês/Tinta roriz, n=7	2518,3 <sup>ab</sup>	21,4	52,3 <sup>ab</sup>	29,9	3360,0 <sup>ab</sup>	41,1
Castelão, n=1	3123,3 <sup>bc</sup>	1,9	85,3 <sup>cd</sup>	3,9	1706,7 <sup>a</sup>	3,9
Alicante Bouschet, n=5	3126,2 <sup>bc</sup>	21,3	70,7 <sup>bcd</sup>	29,9	3800,4 <sup>b</sup>	37,2
Cabernet Sauvignon, n=4	3217,8 <sup>bc</sup>	19,1	66,7 <sup>ab</sup>	26,3	4227,0 <sup>b</sup>	42,7
Syrah, n=6	2495,2 <sup>ab</sup>	18,3	52,3 <sup>ab</sup>	30,4	3309,8 <sup>ab</sup>	27,7
Petit Verdot, n=3	3680,0 <sup>c</sup>	22,3	91,2 <sup>d</sup>	12,5	4903,6 <sup>b</sup>	51,8
Trincadeira, n=6	2223,0 <sup>a</sup>	17,2	47,2 <sup>a</sup>	21,6	3307,2 <sup>ab</sup>	17,7
Arinto, n=2	225,7 <sup>ab</sup>	29,8	5,6 <sup>b</sup>	29,6	153,4 <sup>ab</sup>	16,8
Fernão Pires, n=1	210,0 <sup>ab</sup>	1,5	6,8 <sup>b</sup>	1,5	170,3 <sup>ab</sup>	1,5
Antão Vaz, n=1	163,3 <sup>a</sup>	0,4	4,5 <sup>ab</sup>	2,0	102,7 <sup>a</sup>	6,3
Verdelho, n=1	294,1 <sup>b</sup>	0,6	2,0 <sup>a</sup>	1,0	331,1 <sup>b</sup>	0,4

Nota: Médias designadas com letras diferentes, na mesma coluna, apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

### 3.6.3.3.3 Tejo

A região esteve representada neste trabalho por 37 amostras de vinhos tinto, 4 amostras de vinho rosé e 10 amostras de vinhos branco.

O vinho da casta Alicante Bouschet destacou-se significativamente de todas as outras no teor de compostos fenólicos totais. Contudo, o vinho Merlot e os vinhos da casta Syrah também fazem parte do mesmo grupo, o que significa que não existem diferenças significativas entre eles.

Na actividade de redução férrica, não existem diferenças entre os vinhos analisados.

Relativamente à actividade antiradicalar, o vinho com destaque foi o Merlot, não estando agrupado com nenhuma das outras castas.

Os vinhos da casta Merlot produzidos na região do Tejo, tendo em consideração esta amostragem, têm uma maior tendência para serem vinhos com uma actividade antioxidante superior aos vinhos de outras castas.

Tabela 3.27: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região do Tejo.

Castas	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alicante Bouschet, n=1	3225,0 <sup>c</sup>	2,3	63,2 <sup>a</sup>	1,6	5618,7 <sup>cd</sup>	2,1
Aragonês/Tinta Roriz, n=2	2490,0 <sup>ab</sup>	3,0	58,3 <sup>a</sup>	7,9	5407,0 <sup>bcd</sup>	5,9
Aragonês/Tinta Roriz-rosé, n=1	1066,7	5,3	65,5	2,0	2295,3	3,2
Cabernet Sauvignon, n=9	2347,2 <sup>ab</sup>	19,6	54,4 <sup>a</sup>	28,7	4390,5 <sup>abc</sup>	13,1
Castelão, n=4	2189,6 <sup>ab</sup>	3,5	58,5 <sup>a</sup>	18,3	4375,3 <sup>abc</sup>	21,1
Merlot, n=1	2701,7 <sup>bc</sup>	1,6	56,8 <sup>a</sup>	4,2	6202,0 <sup>g</sup>	0,1
Syrah, n=8	2533,8 <sup>abc</sup>	20,1	54,2 <sup>a</sup>	22,5	4557,5 <sup>bc</sup>	20,8
Touriga Nacional, n=11	2409,2 <sup>ab</sup>	15,9	62,0 <sup>a</sup>	24,4	4242,4 <sup>ab</sup>	18,5
Touriga Nacional - rosé, n=3	760,6	26,8	23,6	58,9	1529,6	59,0
Trincadeira, n=1	1883,3 <sup>a</sup>	1,5	42,3 <sup>a</sup>	4,5	3160,7 <sup>a</sup>	3,6
Arinto, n=5	222,1	15	6,4	16,6	308,7	10,0
Fernão Pires, n=5	231,5	22,6	6,8	15,2	314,9	31,4

Nota: Médias designadas com letras diferentes, na mesma coluna, apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

### 3.6.3.3.4 Península de Setúbal

A Península de Setúbal foi a região de produção de 47 vinhos tintos, 3 vinhos rosé e dois vinhos brancos, incluídos neste estudo.

Não existem diferenças significativas nos vários vinhos monocasta produzidos nesta região, em relação ao teor de fenólicos totais, que variaram entre 3290,0 (Merlot) e 4190,5 (Alicante Bouschet), denotando alguma homogeneidade de valores deste parâmetro.

Na actividade de redução férrica, os vinhos da casta Alicante Bouschet foram estatisticamente superiores aos outros vinhos monocasta, mas não relativamente aos vinhos Cabernet Sauvignon e Aragonês/Tinta Roriz, que também apresentaram valores elevados.

Na avaliação da actividade antiradicalar, observaram-se valores bastante elevados para os vinhos produzidos nesta região, sendo as correspondentes médias superiores a 5000mg/L (ET), excepto para a casta Castelão nas variantes tinto e rosé. Destacaram-se os vinhos tinto Petit Verdot, Alicante Bouschet que apresentaram concentrações superiores a 6000 mg/L, (ET).

Pelos resultados apresentados, a região da Península de Setúbal destaca-se pelos valores elevados das propriedades antioxidantes dos vinhos nela produzidos, parecendo haver um conjunto de factores edafo-climáticos que são específicos desta região e que favorecem a acumulação de compostos antioxidantes na uva, e que são transferidos para o vinho durante o processo de vinificação.

Tabela 3.28: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região da Península de Setúbal.

Castas	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alicante Bouschet , n=7	4190,5 <sup>a</sup>	12,7	102,6 <sup>c</sup>	14,4	6250,2 <sup>cd</sup>	9,9
Aragonês/Tinta roriz, n=3	3510,0 <sup>a</sup>	6,0	82,2 <sup>abc</sup>	7,9	5964,2 <sup>bcd</sup>	9,4
Cabernet Sauvignon, n=5	3870,7 <sup>a</sup>	37,7	99,8 <sup>bc</sup>	2,6	5670,7 <sup>abcd</sup>	1,8
Castelão, n=11	3619,7 <sup>a</sup>	30,8	66,7 <sup>a</sup>	42,1	4975,7 <sup>a</sup>	13,5
Castelão-rosé, n=3	459,1	20,1	12,9	35,3	2377,6	14,0
Merlot, n=2	3290,0 <sup>a</sup>	7,7	77,5 <sup>ab</sup>	10,8	5605,3 <sup>abc</sup>	7,6
Petit Verdot, n=3	3376,7 <sup>a</sup>	21,6	68,1 <sup>a</sup>	6,8	6414,4 <sup>d</sup>	0,0
Syrah, n=6	3620,0 <sup>a</sup>	16,6	71,8 <sup>a</sup>	20,9	5317,9 <sup>ab</sup>	4,0
Touriga Nacional, n=7	3910,5 <sup>a</sup>	20,2	79,5 <sup>ab</sup>	12,7	5405,8 <sup>abc</sup>	3,7
Trincadeira, n=3	3498,9 <sup>a</sup>	40,1	61,4 <sup>a</sup>	7,3	5580,0 <sup>abcd</sup>	8,1
Arinto, n=1	247,1	2,6	8,5	13,1	386,4	13,8
Chardonnay, n=1	246,0	3,3	8,2	24,0	405,2	5,7

Nota: Médias designadas com letras diferentes, na mesma coluna, apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

### 3.6.3.3.5 Lisboa

A região de Lisboa foi o local de produção de 26 vinhos incluídos nesta amostragem, dos quais 20 foram vinhos tintos e 6 foram vinhos brancos.

Relativamente aos vinhos brancos, não se observaram diferenças significativas nas três castas analisadas. Destaca-se apenas o vinho Fernão Pires, pelo seu valor estatisticamente superior de actividade antiradicalar, o que pode indicar a presença de agentes antioxidantes típicos desta casta, no entanto, como se trata de uma só amostra, não podemos fazer muitas considerações gerais.

Em relação aos vinhos tintos, os resultados mais altos são direccionados para duas castas. Tanto, no teor de fenólicos totais, como no poder redutor, os vinhos Alicante Bouschet foram estatisticamente superiores a todas as outras, excepto o vinho Tinta Miúda. Em relação à análise de actividade antiradicalar (DPPH), os vinhos Alicante Bouschet continuam a ser superiores a todos os outros, mas partilham o mesmo grupo com os vinhos das castas Aragonês/Tinta Roriz, Castelão e Tinta Miúda.

Concluindo, os vinhos da casta Alicante Bouschet produzidos na região de Lisboa, apresentaram uma forte actividade antioxidante e a teores de fenólicos totais elevados. O potencial antioxidante da casta Tinta Miúda é também de considerar, apesar de resultar da análise de uma única amostra.

Tabela 3.29: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região de Lisboa.

Castas	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alfrocheiro, n=1	1815,0 <sup>a</sup>	1,5	41,5 <sup>a</sup>	1,2	4326,0 <sup>ab</sup>	1,4
Alicante Bouschet, n=3	3046,1 <sup>b</sup>	21,8	79,1 <sup>c</sup>	21,9	5739,8 <sup>d</sup>	12,2
Aragonês/Tinta roriz, n=5	2281,0 <sup>a</sup>	13,8	57,2 <sup>ab</sup>	13,6	5241,9 <sup>bcd</sup>	14,4
Castelão, n=3	2285,6 <sup>a</sup>	11,6	51,9 <sup>ab</sup>	8,2	5428,4 <sup>cd</sup>	9,5
Syrah, n=2	1925,8 <sup>a</sup>	16,4	65,9 <sup>bc</sup>	34,8	4119,7 <sup>a</sup>	3,8
Tinta Miúda, n=1	2385,0 <sup>ab</sup>	0,8	87,0 <sup>c</sup>	0,0	5088,0 <sup>abcd</sup>	0,7
Touriga Nacional, n=5	2103,7 <sup>a</sup>	19,7	56,6 <sup>ab</sup>	19,8	4633,5 <sup>abc</sup>	13,2
Arinto, n=3	187,9 <sup>a</sup>	20,2	5,9 <sup>a</sup>	18,2	317,6 <sup>a</sup>	26,5
Chardonnay, n=2	193,7 <sup>a</sup>	3,8	6,3 <sup>ab</sup>	1,4	275,5 <sup>a</sup>	4,3
Fernão Pires, n=1	232,1 <sup>a</sup>	2,5	7,3 <sup>b</sup>	0,9	467,6 <sup>b</sup>	1,8

Nota: Médias designadas com letras diferentes, na mesma coluna, apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

### 3.6.3.3.6 Dão

A região do Dão esteve representada por 27 vinhos, compreendendo 25 tintos, 1 rosé e 1 branco, com grande predominância da casta Touriga Nacional.

Da observação da Tabela 3.30, podemos afirmar que a casta Alfrocheiro foi estatisticamente superior às outras castas, nos resultados da determinação dos compostos fenólicos totais. Em relação à medição da actividade de redução férrica (FRAP) e actividade antiradicalar (DPPH), não foram encontradas diferenças entre as castas analisadas na região do Dão.

Destacou-se o teor de fenólicos dos vinhos da casta Alfrocheiro que se aproximaram dos 3000 mg/L EAG, mas sobretudo foi notória a elevada actividade antiradicalar dos vinhos desta região que se traduziu em valores superiores a 4500 mg/L (ET) para todos os vinhos tintos.

Tabela 3.30: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos produzidos na região do Dão

Castas	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Alfrocheiro, n=2	2895,8 <sup>c</sup>	10,9	59,8 <sup>a</sup>	21,8	5274,0 <sup>a</sup>	22,0
Aragonês/Tinta roriz, n=2	2363,3 <sup>ab</sup>	9,4	62,6 <sup>a</sup>	25,3	4908,7 <sup>a</sup>	4,0
Syrah, n=1	2010,0 <sup>a</sup>	2,4	55,0 <sup>a</sup>	0,9	4699,3 <sup>a</sup>	0,9
Touriga Nacional, n=20	2547,9 <sup>bc</sup>	1,6	67,4 <sup>a</sup>	2,2	5307,7 <sup>a</sup>	8,1
Touriga Nacional-rosé, n=1	696,7	1,3	32,2	3,6	4310,7	1,5
Malvasia Fina, n=1	191,7	1,9	6,5	29,9	271,5	27,8

Nota: Médias designadas com letras diferentes, na mesma coluna, apresentam diferenças significativas (p<0,05).

### 3.6.3.3.7 Vinhos Verdes

Os vinhos tintos desta região foram todos da casta Vinhão e os vinhos brancos da casta Arinto, pelo que não é possível comparar com outros vinhos monovarietais, brancos ou tintos, produzidos na mesma região. No entanto, podemos afirmar que os vinhos Arinto da região dos Vinhos Verdes, têm um maior potencial antioxidante que os outros vinhos da mesma casta produzidos noutras regiões.

Tabela 3.31: Valores das propriedades antioxidantes dos vinhos monocasta, produzidos na região dos Vinhos Verdes.

Castas	TFT (EAG, mg/L)		FRAP (ESF, mM)		DPPH (ET, mg/L)	
	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)	Média	CV <sub>a</sub> (%)
Vinhão, n=12	2948,9	2,3	85,7	1,8	53897,8	2,3
Arinto, n=6	249,4	17,2	9,8	5,5	322,3	45,0

Nota: Médias designadas com letras diferentes, na mesma coluna, apresentam diferenças significativas (p<0,05)

### 3.6.3.3.8 Trás-os-Montes e Alto Douro

A única amostra que representa a região de Trás os Montes e Alto Douro, é da origem da sub-região de Valpaços. Esta sub-região, juntamente com Chaves e o Planalto Mirandês, constituem a região vitivinícola do Douro, uma das mais antigas na produção de vinhos.

A Touriga Nacional, monocasta do Vinho J1, é uma das castas principais da região. Uma das características deste binómio região/casta, é o potencial de envelhecimento elevado devido à sua forte estrutura de teor alcoólico e acidez tendencialmente elevados.

No que diz respeito à avaliação da actividade antioxidante, esta amostra não se destaca dos outros vinhos monovarietais Touriga Nacional, pelo que não foi encontrada uma influência relevante da região nos parâmetros estudados. Contudo, uma amostra não é suficiente para tirar quaisquer conclusões.

### 3.6.4 Correlações

Um dos objectivos deste trabalho foi o de averiguar a existência de correlações entre o teor de fenólicos totais (TFT), o poder de redução férrica (FRAP) e a actividade antiradicalar (DPPH), com as várias medidas de absorção do visível, os parâmetros da cor e as diferentes áreas cromatográficas totais, medidas por HPLC-DAD.

Calcularam-se os coeficientes de correlação de Pearson, e avaliou-se a força das correlações estabelecidas de acordo com os seguintes critérios: quando este coeficiente se situa entre  $0,00 < r < 0,30$ , correlação fraca;  $0,30 \leq r < 0,60$ , correlação moderada;  $0,60 \leq r < 0,90$ , correlação forte;  $0,90 \leq r < 1$ , correlação muito forte; fixando-se níveis de significância estatística em  $p < 0,01$ , para correlações muito significativas, e em  $p < 0,05$  para correlações significativas (Callegari-Jacques, 2003).

Para efeitos desta análise foram considerados apenas os conjuntos de vinhos monovariais, brancos e tintos em que o nº de amostra era superior ou igual a 10 e também o total de vinhos tintos e vinhos brancos, pois alguns testes preliminares indicaram que para números de amostras mais baixos podem encontrar-se coeficientes de correlação mais elevados mas que não reflectem uma tendência real das variáveis testadas mas sim uma oscilação casual de um pequeno número de amostras (Tabela 3.32).

Através da Tabela 3.32, podemos observar que para as castas de vinhos tintos:

- ✓ Alicante Bouschet – existem correlações positivas fortes entre as medidas da actividade antioxidante e a absorvância medida a 280 nm. Assim como, a absorvância medida a 360 nm também está moderadamente correlacionada com o teor de fenólicos totais e a avaliação do poder de redução férrica. Por sua vez, a leitura da absorvância a 420nm, correspondente à cor amarela, correlaciona-se moderadamente com o poder de redução férrica (FRAP).
- ✓ Aragonez/Tinta Roriz – Nesta casta o teor de fenólicos totais (TFT) correlaciona-se fortemente com as absorvâncias medidas a 280 nm, 360nm, 420nm, 520 nm, 620nm e também com a Intensidade da cor. Este resultado parece indicar que algumas espécies que contribuem para a as cores (amarela, vermelha e azul), apresentam uma estrutura fenólica que contribui para o teor de fenólicos totais do vinho e não para as outras medidas de actividade antioxidante, ou seja, estas absorvâncias não contribuem para as propriedades antioxidantes dos vinhos desta casta. Quanto ao poder de redução férrico (FRAP), também existe correlações fortes, com as absorvâncias a 280 nm e 360 nm.
- ✓ Cabernet Sauvignon – não existem correlações fortes a indicar com nenhuma das actividades e os restantes parâmetros de medida.
- ✓ Castelão – observam-se apenas correlações fracas a moderadas.
- ✓ Syrah – as correlações fortes que existem, são entre o poder de redução férrica e a tonalidade, % amarelo e % Vermelho. Nesta casta, estas correlações são negativas. Significa que o poder



reductor dos vinhos é tanto maior, quanto maiores forem as componentes amarelo e vermelho, nesta casta.

- ✓ Touriga Nacional – observou-se uma correlação muito forte entre a medição da absorvância a 280nm e a avaliação da actividade antioxidante pela medição do FRAP. Entre esta medida de avaliação e a % Azul e a % Amarelo, observou-se uma correlação forte, no entanto nesta última a correlação é negativa. Estas correlações parecem indicar que existem espécies fenólicas que contribuem para a cor azul e amarelo, como as antocianinas, que vão contribuir fortemente para a actividade antioxidante dos vinhos desta casta. Quanto mais compostos de cor amarelo houver, mais forte é o poder reductor desta casta.
- ✓ Trincadeira – Esta casta apresentam correlações fortes do TFT com as absorvâncias medidas a 280 nm, 420 nm, 520 nm, 620 nm e por consequência, com a Intensidade da cor (IC), mas também com a área cromatográfica medida a 280 nm por HPLC-DAD. Quanto ao poder de redução férrica (FRAP), as suas correlações moderadas estão direccionadas para a absorvância a 280nm, 520 nm e a Intensidade da cor, mas também com a área cromatográfica, medida a 280nm. A actividade antiradicalar medida pelo DPPH, também está fortemente correlacionada com as absorvâncias medidas a 420, 520 e 620 nm, logo, também com a intensidade da cor.
- ✓ Vinhão – observou-se uma correlação forte entre o teor de fenólicos totais (TFT) e a % Azul. Para a a medição da actividade antiradicalar, observaram-se correlações fortes entre as absorvâncias medidas a 520, 620 nm e a Intensidade da cor e também com a % Amarelo. Esta actividade também está fortemente correlacionada com a medição das áreas cromatográficas a 320 nm e 360 nm, por HPLC-DAD. Sendo esta uma casta com muita cor, seria de esperar a contribuição da cor vermelha para o teor de fenólicos totais, mas esta contribuição é feita para o FRAP, junto com a cor azul (620nm) e com a % Amarelo. Significa que os compostos de cor vermelha não contribuem para a actividade antioxidante.
- ✓ Vinhos totais (todos os vinhos tintos analisados) – não foram encontradas correlações fortes entre a avaliação da actividade antioxidante e os parâmetros seleccionados.

Tabela 3.32: Correlações entre as várias medidas estudadas nos vinhos tintos e as observâncias na região do visível, parâmetros da cor e as diferentes áreas cromatográficas.

Castas	Análises	TFT	FRAP	DPPH
<b>Alicante Bouschet</b>	Abs 280	<b>0,742**</b>	<b>0,650**</b>	<b>0,680**</b>
	Abs 320	0,124	0,306*	-0,266
	Abs 360	<b>0,644**</b>	<b>0,723**</b>	0,550**
	Abs 420	0,533**	<b>0,613**</b>	0,541**
	Abs 520	0,515**	0,529**	0,502**
	Abs 620	0,485**	0,527**	0,500**
	IC	0,478**	0,392**	0,350**
	T	-0,280*	-0,432**	-0,354**
	%Amarelo	-0,498**	-0,487**	-0,370**
	%Vermelho	0,450**	0,400**	0,308*
	%Azul	0,409**	0,513**	0,381**
	A(280)	0,277*	0,287*	0,217
	A(320)	0,202	0,261	0,193
	A(360)	0,073	,113	-,116
<b>Aragonez/Tinta Roriz</b>	Abs 280	<b>,787**</b>	<b>0,674**</b>	0,470**
	Abs 320	0,183	0,252*	-0,415**
	Abs 360	<b>0,759**</b>	<b>0,644**</b>	0,529**
	Abs 420	<b>0,772**</b>	0,549**	<b>0,611**</b>
	Abs 520	<b>0,754**</b>	0,554**	0,561**
	Abs 620	<b>0,729**</b>	0,569**	0,524**
	IC	<b>0,755**</b>	0,572**	0,342**
	T	0,174	-0,209	0,006
	%Amarelo	-0,523**	-0,385**	-0,223
	%Vermelho	0,319*	0,326**	0,102
	%Azul	0,575**	0,285*	0,298*
	A(280)	0,426**	0,372**	0,125
	A(320)	0,299*	0,259*	0,242
	A(360)	0,592**	0,384**	0,241

Tabela 3.32 (continuação)

<b>Castas</b>	<b>Análises</b>	<b>TFT</b>	<b>FRAP</b>	<b>DPPH</b>
<b>Cabernet Sauvignon</b>	Abs 280	0,483**	0,469**	0,573**
	Abs 320	0,173	0,317*	-0,532**
	Abs 360	0,487**	0,561**	0,488**
	Abs 420	0,242	0,419**	0,223
	Abs 520	0,431**	0,496**	0,309*
	Abs 620	0,161	0,265*	0,272*
	IC	0,347**	0,455**	0,290*
	T	-0,477**	-0,411**	-0,300*
	%Amarelo	-0,399**	-0,343**	-0,302*
	%Vermelho	0,578**	0,476**	0,290*
	%Azul	-0,180	-0,113	0,164
	A(280)	0,451**	0,403**	0,197
	A(320)	0,312*	0,325*	0,203
A(360)	0,418**	0,419**	0,060	
<b>Castelão</b>	Abs 280	0,127	0,293*	0,295*
	Abs 320	0,015	0,374**	-0,495**
	Abs 360	0,083	0,361**	0,258
	Abs 420	-0,032	0,268*	-0,047
	Abs 520	-0,022	0,102	0,058
	Abs 620	-0,143	0,058	0,124
	IC	-0,048	0,143	0,041
	T	-0,122	0,128	-0,182
	%Amarelo	-0,016	0,123	-0,205
	%Vermelho	0,259	-0,154	0,129
	%Azul	-0,295*	-0,044	0,236
	A(280)	-0,139	0,328*	-0,607**
	A(320)	-0,363**	0,228	-0,372**
A(360)	-0,167	0,251	-0,191	

Tabela 3.32 (continuação)

Castas	Análises	TFT	FRAP	DPPH
Syrah	Abs 280	0,479**	0,396**	0,494**
	Abs 320	-0,053	0,231*	-0,377**
	Abs 360	0,395**	0,453**	0,384**
	Abs 420	0,359**	0,478**	0,122
	Abs 520	0,409**	0,559**	0,107
	Abs 620	0,343**	0,517**	0,083
	IC	0,387**	0,531**	0,110
	T	-0,432**	<b>-0,627**</b>	-0,080
	%Amarelo	-0,409**	<b>-0,626**</b>	-0,078
	%Vermelho	0,459**	<b>0,611**</b>	0,094
	%Azul	0,048	0,294*	-0,004
	A(280)	0,343**	0,368**	-0,049
	A(320)	0,102	0,367**	-0,156
	A(360)	0,403**	0,555**	-0,097
Touriga Nacional	Abs 280	-0,262**	<b>0,996**</b>	-0,237**
	Abs 320	0,173*	0,195*	-0,245**
	Abs 360	0,244**	0,625**	0,176*
	Abs 420	0,521**	-0,273**	0,489**
	Abs 520	0,463**	-0,009	0,418**
	Abs 620	0,243**	0,444**	0,240**
	IC	0,520**	-0,198*	0,428**
	T	0,209*	0,072	0,057
	%Amarelo	-0,067	<b>-0,651**</b>	-0,025
	%Vermelho	0,225**	0,011	0,160
	%Azul	-0,110	<b>0,888**</b>	-0,109
	A(280)	0,447**	-0,303**	0,244**
	A(320)	0,348**	-0,299**	0,238**
	A(360)	-0,011	0,424**	-0,045

Tabela 3.32 (continuação)

Castas	Análises	TFT	FRAP	DPPH
Trincadeira	Abs 280	<b>0,683**</b>	<b>0,631**</b>	0,491**
	Abs 320	0,524**	0,375*	,329
	Abs 360	0,562**	0,434*	0,441*
	Abs 420	<b>0,672**</b>	0,584**	<b>0,662**</b>
	Abs 520	<b>0,650**</b>	<b>0,611**</b>	<b>0,775**</b>
	Abs 620	<b>0,664**</b>	0,571**	<b>0,644**</b>
	IC	<b>0,679**</b>	<b>0,613**</b>	<b>0,738**</b>
	T	-0,245	-0,274	-0,449*
	%Amarelo	-0,229	-0,259	-0,411*
	%Vermelho	0,232	0,295	0,489**
	%Azul	0,043	-0,084	-0,219
	A(280)	<b>0,652**</b>	<b>0,653**</b>	0,302
	A(320)	0,433*	0,555**	0,099
	A(360)	0,436*	0,542**	0,042
Vinhão	Abs 280	-0,153	-0,229	-0,209
	Abs 320	-0,168	-0,213	-0,239
	Abs 360	-0,185	-0,238	-0,158
	Abs 420	0,442**	0,149	0,559**
	Abs 520	0,182	0,317	<b>0,640**</b>
	Abs 620	0,563**	0,154	<b>0,717**</b>
	IC	0,322	0,254	<b>0,649**</b>
	T	0,311	-0,337*	-0,502**
	%Amarelo	0,164	-0,372*	<b>-0,608**</b>
	%Vermelho	-0,482**	0,329*	0,305
	%Azul	<b>0,800**</b>	-0,023	0,509**
	A(280)	0,250	0,407*	0,386*
	A(320)	0,445**	0,557**	<b>0,717**</b>
	A(360)	0,445**	0,557**	<b>0,717**</b>

Tabela 3.32 (continuação)

<b>Castas</b>	<b>Análises</b>	<b>TFT</b>	<b>FRAP</b>	<b>DPPH</b>
<b>Vinhos tintos (total)</b>	Abs 280	0,472**	0,391**	0,421**
	Abs 320	0,141**	0,270**	-0,259**
	Abs 360	0,373**	0,387**	0,357**
	Abs 420	0,445**	0,512**	0,330**
	Abs 520	0,455**	0,557**	0,291**
	Abs 620	0,397**	0,474**	0,296**
	IC	0,446**	0,512**	0,257**
	T	-0,106*	-0,270**	-0,065
	%Amarelo	-0,353**	-0,457**	-0,171**
	%Vermelho	0,340**	0,455**	0,120**
	%Azul	0,140**	0,148**	0,169**
	A(280)	0,358**	0,376**	0,108**
	A(320)	0,180**	0,270**	0,109**
	A(360)	0,184**	0,268**	0,041

\*\* a correlação tem um nível de significância de 99,99%

\* a correlação tem um nível de significância de 99,95%

A actividade antioxidante pode estar relacionada com as propriedades cromáticas dos vinhos na medida em que as espécies químicas que lhe conferem cor, também contribuem para a sua actividade antioxidante. Então, das correlações apresentadas, podemos concluir que no caso do poder redutor e da reacção de Folin-Ciocalteu observa-se uma maior correlação com a absorvância a 620 nm (cor azul), enquanto a actividade antiradicalar relativa ao DPPH parece ter uma correlação idêntica com a absorvância a 420 nm e a 620 nm.

Por outro lado, o valor dos coeficientes de correlação parecem indicar que os compostos com actividade redutora contribuem mais para a componente amarela da cor do vinho enquanto os componentes com maior actividade antiradicalar relativa ao DPPH contribuem mais para a componente azul da cor do vinho.

Observou-se uma correlação linear entre a absorvância ao comprimento de onda associado à cor vermelha (520 nm) nas três medidas analisadas, na casta Trincadeira. Entre esta absorvância, que mede os compostos de cor vermelha dos vinhos, apenas houve correlação para o teste de DPPH, na casta Vinhão e para o TFT na casta Aragonez/Tinta Roriz.

Este resultado parece indicar que algumas espécies que contribuem para a cor vermelha dos vinhos tintos não apresentam uma estrutura fenólica, nem contribuem significativamente para as propriedades antioxidantes desses vinhos, com excepção destas duas castas.

Da análise de correlações dos vinhos brancos (Tabela 3.33), podemos verificar que:

- ✓ Para a casta Arinto apenas existem correlações a considerar, fortes entre o FRAP e a medição das absorvâncias a 280, 320 e 360 nm. Contudo, a medição da área cromatográfica a 280 nm, também propões uma correlação forte.
- ✓ Para a totalidade dos vinhos brancos analisados observaram-se as mesmas correlações que se encontraram para a casta Arinto, com excepção da medição a 360 nm.

Tabela 3.33: Correlações entre as várias medidas estudadas nos vinhos brancos e as observâncias na região do visível, parâmetros da cor e as diferentes áreas cromatográficas.

Castas	Análises	TFT	FRAP	DPPH
<b>Arinto</b>	Abs 280	0,455**	<b>0,780**</b>	0,324*
	Abs 320	0,519**	<b>0,778**</b>	0,313*
	Abs 360	0,370**	<b>0,764**</b>	0,230
	Abs 420	-0,318*	-0,320*	-0,090
	Abs 520	-0,422**	-0,330*	-0,165
	Abs 620	-0,115	0,073	-0,069
	IC	-0,330*	-0,250	-0,077
	T	0,104	-0,236	-0,007
	%Amarelo	-0,074	-0,321*	0,009
	%Vermelho	0,075	0,344*	0,032
	%Azul	0,056	0,204	-,0105
	A(280)	0,560**	<b>0,811**</b>	0,387**
	A(320)	0,348*	0,301*	0,285*
	A(360)	0,400**	0,327*	0,272
<b>Vinhos brancos (total)</b>	Abs 280	0,455**	<b>0,780**</b>	0,324*
	Abs 320	0,519**	<b>0,778**</b>	0,313*
	Abs 360	0,212	0,594**	0,147
	Abs 420	-0,318*	-0,320*	-0,090
	Abs 520	-0,422**	-0,330*	-0,165
	Abs 620	-0,115	0,073	-0,069
	IC	-0,330*	-0,250	-0,077
	T	0,104	-0,236	-0,007
	%Amarelo	-0,074	-0,321*	0,009
	%Vermelho	0,075	0,344*	0,032
	%Azul	0,056	0,204	-0,105
	A(280)	0,560**	<b>0,811**</b>	0,387**
	A(320)	0,348*	0,301*	0,285*
	A(360)	0,400**	0,327*	0,272

\*\* a correlação tem um nível de significância de 99,99%

\* a correlação tem um nível de significância de 99,95%

Os vinhos brancos não apresentam correlações lineares entre a actividade antioxidante e a composição da cor ainda que se obtenham maiores coeficientes de correlação nos testes de poder de redução férrica (FRAP), do que nos testes de actividade antiradicalar (DPPH) e Folin-Ciocalteu. Os vinhos brancos não apresentaram correlações lineares entre as absorvâncias medidas aos vários comprimentos de onda e os testes DPPH e TFT, mas obtiveram-se coeficientes de correlação de Pearson mais elevados para os comprimentos de onda de 280, 320 e 360 nm correlacionados com o teste de FRAP.

Não foram efectuadas correlações para os vinhos rosés, pois o nº de amostras é inferior a 10.

### 3.7 Bibliografia

Arcari S.G., Chaves E.S., Vanderlinde R., Rosier J.P., Bordignon-Luiz M.T. (2013). Brazilian fortified wines: Chemical composition, chromatic properties and antioxidant activity. *Food Research International*, 53 (1), 164–173.

Auw J.M., Blanco V., O’Keefe S.F., Sims, C.A. (1996). Effect of processing on the phenolics and colour of Cabernet Sauvignon: Chambourcin and Noble wines and juices. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47, 279–286.

Bakker J., Timberlake C.F., (1997). Isolation, identification and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 35-43.

Bakker J., Bridle P., Bellworthy S., García-Viguera C., Reader H., Watkins S. (1998). Effect of sulfur dioxide and must extraction on colour, phenolic compounds and sensory quality of red table wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78, 297–307.

Baroni M.V., Naranjo R.D.P., García-Ferreira C., Otaiza S., Wunderlin D.A. (2012). How good antioxidant is the red wine. Comparison of some *in vitro* and *in vivo* methods to assess the antioxidant capacity of Argentinean red wines. *LWT - Food Science and Technology*, 47 (1), 1–7.

Beech F., Burroughs L., Timberlake C., Whiting G., (1979). *Bull. OIV*, 52 (586), 1001.

Boulton R., Neri R., Levegood J., Vaadia M. (1999). Copigmentation of anthocyanins in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from the Napa valley of California, In A. Lonvaud-Funel (Ed.), *Proceedings of the 6th Symposium International d’Enologie*, 35–38, Paris, France.

Boutaric A., Ferré L., Roy M. (1937). Reserches spectrophotometriques sur la couleur des vins. *Annals of Falsification*, 30, 196.

Cabrita M. J., Ricardo-da-Silva J., Laureano O. (2006). Os compostos fenólicos das uvas e dos vinhos. I Seminário Internacional de Vitivicultura. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.

Cadahía E., Fernández A., Simón B., Sanz M., Poveda P., Coli J. (2009). Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels. *Food Chemistry*, 115, 639–649.

Callegari-Jacques S. (2003). Bioestatística: princípios e aplicações. *Artemed*, ISBN: 8536300929, 255, Porto Alegre, Brasil.

Castro R., Gomes C., Rodrigues C., Castro J., Alberto S., Ribeiro F., Rodrigues A., Baptista M. A., Botelho M., Cruz A. (2007b). Potencial de maturação da casta touriga nacional em diferentes itinerários



tecnológicos e regiões (Dão, Bairrada e Vinhos Verdes). *Actas do 7º Simpósio de Viticultura do Alentejo*, Évora, Portugal.

Cejudo-Bastante M.J., Hermosín-Gutiérrez I., Pérez-Coello M. S. (2011). Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part I: Petit Verdot wines. *Food Chemistry*, 124, 727-737.

Curvelo-Garcia A. S. (1988). Controlo da Qualidade dos Vinhos: Química enológica – métodos analíticos, *Instituto da Vinha e do Vinho*, 420.

Di Majo D., La Guardi M., Giammanco S., La Neve L., Giamanco M. (2008). The antioxidant capacity of red wines in relationship with its polyphenolic constituents. *Food Chemistry*, 124, 1208-1216.

Di Stefano R., Cravero M.C., Gentilini N. (1989). Metodi per lo studio dei polifenoli. *Enotecnico*, 5, 83-89.

Duburnet M. (1974). Reserches sur la tyrosinase de *V. vinifera* et la laccase de *Botrytis cinerea*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux II, Bordeaux.

Dugo G., Dugo P., Vilasi F., Magnisi R., Mondello L., La Torre G.L. (2006). Determination of the polyphenolic content in Sicilian red wines of protected geographical indication. *Italian Journal of Food Science*, 18 (4), 409–422.

Ertan Anli R., Vural N. (2009). Antioxidant Phenolic Substances of Turkish Red Wines from Different Wine Regions. *Molecules*, 14, 289-297.

Esau P. (1967). Pentoses in wine. I. Survey of possible sources. *American Journal of Enology and Viticulture*, 18 (4), 210.

Escribano-Bailón T., Álvarez-García A.M., Rivas-Gonzalo J.C., Heredia, F. J., Santos-Buelga C. (2001). Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde-mediated condensation between malvidin-3-O-glucoside and (+)-catequin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1213–1217.

Fernández-Pachón M. S., Villaño D., García-Parrilla M.C, Troncoso A.M. (2004). Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. *Analytica Chimica Acta*, 513, 113–118.

Fernández-Pachón M.S., Villaño D., Troncoso A.M., García-Parrilla M.C. (2006). Determination of the phenolic composition of Sherry and table white wines by liquid chromatography and their relation with antioxidant activity. *Analytica Chimica Acta*, 563, 101-108.

Fortes Gris E., Mattivi F., Ferreira E.A., Vrhovsek U., Pedrosa R.C., Bordignon-Luiz M.T. (2011). Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian *Vitis vinifera* red wines. *Food Chemistry*, 126, 213–220.

Fulcrand H., Benabdeljalil C., Rigaud J., Cheyrier V., Moutounet M. (1998). A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins. *Phytochemistry*, 47, 1401–1407.

Gargaruso I., Nardini M. (2015). Polyphenols content, phenolics profile and antioxidant activity of organic red wines produced without sulfur dioxide/sulfites addition in comparison to conventional red wines. *Food Chemistry*, 179, 336-342.

Gil-Munõz R., Gómez-Plaza E., Martínez A., López-Roca J.M. (1997). Evolution of the CIELAB and other spectrophotometric parameters during wine fermentation. Influence of some pre and post fermentative factors. *Food Research International*, 30, 699–705.

Glories Y. (1984a). La couleur des vins rouges. Mesure, origine et interpretation. Partie I. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 18, 195–217.

- Glories, Y. (1984). La couleur des vins rouges. Mesure, origine et interpretation. Partie II. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 18, 253-271.
- Glories Y. (1984b). La couleur des vins rouges. Mesure, origine et interpretation. Partie II. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 18, 253–271.
- Gómez-Plaza E., Gil-Munõz R., López-Roca J.M., Martínez-Cutillas A., Fernández-Fernández J. I. (2001). Phenolic compounds and color stability of red wines: Effect of skin maceration time. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52 (3), 266–270.
- Granato D., Katayama F.C.U., Castro I.A. (2010). Assessing the association between phenolic compounds and the antioxidant activity of Brazilian red wines using chemometrics. *Lwt-Food Science and Technology*, 43 (10), 1542–1549.
- Granato D., Katayama F.C.U., Castro I.A. (2011). Phenolic composition of South American red wines classified according to their antioxidant activity, retail price and sensory quality. *Food Chemistry*, 129 (2), 366-373.
- Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (1996). Guia Relacre 3 - Validação de resultados em laboratórios químicos. *Relacre*, ISBN: 972-96727-2-5, Lisboa, Portugal.
- Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (2000). Guia Relacre 13 - Validação de métodos internos de ensaio em análise química. *Relacre*, ISBN: 972-8574-02-9, Lisboa, Portugal.
- Harbertson J.F., Picciotto E.A., Adams D.O. (2003). Measurement of polymeric pigments in grape berry extracts and wine using a protein precipitation assay combined with bisulfite bleaching. *American Journal of Enology and Viticulture*, 54, 301–306.
- Heredia F.J., Francia-Aricha E., Rivas-Gonzalo J.C., Vicario I.M., Santos-Buelga C. (1998). Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes. I. pH effect. *Food Chemistry*, 63 (4), 491– 498.
- Hermosín-Gutiérrez I., Sánchez-Palomo Lorenzo E., Vicario Espinosa A., (2005). Phenolic composition and magnitude of co-pigmentation in young and shortly aged red wines made from cultivars Cabernet Sauvignon, Cencibel and Syrah. *Food Chemistry*, 92, 269–283.
- Hosu A., Vasile-Mircea Cristea, Claudia Cimpoiu, (2014). Analysis of total phenolic, flavonoids, anthocyanins and tannins content in Romanian red wines: Prediction of antioxidant activities and classification of wines using artificial neural networks. *Food Chemistry*, 150, 113–118.
- Jordão A.M., Simões S., Correia A.C., Gonçalves F.J. (2011). Antioxidant activity evolution during Portuguese red wine vinification and their relation with the proanthocyanidin and anthocyanin composition. *Journal of Food Processing and Preservation*, 36 (4), 298-309.
- Jorge M., Ricardo-da-Silva J. M., Sousa I., Laureano O. (2003). Factores condicionantes dos processos de vinificação e conservação na cor de vinhos portugueses. *10º Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia*, Bento Gonçalves, Brasil.
- Kallithraka S., Tsoutsouras E., Tzourou E., Lanaridis P. (2006). Principal phenolic compounds in Greek red wines. *Food Chemistry*, 99 (4), 784-793.
- Klewicka C.E., Pogorzelski E., Nowak A. (2015). Polyphenols, vitamin C and antioxidant activity in wines from *Rosa canina* L. and *Rosa rugosa* Thunb. *Journal of Food Composition and Analysis*, 39, 62–68.
- Kostadinović S., Wilkens A., Stefova M., Ivanova V., Vojnoski B., Mirhosseini H., Winterhalter P. (2012). Stilbene levels and antioxidant activity of Vranec and Merlot wines from Macedonia: Effect of variety and enological practices. *Food Chemistry*, 135, 3003–3009.
- Lafon-Lafourcade S. (1970). Étude de la dégradation de l'acide L-malique par les bactéries lactiques non proliférantes isolées des vins. *Annales de la Technologie Agricole*, 19 (2), 141.

- Landrault N., Poucheret P., Ravel P., Gasc F., Cros G., Teissedre P.L. (2001). Antioxidant capacities and phenolics levels of French wines from different varieties and vintages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3341-3348.
- Laureano O., Ricardo-da-Silva J. M., Sousa I. (1998). Fermentação e conservação de vinhos brancos varietais em madeira. *Actas do 4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, 2 (4), 81-88.
- Li H., Wang X.Y., Li Y., Li P.H., Wang H. (2009). Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines. *Food Chemistry*, 112 (2), 454-460.
- Lucy S., Hermosín-Gutiérrez I. (2010). Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. *Analytica Chimica Acta*, 659, 208-215.
- Magalhães N. (1989). Aspectos do vigamento em *Vitis Vinifera* L.. Dissertação de doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes, Vila Real, Portugal.
- Magalhães L.M., Segundo M.A., Reis S., Lima J.L.F.C. (2008). Methodological aspects about *in vitro* evaluation of antioxidant properties. *Analytica Chimica Acta*, 613 (1), 1-19.
- Malien-Aubert C., Dangles O., Amiot M.J. (2001). Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects by intra-and-intermolecular copigmentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(1), 170-176.
- Mateus N., Silva A. M. S., Rivas-Gonzalo J. C., Santos-Buelga C., Freitas V. (2003). A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1919-1923.
- Makris D.P., Psarra E., Kallithraka S., Kefalas P. (2003). The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines. *Food Research International*, 36, 805-814.
- 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, 396-404.
- Melo E.A., Maciel M.I.S., Lima V.L.A.G., Leal F.L.L., Caetano A.C.S., Nascimento R.J. (2006). Capacidade antioxidante de hortaliças usualmente consumidas. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos Campinas*, 26 (3), 639-644.
- Milos K.M., Modun D., Music I., Boban M. (2004). Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)-catechin. *Food Chemistry*, 86, 593-600.
- Minussi R.C., Rossi M., Bologna L., Cordi L., Rotilio D., Pastore M., Durán N. (2003). Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. *Food Chemistry*, 82, 409-416.
- Mitić M.N., Obradović M.V., Grahovac Z.B., Pavlović A. N. (2010). Antioxidant Capacities and Phenolic Levels of Different Varieties of Serbian White Wines. *Molecules*, 15, 2016-2027.
- Instituto Português de Acreditação (2007). OGC007 – Guia para a quantificação da incerteza em ensaios químicos.
- OIV (Organização Internacional da Vinha e do Vinho, *Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*) (2014). Compêndio dos Métodos Internacionais de Análise dos Vinhos e Mostos (*Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*). Volume 1 e volume 2.
- Paixão N., Perestrelo R., Marques J.C., Câmara J.S., (2007). Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rosé and white wines. *Food Chemistry*, 105, 204-214.
- Paixão N., Vanda P., Marques J.C., Câmara J.C. (2008). Quantification of polyphenols with potential antioxidant properties in wines using reverse phase HPLC. *Journal of Separation Science and Technology*, 31, 2189-2198.

- Pérez-Lamela C., Garcia-Falcón, M.S., Simal-Gándara J., Orriols-Fernández I. (2007). Influence of grape variety, vine system and enological treatments on the colour stability of young red wines. *Food Chemistry*, 101, 601-606.
- Pérez-Magariño S., González-San José M.L. (2001). Influence of commercial pectolytic preparations on the composition and storage evolution of Albillo white wines. *International Journal of Food Science and Technology*, 36, 789-796.
- Pérez- Maragriño S., González-Sanjosé M.L. (2006). Polyphenols and colour variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade. *Food Chemistry*, 96, 197-208.
- Pérez-Magariño S., Sánchez-Iglesias M., Ortega-Heras M., González-Huerta C., González-Sanjosé M.L. (2007). Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation. *Food Chemistry*, 101, 881–893.
- Peri C., Pompei C. (1971). An assay of different phenolic fractions in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 22, 55–58.
- Porgali E., Büyüktuncel E. (2012). Determination of phenolic composition and antioxidant capacity of native red wines by high performance liquid chromatography and spectrophotometric methods. *Food Research International*, 45, 145–154.
- Psarra E., Makris D. P., Kallithrala S., Kefalas P. (2002). Evaluation of the antiradical and reducing properties of selected Greek white wines: correlation with polyphenolic composition. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 82, 1014-1020.
- Recamales A.F., Sayago A., González-Miret M.L., Hernanz D. (2006). The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and colour of white wine. *Food Research International*, 39, 220-229.
- REGULAMENTO (CE) Nº 491/2009 do Conselho de 25 de Maio de 2009, que altera o Regulamento (CE) nº 1234/2007 que estabelece uma organização comum dos mercados agrícolas e disposições específicas para certos produtos agrícolas (Regulamento «OCM única»). *Jornal Oficial da União Europeia*, 17.6.2009. L154.
- REGULAMENTO (CE) Nº 606/2009 da Comissão de 10 de Julho de 2009, que estabelece regras de execução do Regulamento (CE) nº 479/2008 do Conselho no que respeita às categorias de produtos vitivinícolas, às práticas enológicas e às restrições que lhes são aplicáveis. *Jornal Oficial da União Europeia*, 24.7.2009. L193.
- REGULAMENTO (CE) Nº 607/2009 DA COMISSÃO de 14 de Julho de 2009, que estabelece normas de execução do Regulamento (CE) nº 479/2008 do Conselho no que respeita às denominações de origem protegidas e indicações geográficas protegidas, às menções tradicionais, à rotulagem e à apresentação de determinados produtos vitivinícolas. *Jornal Oficial da União Europeia*, 24.7.2009. L193.
- Remy S., Fulcrand H., Labarbe B., Cheynier V., Moutounet M. (2000). First confirmations in red wine of products resulting from direct anthocyanin-tannin reactions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 745-751.
- Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Sudraud P., Ribéreau-Gayon P. (1982). *Analyse et contrôle des vins. Sciences et Techniques du Vin*, 2e edition, Éditions Dunod, Paris, França.
- Ribereau-Gayon P., Stonestreet E. (1965). Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bullettin de la Société des Chimiques de France*, 9, 2649–2652.
- Ribéreau-Gayon P., (1973). Interprétation chimiques de la couleur des vins rouges. *Vitis* 12,119-142.

- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., e Dubourdieu D. (2006b). *Handbook of Enology, volume 2, The chemistry of wine stabilization and treatments*, 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons, Ltd. West Sussex. 141-205.
- Rivero-Pérez M.D., Muñoz P., González-Sanjosé M.L. (2008). Contribution of anthocyanin fraction to the antioxidant properties of wine. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 2815-2822.
- Rodríguez-Bernaldo de Quirós A., Lage-Yusty M.A., López-Hernández J. (2009). HPLC-analysis of polyphenolic compounds in Spanish white wines and determination of their antioxidant activity by radical scavenging assay. *Food Research International*, 42, 1018–1022.
- Roussis I.G., Lambropoulos I., Soulti K., (2005). Scavenging Capacities of Some Wines and Wine Phenolic Extracts. *Food Technology and Biotechnology*, 43, 351–358.
- Roussis I.G., Lambropoulos I., Tzimas P., Gkoulioti A., Marions V., Tsoupeis D., et al. (2008). Antioxidant activities of some Greek wines and wine phenolic extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 614–621.
- Sánchez-Moreno C., Jiménez-Escrig A., Saura-Calixto F. (2002). LDL oxidizability indexes in measurement of antioxidant activity in selected Spanish wines. *Nutrition Research*, 22, 507–517.
- Seruga M., Novak I., Jakobek L. (2011). Determination of polyphenols content and antioxidant activity of some red wines by differential pulse voltammetry, HPLC and spectrophotometric methods. *Food Chemistry*, 124(3), 1208–1216.
- Somers T.C. (1976). Pigment development during ripening of the grape. *Vitis*, 14, 269-277.
- Somers T.C., Evans M.E. (1977). Spectral evaluation of young red wines: Anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO<sub>2</sub>, and “chemical age”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28, 279–287.
- Stefenon C. (2009). O papel do dióxido de enxofre nos vinhos. *Revista Adega*.
- Sudraud, P., (1958). Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges. *Annales de la Technologie Agricole*, 7, 203-208.
- Tauchen J., Marsik P., Kvasnicova M., Maghradze D., Kokoska L., Vanek T., Landa P. (2015). *In vitro* antioxidant activity and phenolic composition of Georgian, Central and West European wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 41, 113–121.
- Teixeira S., Nunes F.M., Fradique S., Cosme F., Vilela A. (2013). Caracterização sensorial e fenólica de vinhos brancos monovarietais da região demarcada do Douro. *Actas do 9º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, Évora, Portugal.
- Timberlake C.F., Bridle P. (1976). The effect of processing and other factors on the colour characteristics of some red wines. *Vitis*, 15, 37-49.
- Van Leeuw R., Kevers C., Pincemail J., Defraigne J.O., Dommèsb J., (2014). Antioxidant capacity and phenolic composition of red wines from various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. *Journal of Food Composition and Analysis*, 36, 40–50.
- Villaño D., Fernández-Pachón M.S., Troncoso A.M., García-Parrilla M.C. (2004). The antioxidant activity of wines determined by the ABTS method: influence of sample dilution and time. *Talanta*, 64, 501-509.
- Villaño D., Fernández-Pachón M.S., Troncoso A.M., García-Parrilla M. C. (2005). Comparison of antioxidant activity of wine phenolic compounds and metabolites *in vitro*. *Analytica Chimica Acta*, 538, 391–398.

Villaño D., Fernández-Pachón M.S., Troncoso A.M., García-Parrilla M.C. (2006). Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines. *Food Chemistry*, 95, 394-404.

Vivar-Quintana A.M., Santos-Buelga C., Francia-Aricha E., Rivas-Gonzalo J.C. (2002). Anthocyanin derived pigments and colour of red wines. *Analytica Chimica Acta*. 458, 147-155.

Vrček I. V., Bojić M., Žuntar I., Mendaš G., Medić-Šarić M. (2011). Phenol content, antioxidant activity and metal composition of Croatian wines deriving from organically and conventionally grown grapes. *Food Chemistry*, 124, 54–361.

Woraratphoka J., Intarapichet K. O., Indrapichate K. (2007). Phenolic compounds and antioxidative properties of selected wines from the northeast of Thailand. *Food Chemistry*, 104 (4), 1485 –1490.

# CAPÍTULO 4

---

## 4. Determinação de compostos fenólicos em vinhos por HPLC-DAD

### 4.1 Introdução

### 4.2 Factores que influenciam os compostos fenólicos e a composição química do vinho

### 4.4 Métodos analíticos

### 4.5 Material e Métodos

### 4.6 Resultados e Discussão

### 4.7 Bibliografia

## 4.1 Introdução

### 4.1.1 Análise de compostos fenólicos em vinhos

O interesse pelos compostos fenólicos, tem aumentado devido a suas propriedades antioxidantes, cujos processos metabólicos e atividade em seres vivos ainda não foram completamente elucidados.

A enorme diversidade de compostos fenólicos encontrados nos vinhos deve-se, não só à grande variedade de espécies nesta matriz, como também à existência de estruturas conjugadas deste tipo de compostos, como sejam os compostos glucosilados. Dentro da classe dos compostos fenólicos, podem-se agrupar subclasses de compostos como os ácidos fenólicos, flavonóides, taninos e proantocianidinas, estilbenos, coumarinas, entre outros. Os ácidos fenólicos são frequentemente classificados em ácidos hidroxibenzóicos e em ácidos cinâmicos. No caso dos ácidos hidroxibenzóicos, os mais abundantemente encontrados nas uvas e no vinho são os ácidos para-hidroxibenzóico, protocatéuico, vanílico, gálico e siringico. Os ácidos caftárico, p-coutárico e fertárico e estéres derivados, constituem os ácidos cinâmicos mais representativos nas uvas e no vinho, conforme referenciado na Introdução do Capítulo 2.

Os polifenóis compreendem aqueles compostos fenólicos que possuam múltiplos anéis fenólicos na sua estrutura e podem ser divididos em classes de acordo com o número de anéis fenólicos e os elementos estruturais que os ligam (Waterhouse, 2002). Eles podem, ainda, associar-se entre si, aumentando a complexidade e diversidade desta classe de compostos. A composição dos polifenóis nos vinhos pode variar com o tipo, época de colheita, fatores do meio ambiente, processamento e armazenamento (Manach *et al.*, 2004).

Estes compostos, desempenham um papel muito importante na cor e sabor dos alimentos e o seu consumo regular na dieta, tem sido associado a efeitos benéficos na saúde humana. Particularmente, nos vinhos, existem alguns compostos fenólicos antioxidantes, que contribuem para uma redução do risco de doenças cardiovasculares e também possuem actividade contra inflamações, hipertensão, doenças cancerígenas, como o resveratrol, quercetina e ácido gálico (Lopez *et al.*, 2001; Dominguez *et al.*, 2001; Borbálan *et al.*, 2003; Fernández-Pachón *et al.*, 20014).

Os vinhos brancos, com um teor fenólico menor que os vinhos tintos, têm menos actividade antioxidante, apesar de alguns compostos fenólicos presentes nestes vinhos serem mais eficazes na inibição *in vitro* no processo de oxidação das LDL (Borbálan *et al.*, 2003; Tourtoglou *et al.*, 2014). Outros autores também referem que os compostos fenólicos nos vinhos brancos, são absorvidos e extensivamente metabolizados (Nardini *et al.*, 2009) e que podem contribuir positivamente para a protecção do coração (Cui *et al.*, 2012). As informações acima, sugerem que a composição fenólica e a actividade antioxidante dos vinhos brancos mereça mais atenção.



#### 4.1.2 Compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos são geralmente divididos em dois grandes grupos: ácidos benzóicos, contendo sete átomos de carbono (C1-C6) e os ácidos cinâmicos, que compreendem nove átomos de carbono (C3-C6). Estes compostos existem predominantemente como ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos que podem ocorrer tanto em sua forma livre ou conjugados (Garrido e Borges, 2013).

##### 4.1.2.1 Ácidos hidroxibenzóicos

Identificaram-se vários tipos de ácidos hidroxibenzóicos no vinho e na uva. Os mais abundantes, são o gálico, siríngico, vanílico, protocatecúico (Baderschneider e Winterhalter 2001).

O ácido gálico é descrito como sendo o composto fenólico importante, uma vez que é o precursor de todos taninos hidrolisáveis e está englobado no grupo dos taninos condensados. Ésteres etílicos de ácidos fenólicos também foram identificados no vinho (Kalithrakas *et al.*, 2009).

##### 4.1.2.2 Ácidos hidroxicinâmicos

Os ácidos hidroxicinâmicos, são a classe mais representativa de compostos fenólicos encontrados nas uvas e nos vinhos (Baderschneider e Winterhalter, 2001). Um exemplo destes, são os ácidos p-coumárico, cafeico e ferúlico. Estes ácidos são também responsáveis pelo processo de escurecimento do vinho e são também precursores de compostos voláteis (Kalithrakas *et al.*, 2009). Estes ácidos podem exibir formas isômeras, cis ou trans, sendo estes últimos mais abundantes na natureza.

Os principais ácidos hidroxicinâmicos encontrados nas uvas e nos vinhos, são o ácido caftárico e o ácido p-coumárico. A presença de uma ligação dupla no lado lateral conduz à existência dos seus isômeros, cis e trans. Nas uvas, o ácido caftárico é encontrado principalmente na forma trans, enquanto que o isômeros cis, foi encontrado para o p-coumárico, mas numa concentração insignificante. Este ácido trans-caftárico está localizado, principalmente na polpa da uva, e quando acontece o esmagamento, ele é rapidamente transferido para o mosto. Pelo contrário, os isômeros cis e trans do ácido p-coumárico, são menos extraíveis, uma vez que estão localizados na película da uva. Estes compostos são conhecidos como sendo parcialmente responsáveis pelas propriedades adstringentes das uvas e do vinho (Garrido e Borges, 2013).

Os ácidos hidroxicinâmicos, ainda têm uma particularidade muito importante, através da presença dos ácidos p-coumaroil e cafeoil, é possível identificar as diferentes variedades desta espécie, pois estes ácidos são referidos na literatura, como sendo marcadores taxonômicos (Somers *et al.*, 1987). Este grupo de ácidos são a principal classe de fenólicos em vinhos brancos, enquanto nos vinhos tintos são a principal classe de fenóis não flavonóides (Vanzo *et al.*, 2007).

O estudo destes fenólicos de baixo peso molecular, durante o envelhecimento dos vinhos espumantes produzidos com uvas tintas e brancas, revelou a presença de vários constituintes fenólicos, nomeadamente cis- e trans-caftárico, cis- e trans-fertárico, cis- e trans-caféico, e ácidos cis- e trans-p-cumárico e os seus derivados de éster etílico (Pozo- Bayón *et al.*, 2003).

#### 4.1.2.3 Flavonóides

Os flavonóides pertencem a uma classe química que compreende uma estrutura básica de 15 átomos de carbono, onde existem dois anéis aromáticos ligados através de um carbono 3 numa cadeia (C6-C3-C6), que pode ou não fazer parte do terceiro anel. Este carbono 3 (carbono esqueleto), é responsável pela diversidade química desta família de compostos. O agrupamento destes compostos em várias classes, que diferem principalmente no grau de oxidação do anel pirano central, é agrupado em flavonas, flavonóis, flavanonas, antocianinas e antocianinas, chalconas e dihidrochalconas (Baderschneider e Winterhalter, 2001).

As maiores concentrações de flavonóides nas uvas são encontrados na floração, no entanto, a seguir existe um decréscimo à medida que o bago vai aumentando de tamanho. A biossíntese dos flavonóides é observada durante o desenvolvimento do fruto e o maior aumento destes compostos é observado 3-4 semanas depois da floração (Mattivi *et al.*, 2006).

Na natureza, os flavonóides podem ocorrer tanto na forma livre, como conjugada, onde estão muitas vezes esterificados a uma ou duas moléculas de açúcar através de pelo menos um grupo hidroxilo (O-glicosídeos). Esta glicosilação pode acontecer em qualquer grupo hidroxilo, normalmente envolve o OH presente na posição C7 e C3 (flavonóis e flavonóides) ou em C3 e C5 (antocianinas) (Mattivi *et al.*, 2006; Jing *et al.*, 2008). O açúcar, normalmente associado a estes compostos glicosilados é a glucose.

#### 4.1.2.4 Flavonóis

Os flavonóis são caracterizados pela presença de uma dupla ligação entre átomos de C2 e C3, e um grupo hidroxilo no C3, também, muitas vezes chamado flavonas 3-hidroxi. Além disso, cerca de 90% dos flavonóis são hidroxilados em C3, C5 e C7, sendo, portanto, designado como 3,5,7- tri derivados hidroxilados (Castillo-Muñoz *et al.*, 2007)

Nas uvas, foram encontrados os seguintes flavonóis: quercetina, campferol, isorhamnetina (análogo de quercetina), miricetina, laricitrina (análogo de miricetina) e a siringetina (análogo de miricetina) (Hsu *et al.*, 2009).

Em vinhos brancos, apenas a quercetina, caempferol e isorhamnetina foram detectados. Outros flavonóides como a miricetina, laricitrina, e siringetina não foram detectados neste tipo de vinhos, um facto que revela que a enzima flavonóide 3',5'-hidroxilase não é detectada em castas brancas (Jeffery *et al.*, 2008; Mattivi *et al.*, 2006).

Em vinhos tintos, os flavonóis 3-O-glicosídeos, compreendem três séries diferentes, de acordo com a natureza do açúcar que lhes está ligado. Os glucosídeos estão presentes nos flavonóis (camferol, quercetina, isorhamnetina, miricetina, Laricitrina e siringetina), enquanto que os galactosídeos foram encontrados em menores quantidades. Os glucoronídeos estão descritos como sendo o terceiro tipo de flavonóis presentes na uva em pequenas quantidades, com a exceção da quercetina 3-O-glucoronídeo, que é tão abundante como a quercetina 3-O-glicosídeo. A quercetina 3-O-rutinosídeo (rutina), também foi detectada em uvas Petit Verdot, bem como a laricitrina 3-O-galactosídeo e a siringetina 3-O-galactosídeo noutras uvas tintas (Castillo-Muñoz *et al.*, 2009; Mattivi *et al.*, 2006).

Dos flavonóis, a quercetina, quantitativamente maioritária, actua indirectamente no perfil organoléptico.

#### 4.1.2.5 Flavanóis

Os flavan-3-óis são detectados nas uvas sob a forma monomérica, oligomérica e polimérica. Os principais monómeros detectados nas uvas são: a (+)-catequina, a (-)-epicatequina, a (+)-galhocatequina e a (-)-epigalhocatequina. As formas oligoméricas e poliméricas conhecidas como proantocianidinas (PACs), estão associadas a propriedades organolépticas (estabilidade da cor, adstringência e sabor amargo) (Singleton e Trousdale, 1992) e actividade biológica (propriedades antioxidantes, anticancerígenas e antiinflamatórias (Ricardo da Silva *et al.*, 1991; Vinson *et al.*, 1995).

Vários tipos de proantocianidinas foram identificadas nas grainhas e enganço, das uvas *Vitis vinifera* e também nos vinhos. Monómeros e dímeros foram também identificados na polpa (Wu *et al.*, 2003; Monagas *et al.*, 2003).

Nos vinhos brancos produzidos sem maceração pelicular, evitando um contacto prolongado com a pele das uvas, a catequina foi determinada como sendo a mais abundante dos flavonóides, sendo em grande parte responsáveis pelo sabor característico do vinho (Lunte *et al.*, 1988). Alguns derivados de catequina, ou seja, galocatequina, epigalocatequina, galato de epicatequina e galato de epigalocatequina, foram identificadas nas uvas e no vinho (Decendit *et al.*, 2002; Mattivi *et al.*, 2006).

#### 4.1.2.6 Antocianinas

As antocianinas são os pigmentos que representam a classe dos flavonóides das castas tintas, e que têm mais importância no parâmetro da cor do vinho.

Estas encontram-se nas películas, mais propriamente nas três primeiras camadas da hipoderme bem como na polpa de castas tintureiras, mais propriamente nos vacúolos celulares, acumulando-se no início do pintor até à maturação seguindo o ritmo de acumulação dos açúcares (Pirie e Mullins, 1977).

A designação genérica 'antocianas' é usada para designar as agliconas (antocianidinas) ou as suas formas heterósidas (antocianinas). Identificam-se, na uva e no vinho, cinco moléculas de antocianinas, consoante a substituição do radical lateral, distinguindo-se entre si pelo grau de hidroxilação e metoxilação do anel benzénico. As antocianinas do género *vitis* são a cinanidina (pigmento laranja), a delphinidina (pigmento vermelho azulado), a peonidina (pigmento vermelho), a petunidina e malvidina (ambas, pigmento vermelho azulado). As suas quantidades variam de casta para casta, sendo a malvidina a maioritária (He *et al.*, 2010; Koponen *et al.*, 2007).

É característico das *Vitis vinifera* encontrar-se uma molécula de glucose ligada na posição 3, uma vez que outras espécies são diglucósidas nas posições 3 e 5 (Ribéreau-Gayon e Stenestreet, 1965).

Os principais ácidos que podem esterificar a glucose na posição 6, são o ácido caféico, o ácido p-cumárico e o ácido acético.

A cor e a estabilidade das antocianinas dependem do número e da natureza dos substituintes. Enquanto a hidroxilação conduz ao aumento da tonalidade azul, a metoxilação tem o efeito oposto, enaltecendo a tonalidade vermelha. Por outro lado, as antocianinas metoxiladas são mais estáveis que as hidroxiladas, uma vez que as moléculas orto-hidroxiladas são transformadas mais facilmente em quinomas (Bourzeix, 1976). A um determinado pH as antocianinas-3-glucósido são mais coradas que as antocianinas-3,5-diglucósido. Da mesma forma as antocianinas podem ser coradas ou não consoante o pH do meio, a sua concentração e a presença ou não de co-pigmentação (Mazza e Brouillard, 1987).

Como já foi referido para além do pH, as interações moleculares das antocianinas com outros compostos afectam a sua estabilidade, contribuindo desta forma para a enorme variedade de cores que estes pigmentos exibem (Heredia *et al.*, 1998). A este fenómeno dá-se o nome de co-pigmentação. Neste fenómeno ocorre uma interacção molecular através ligações de hidrogénio e interações hidrofóbicas entre as antocianinas e outras moléculas (não coradas) que actuam como copigmentos (Davies e Mazza, 1993). Os copigmentos encontrados, pertencem a diversas famílias de compostos tais como flavonóides (em particular os flavanóis), ácido fenólicos, alcalóides, aminoácidos e ácidos orgânicos.

A quantidade de antocianinas, também está dependente do tipo de vinificação e a duração ou condições em que esta ocorre. Nas uvas, a concentração destes pigmentos é afectada por vários factores, como sejam, a cultivar, a maturação e especialmente a intensidade de luz e temperatura (Zoecklein *et al.*, 1995; Ferrandino e Guidoni, 2010).

#### 4.1.2.7 Taninos

Os taninos são compostos polifenólicos com propriedades adstringentes, que causam a precipitação das proteínas. São geralmente divididos em duas classes: taninos hidrolisáveis e taninos

condensados. Os taninos naturais presentes nas uvas e no vinho são predominantemente condensados (Linskens e Jackson, 1988; Scalbert, 1993).

Nos vinhos jovens, os taninos ocorrem principalmente na forma de dímeros ou trímeros. No entanto, a concentração destas espécies oligoméricas diminui com o envelhecimento devido a processos de oxidação e precipitação.

Os taninos hidrolizáveis são polifenóis complexos que podem ser degradados através de alterações de pH, bem como por hidrólise enzimática ou não enzimática, em fragmentos menores, principalmente açúcares e ácidos fenólicos. Um exemplo destes taninos é o ácido gálico e o ácido elágico. Estes ácidos são geralmente esterificados com a glucose, obtendo-se assim cerca de 500 a 2800 espécies de baixo peso molecular. Esta classe de taninos foi nomeada como, galotaninos (hidrolisam em ácido gálico) ou elagitaninos (hidrolisam em ácido gálico). O envelhecimento em barricas de carvalho é conhecido por promover a extração de compostos de baixo peso molecular, principalmente os elagitaninos (Koponen *et al.*, 2007). Por tudo isto, o ácido elágico, é considerado um marcador de envelhecimento (Matejice *et al.*, 2005).

Os taninos condensados ou proantocianidinas são compostos poliméricos que dão origem a antocianidinas após hidrólise (Koponen *et al.*, 2007; Linskens e Jackson, 1988; Silva *et al.*, 1991). Eles existem em quantidades residuais nos componentes sólidos de uvas (pele, grainha), bem como na polpa. A quantidade de proantocianidinas (estrutura e grau de polimerização) depende da sua localização na uva. Estes compostos são transferidos para o mosto durante a vinificação (esmagamento, maceração e fermentação) (Koponen *et al.*, 2007; Linskens e Jackson, 1988; Silva *et al.*, 1991).

As proantocianidinas, geralmente ocorrem como oligómeros e polímeros de flavanóis. As proantocianidinas identificados em uvas da espécie *Vitis vinifera* são, principalmente, os oligómeros e polímeros de (+) - catequina e (-) – epicatequina (Koponen *et al.*, 2007; Zoecklein *et al.*, 1995). Estes existem em diferentes partes da uva, nomeadamente, na grainha, são polímeros de flavanóis (catequina, epicatequina e monómeros da epigalocatequina), já os taninos presentes na película, contêm, epigalocatequina, quantidades vestigiais de galocatequina e epigalocatequina galato (He *et al.*, 2008; Hellström *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2010).

Este tema tem sido muito estudado na ciência vitivinícola, pois estes compostos contribuem maioritariamente para as características organolépticas do vinho (adstringência, cor e sabor). Além disso as proantocianidinas têm um papel muito importante no envelhecimento do vinho, devido à sua oxidação, condensação e polimerização.

#### 4.1.2.8 Estilbenos

Os estilbenos são compostos fenólicos que compreendem dois anéis aromáticos, ligados por uma ponte de etileno. O resveratrol é o estilbeno mais referido na literatura como estando presente nas uvas e no vinho. Este também é considerado por alguns autores como sendo uma fitoalexina, ou seja, uma toxina produzida nas uvas devido a um fungo, por exemplo a *Botrytis cinerea* e também um composto produzido por um stress abiótico (radiação UV, catálise de metais pesados, etc.) (Lima *et al.*, 1999; Moreno-Labanda *et al.*, 2004; Pezet *et al.*, 2003; Püssa, *et al.*, 2006).

Uma vez que o resveratrol está presente na película das uvas, a sua concentração no vinho, depende maioritariamente da vinificação e das técnicas enológicas utilizadas. Assim, os vinhos resultantes de macerações mais longas contêm um teor mais elevado de resveratrol. A concentração deste composto também é superior em vinhos tintos, em relação aos vinhos brancos (Lima *et al.*, 1999; Moreno-Labanda *et al.*, 2004; Pezet *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2005; Püssa *et al.*, 2006). Uma percentagem elevada de cis-resveratrol está presente no vinho, embora este isômero seja detectado em quantidades vestigiais nas uvas.

#### 4.1.2.9 Outros compostos

O hidroxitirosol e o tirosol são álcoois superiores formados durante o processo de fermentação, pela transformação microbiana de aminoácidos. O tirosol, composto detectado em vinhos brancos e tintos forma-se durante a fermentação alcoólica a partir de um aminoácido, a tirosina. O tirosol presente nos vinhos vai depender da concentração dos açúcares e da tirosina presentes no mosto (Ribéreau-Gayon, 2006 ; Moreno-Arribas e Polo, 2008), no entanto, é independente do tipo de vinho ou mesmo da idade deste (Di Stefano, 1999).

Os ésteres etílicos dos ácidos benzóicos (galato de etilo) e cinâmicos (cafeato e coumarato de etilo) apenas se detectam no vinho e são formados a partir da condensação entre o etanol e os ácidos existentes na uva (Makris *et al.*, 2003).

### 4.2 Factores que influenciam os compostos fenólicos e a composição química do vinho

A composição fenólica do vinho depende das castas, das condições de vinificação, embora uma grande variedade de variáveis como a casta, práticas de viticultura e o processo de vinificação, podem também afectar a sua composição fenólica. O ambiente e as condições climáticas, doenças das plantas, solo e localização geográfica, parecem influenciar a concentração dos compostos fenólicos nas uvas (Macheix *et al.*, 1994; Mullero *et al.*, 2009; Gomez-Plaza *et al.*, 2010; Orduña, 2010; Cejudo-Bastante *et al.*, 2011)

As alterações qualitativas que ocorrem na composição fenólica do vinho, em comparação com a composição das uvas, devem-se principalmente à produção de novos derivados fenólicos, tais como tirosol, flavonóides e ácidos fenólicos livre (para-hidroxibenzóico, gálico, p-cumárico, cafeico, etc.). Os derivados dos ácidos hidroxicinâmicos são um bom exemplo: um terço não sofre qualquer alteração durante o processamento e armazenamento, o outro terço é oxidado e modificado por meio de reacções de complexação das proteínas (Macheix *et al.*, 1994).

O ambiente em que o mosto e vinho são processados e ou/envelhecidos, podem também contribuir para a geração de novos compostos fenólicos, simples fenóis voláteis ou não voláteis, flavonóides e taninos hidrolisáveis, podem ser extraídos progressivamente a partir da madeira, modificando assim a composição do vinho, bem como as suas características organolépticas (Macheix *et al.*, 1994).

#### 4.2.1 Efeito da casta

Os compostos fenólicos representam, depois dos hidratos de carbono e ácidos, os terceiros constituintes com maior concentração nas uvas. Estes compostos são distribuídos pela película, engaço, polpa e grainha (Shi *et al.*, 2003; Makris *et al.*, 2008).

O teor de fenólicos totais da película da uva varia com a casta, solo, composição, clima, origem geográfica, práticas de cultivo, exposição a doenças, tais como infecções por fungos (Bruno e Sparapano, 2007). De facto, o conteúdo de compostos fenólicos nas uvas é claramente afectada por quatro factores agroecológicos: a cultivar, o ano de produção (isto é, as condições climáticas, de ano para ano), o local de produção (o efeito da origem geográfica das vinhas, química do solo e adubação), e do grau de maturação (Hernandez-Jimenez, *et al.*, 1997).

Alguns autores têm estudado a definição dos efeitos das condições de crescimento da uva e da composição fenólica, através do impacto da radiação solar e temperatura nas uvas e mais especificamente a sua composição de flavonóides (Ristic *et al.*, 2010). Os resultados mostraram que a concentração e composição de flavonóides foi determinada pelos efeitos complexos combinados de radiação solar e temperatura. Enquanto a exposição moderada de sol e temperatura das uvas foram favoráveis para o aumento de antocianinas, foi observado um aumento de taninos na película, em uvas expostas à luz solar ou a partir de vinhas de baixo vigor em comparação, com uvas de sombreamento (Ristic *et al.*, 2010). Ao mesmo tempo, a concentração de taninos na grainha foi a menos suscetível a mudanças nas condições de luz/temperatura (Ristic *et al.*, 2010). Na verdade, a maturação está associada a polimerização de fenóis, que leva a uma diminuição acentuada da adstringência (Kennedy *et al.*, 2001; Zoecklein *et al.*, 1995).

Neste caso, pode-se concluir que ambas as mudanças qualitativas e quantitativas na composição fenólica de uvas estão associadas à sua fase de desenvolvimento, assim como a factores ambientais

tais como a luz e temperatura. Estas variações são a causa, ou talvez uma consequência, de respostas fisiológicas sobre certos sistemas biológicos.

#### 4.2.2 Efeito do processo de vinificação

Os primeiros passos de degradação dos compostos fenólicos começam na vinificação e continuam durante o armazenamento (Gómez-Plaza e Cano-López, 2011). No entanto, durante as etapas de vinificação e tratamento dos vinhos, tais como, filtração, centrifugação e estabilização pelo frio, também podem modificar significativamente a composição e, conseqüentemente, a cor do vinho (principalmente no vinho tinto) (Gambutí *et al.*, 2004; Netzel *et al.*, 2003).

A maceração pelicular antes da fermentação alcoólica é um processo durante o qual as uvas, esmagadas e desengaçadas são maceradas no seu próprio mosto em condições controladas (tempo e temperatura) de modo a obter vinhos de maior qualidade. Nos vinhos brancos sujeitos a este processo são extraídos compostos responsáveis pelo aroma (Falqué e Fernadéz, 1996; Darias-Martin *et al.*, 2004) e componentes fenólicos (Gómez-Miguéz e Heredia, 2004; Gómez-Miguéz *et al.*, 2007; Ho *et al.*, 1999) existentes nas películas das uvas, com resultados semelhantes aos de um vinho tinto para a extracção dos compostos fenólicos (Furhman *et al.*, 2001).

Os métodos de vinificação e procedimentos tecnológicos (maceração, fermentação, clarificação, etc. envelhecimento) podem alterar a concentração e composição dos compostos fenólicos e, também a intensidade da cor e a tonalidade de vinhos tintos (Balik *et al.*, 2008). O processo de clarificação do vinho, diminui o teor de compostos voláteis e muitas vezes também representa interfere no conteúdo de polifenóis. A gama de alterações e, principalmente, as perdas de compostos fenólicos individuais são dependentes do tipo de agente e a estrutura química de clarificação dos fenóis (Balik *et al.*, 2008).

As várias etapas da vinificação, podem ser utilizadas com o objectivo de haver uma maior/menor extracção de compostos fenólicos, alterando a sua concentração qualitativamente ou quantitativamente no vinho (Netzel *et al.*, 2003). A fermentação prolongada do vinho, geralmente é responsável pelo aumento da concentração de taninos, que se vai traduzir num vinho mais encorpado e com sabor mais adstringente. Além disso, esta adstringência também é aumentada por prensagens muito vigorosas, que pode conduzir a um certo amrgor, pela extracção de taninos e antocianinas. Nesta situação, a oxidação enzimática dos fenóis é aumentada, levando a um escurecimento do mosto e às alterações organolépticas resultantes. Outros fatores também podem afetar as características do vinho, tais como a temperatura, o teor de etanol, a adição de produtos químicos específicos (por exemplo sulfuroso) (Di Stefano, 1999).



### 4.2.3 Efeito do envelhecimento

Durante o processo de envelhecimento do vinho, a composição fenólica também altera, quantitativamente ou qualitativamente. Nesta fase está associada a presença de ésteres hidroxicinâmicos, antocianidinas e taninos. Estas alterações são refletidas na cor e adstringência do vinho e a natureza das antocianinas presentes são determinados pelo tipo de vinho e pelas suas condições de armazenamento. O teor de antocianinas diminui com o envelhecimento, embora esta modificação química, não seja linear com o tempo, é acompanhada por uma mudança de cor muito clara. Esta característica é muitas vezes utilizada como um padrão de qualidade para os vinhos envelhecidos. A temperatura de armazenamento é um dos principais fatores responsáveis pela perda de antocianinas: tratamentos térmicos e enzimáticos em condições anaeróbias alteram o equilíbrio das antocianinas. Por exemplo 2, 4, 6-tri-hidroxi-benzaldeído e ácido siringico podem ser formados a partir de maldivina 3-O-glucósido (Saucier, 2010).

### 4.3 Determinação de compostos fenólicos em vinhos

Na Tabela 4.1 apresentam-se os teores de alguns compostos fenólicos detectados no vinho. Como já foi referido, o teor destes compostos presentes nos vinhos depende do processo de vinificação, já que, alguns dos compostos fenólicos estão presentes em diferentes concentrações nas diferentes partes do bago de uva, também as condições de vinificação podem favorecer a extração a partir dessas matérias-primas e por outro lado podem favorecer a ocorrência de reacções químicas. Numa fase inicial do processo de vinificação e após o esmagamento da uva, poderá optar-se por maceração pelicular, e esta opção condicionará as características sensoriais e químicas que se pretendem obter para cada vinho.

A literatura conta com diversos estudos que se debruçaram sobre a o perfil e a quantificação de compostos fenólicos em vinhos, alguns dos quais focando a diferença entre vinhos tintos e brancos e diferentes castas, tal como o aqui trabalho apresentado.

De ressaltar a quase ausência de trabalhos desta natureza em castas portuguesas e mesmo o estudo de perfil de fenólicos em vinhos portugueses.

Esta pesquisa bibliográfica foi compilada e apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Concentração (mg/L) de compostos fenólicos individuais e respectivas gamas de concentração da literatura consultada.

Composto	Tipo de vinho/Castas	Valores (mg/L)	Autores
<b>Ácido gálico</b>	Vinho Tinto	39-61	Castellari <i>et al.</i> , 2002
	Vinho Tinto	13,25-16,39	G. Özkan e GöktürkBaydar, 2006
	Vinho Tinto	21,6-27,9	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	10-30-25,69	Woraratphoka <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	38-150	A. Stäsko <i>et al.</i> , 2008
	Vinho Tinto	15,63-24,47	Gómez-Alonso <i>et al.</i> , 2008
	Vinho Tinto	9,0-23,0	Alén-ruiz <i>et al.</i> , 2009
	Vinho Tinto	40,85-45,88	Ertan Anli e Vural, 2009
	Cabernet Sauvignon	61,22-68,43	Ertan Anli e Vural, 2009
	Merlot	51,99-52,12	Ertan Anli e Vural, 2009
	Vinho Tinto	17,77-41,90	Li <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	3,17-37,30	Vrcek <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	51,2-179,4	Seruga <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	6,01-10,90	Cejudo-Bastante <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	44,1-54,8	Ginjon <i>et al.</i> , 2011
	Syrah	30,49-35,35	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	24,07-50,80	Porgal e E. Büyüktuncel, 2012
	Cabernet Sauvignon	20,78-33,59	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Vinho Tinto	32,85-54,44	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	21,38-69,64	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	24,79-117,84	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Syrah	185-523	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Merlot	303-847	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Cabernet Sauvignon	177-641	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Branco	1,6-13,0	Castellari <i>et al.</i> , 2002
	Vinho Branco	1,9-84,7	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	n.d-10,2	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	n.d.-89,2	Villaño <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	n.d.-1,25	Woraratphoka <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Branco	5-117	A. Stäsko <i>et al.</i> , 2008
Vinho Branco	0,33-0,55	Hernanz <i>et al.</i> , 2009	
Vinho Branco	0,05-9,22	Kallithraka <i>et al.</i> , 2009	
Vinho Branco	0,47-1,22	Vrcek <i>et al.</i> , 2011	
Vinho Branco	7,56	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014	
Vinho Branco	2,11-38,48	Tauchen <i>et al.</i> , 2015	
Vinho Rosé	10,1	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014	
<b>Hidroxitirosol</b>	Vinho Tinto	3,89	Di Tommaso <i>et al.</i> , 1998
	Vinho Tinto	1,98	Minuti <i>et al.</i> , 2006
	Merlot	9,46-15,10	Suárez <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Branco	n.d-45,6	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	n.d-18,3	Villaño <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	2,69	Dudley <i>et al.</i> , 2008

Tabela 4.1 (continuação)

Composto	Tipo de vinho/Castas	Valores (mg/L)	Autores
Ácido síringico	Vinho Tinto	4,2-6,4	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	4,39-4,71	Ertan Anli e Vural, 2009
	Cabernet Sauvignon	5,01-5,21	Ertan Anli e Vural, 2009
	Merlot	4,82-5,09	Ertan Anli e Vural, 2009
	Syrah	2,56-3,56	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	0,99-4,22	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	2,55-5,16	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	5,17-12,59	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Syrah	n.d.-25,4	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Merlot	5,4-21,5	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Cabernet Sauvignon	n.d.-14,1	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Branco	n.d.-2,12	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	0,10-0,40	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
Catequina	Vinho Branco	n.d.-143,1	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	n.d.-3,55	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Tinto	8,7-23,9	Suárez <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	31,98-32,78	Ertan Anli e Vural, 2009
	Cabernet Sauvignon	20,23-25,73	Ertan Anli e Vural, 2009
	Merlot	19,38-20,39	Ertan Anli e Vural, 2009
	Merlot	25,03-34,71	Fortes Gris <i>et al.</i> , 2011
	Syrah	19,54-29,72	Fortes Gris <i>et al.</i> , 2011
	Syrah	20,60-40,92	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	37,11-61,17	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Merlot	26,19-72,17	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	46,55-56,88	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Cabernet Sauvignon	53,49-74,93	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	20,38-47,7	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	109-411	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Merlot	n.d.-649	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
Cabernet Sauvignon	114-327	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015	
Procianidina B1	Vinho Branco	n.d.-32,6	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	n.d.-109	Villaño <i>et al.</i> , 2006
	Merlot	4,96-11,44	Suárez <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	42,45	Gómez-Alonso <i>et al.</i> , 2007
	Cabernet Sauvignon	13,68-33,64	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Merlot	29,67-79,75	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	30,38-70,56	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Cabernet Sauvignon	38,80-98,84	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
Galato de etilo	Vinho Branco	0,98	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Rosé	1,24	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	6,01-8,86	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	4,31-8,21	Bai <i>et al.</i> , 2013

Tabela 4.1 (continuação)

Composto	Tipo de vinho/Castas	Valores (mg/L)	Autores
Epicatequina	Vinho Branco	n.d.-143,1	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	n.d.-3,36	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	n.d.-5,4	Villaño <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Tinto	1,8-3,7	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	26,61-29,48	Ertan Anli e Vural, 2009
	Cabernet Sauvignon	50,66-58,93	Ertan Anli e Vural, 2009
	Merlot	26,77-27,10	Ertan Anli e Vural, 2009
	Merlot	10,44-16,08	Fortes Gris <i>et al.</i> , 2011
	Syrah	9,14-11,89	Fortes Gris <i>et al.</i> , 2011
	Syrah	3,36-10,11	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	21,59-45,99	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	2,68-10,81	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Merlot	11,14-49,80	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	19,62-39,39	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Cabernet Sauvignon	13,06-35,80	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
Ácido caftárico	Vinho Branco	16,3-449,0	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	50,9-203	Villaño <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Tinto	0,0-5,5	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Cabernet Sauvignon	1,36-5,46	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	147-243	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Merlot	188-266	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Cabernet Sauvignon	243-412	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
Ácido trans-caftárico	Vinho Branco	n.d-37,2	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Chardonnay	14,71	Mitic <i>et al.</i> , 2010
	Syrah	0,07-15,35	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	68,68-150,97	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	n.d.-0,34	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
Ácido cis-caftárico	Syrah	n.d.-0,35	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Syrah	0,07-15,55	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	1,41-2,80	Gris <i>et al.</i> , 2013
Ácido coutárico	Vinho Branco	2,4-99,7	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	n.d-10,7	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	7,3-96,5	Villaño <i>et al.</i> , 2006
	Chardonnay	2,76	Mitic <i>et al.</i> , 2010
	Vinho Tinto	0,11-0,21	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Syrah	37,2-71,2	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Merlot	25,8-47,7	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Cabernet Sauvignon	53,9-74,6	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
Ácido trans-coutárico	Syrah	n.d.-2,71	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	14,69-35,28	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	n.d.-2,71	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
Ácido cis-coutárico	Syrah	n.d.-0,50	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	3,61-17,89	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	n.d.-0,51	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014

Tabela 4.1 (continuação)

Composto	Tipo de vinho/Castas	Valores (mg/L)	Autores
Ácido cafeico	Vinho Branco	6,4-206,7	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	n.d-4,34	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	n.d.-5,1	Villaño <i>et al.</i> , 2006
	Chardonnay	1,57	Mitic <i>et al.</i> , 2010
	Vinho Branco	0,91-7,41	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Tinto	2,2-8,7	Castellari <i>et al.</i> , 2002
Ácido cafeico	Vinho Tinto	5,92-23,58	Ozkan e GokturkBaydar, 2002
	Vinho Tinto	3,9-5,1	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	1,58-13,74	Woraratphoka <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	9-27	A. Stäske <i>et al.</i> , 2008
	Vinho Tinto	20,6-72,0	Alén-Ruiz <i>et al.</i> , 2009
	Vinho Tinto	2,02-17,28	Li <i>et al.</i> , 2009
	Vinho Tinto	2,23-3,48	Vrcek <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	3,2-18,6	Seruga <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	15,2-29,9	Cejudo-Bastante <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	5,3-7,6	Ginjon <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	0,96-3,67	Porgali e Buyuktuncel, 2012
	Cabernet Sauvignon	5,31-10,78	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Vinho Tinto	3,15-27,05	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Syrah	15,6-404,4	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Merlot	11,5-19,3	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Cabernet Sauvignon	11,1-31,5	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
Ácido trans-cafeico	Syrah	1,39-24,30	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	4,32-10,48	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	1,39-22,66	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
Ácido trans-fertárico	Vinho Branco	5,0-39,8	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Syrah	n.d.-1,24	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	1,46-5,21	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	n.d.-1,47	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
Ácido p-coumárico	Vinho Branco	2,4-57,5	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	n.d-4,06	Fernández-Pachón <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	n.d.-4,3	Villano <i>et al.</i> , 2006
	Chardonnay	n.d	Mitic <i>et al.</i> , 2010
	Vinho Branco	0,73-2,43	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Tinto	0,8-0,28	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Cabernet Sauvignon	2,64-10,25	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	1,27-5,46	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	n.d.-14,3	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Merlot	1,1-21,9	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Cabernet Sauvignon	n.d-11,4	Ivanova-Petropulos <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Tinto	2,92-16,53	Tauchen <i>et al.</i> , 2015

Tabela 4.1 (continuação)

Composto	Tipo de vinho/Castas	Valores (mg/L)	Autores
Ácido trans-p-coumárico	Syrah	4,00-46,10	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	2,33-7-73	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	4,01-46,68	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
Ácido ferúlico	Vinho Branco	0,0-7,7	Makris <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	n.d-0,4	Villáno <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	0,17-0,52	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Tinto	0,0-0,22	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	2,06-2,96	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	nd-1,41	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	n.d.-1,57	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
Resveratrol	Vinho Branco	<0,03	Siemann and Creasy, 1992
	Vinho Branco português	0-2,1	Ribeiro de Lima, 1999
	Fernão Pires	0,04-0,05	Sun <i>et al.</i> , 2003
	Chardonnay	0,03	Sun <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Rosé português	0,09-0,25	Sun <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Branco	n.d.-7,95	Feijó <i>et al.</i> , 2008
	Vinho Branco	n.d.-0,32	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Tinto	1,14-2,96	Goldberg <i>et al.</i> , 1996
	Tinta Miúda	7,5-24,9	Sun <i>et al.</i> , 2003
	Cabernet Sauvignon	1,0-1,3	Sun <i>et al.</i> , 2003
	Merlot	3,7-10,2	Sun <i>et al.</i> , 2003
	Vinho Tinto	0,10-14,32	Mark <i>et al.</i> , 2005
	Vinho Tinto	n.d.-16,15	Feijó <i>et al.</i> , 2008
	Vinho Tinto	0,76-6,75	Lucena <i>et al.</i> , 2010
	Vinho Tinto	0,05-10,87	Paulo <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	0,40-3,62	Li <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	36,1-44,1	Tenore <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	0,00-1,75	Kostadinovic <i>et al.</i> , 2012
	Vinho Tinto	0,48-3,78	Atanackovic' <i>et al.</i> 2012
	Cabernet Sauvignon	0,44-5,25	Bai <i>et al.</i> , 2013
Vinho Tinto	0,43-8,71	Tauchen <i>et al.</i> , 2015	
Miricetina glucosídeo	Syrah	4,48-8,28	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	5,04-8,36	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	4,28-8,54	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
Rutina	Vinho Branco	n.d	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Syrah	0,50-1,89	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	4,24-5,98	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	0,35-1,89	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Merlot	2,37-7,03	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	2,85-18,19	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Cabernet Sauvignon	3,48-13,92	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	n.d-14,46	Tauchen <i>et al.</i> , 2015

Tabela 4.1 (continuação)

Composto	Tipo de vinho/Castas	Valores (mg/L)	Autores
<b>Laricitrina glucosídeo</b>	Syrah	1,34-4,81	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	2,94-6,48	Bai <i>et al.</i> , 2013
<b>Miricetina</b>	Vinho Branco	n.d.	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Tinto	0-13,8	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	1,57-4,45	Fang <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	4,91-13,10	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	6,22-8,62	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Vinho Tinto	9,33-16,47	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Merlot	2,30-10,22	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	2,70-6,17	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Cabernet Sauvignon	1,97-8,39	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	1,43-4,41	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	2,63-18,67	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
<b>Quercetina</b>	Vinho Branco	n.d-3,4	Villaño <i>et al.</i> , 2006
	Vinho Branco	n.d.	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Tinto	3,5-6,2	Castellari <i>et al.</i> , 2002
	Vinho Tinto	2,29-3,87	Ozkan e GokturkBaydar, 2002
	Vinho Tinto	0,17-4,87	Fang <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	2,3-11,8	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	n.d.-3,74	Worathphoka <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	0,338-1,382	DiMajo <i>et al.</i> , 2008
	Vinho Tinto	0,23-6,05	Lucena <i>et al.</i> , 2010
	Vinho Tinto	0,20-4,12	Vrcek <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	0,06-0,19	Li <i>et al.</i> , 2009
	Vinho Tinto	1,2-7,0	Seruga <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	0,42-1,04	Cejudo-Bastante <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	1,2-15,7	Ginjon <i>et al.</i> , 2011
	Vinho Tinto	0,60-4,65	Porgali e Buyuktuncel, 2012
	Syrah	7,85-25,0	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	8,15-11,13	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Vinho Tinto	7,49-27,44	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	7,72-27,82	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Merlot	3,59-16,68	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	4,42-10,79	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Cabernet Sauvignon	2,19-13,12	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	n.d-14,44	Tauchen <i>et al.</i> , 2015

Tabela 4.1 (continuação)

Composto	Tipo de vinho/Castas	Valores (mg/L)	Autores
Campferol	Vinho Branco	n.d.	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
	Vinho Tinto	0-1,2	Bautista-Ortís <i>et al.</i> , 2007
	Vinho Tinto	0,06-0,20	Fang <i>et al.</i> , 2007
	Syrah	0,57-0,79	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	n.d -3,53	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Vinho Tinto	0,23-1,65	Gris <i>et al.</i> , 2013
	Syrah	0,56-1,05	Fernández de Simón <i>et al.</i> , 2014
	Merlot	0,15-1,15	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Syrah	0,66-1,27	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Cabernet Sauvignon	0,13-1,11	Van Leeuw <i>et al.</i> , 2014
	Vinho Tinto	n.d-1,68	Tauchen <i>et al.</i> , 2015
Laricitrina	Syrah	1,34-4,41	Sanz <i>et al.</i> , 2012
	Cabernet Sauvignon	1,61-8,62	Bai <i>et al.</i> , 2013
	Vinho Tinto	1,67-3,41	Gris <i>et al.</i> , 2013

n.d. – não detectado

#### 4.4. Métodos analíticos

Muitos investigadores têm trabalhado na separação, identificação, quantificação e aplicação de compostos fenólicos em vinhos, sabendo que não são técnicas fáceis, pois existem muitas substâncias de grande polaridade e muito reactivas.

Os métodos utilizados em análises de compostos fenólicos podem ser classificados em determinação de compostos fenólicos totais, quantificação individual e/ou de um grupo ou classe de compostos fenólicos (Moure *et al.*, 2001).

A solubilidade dos fenólicos varia de acordo com a polaridade do solvente utilizado, o grau depolimerização dos fenólicos e suas interações com outros constituintes. Os solventes mais utilizados para a extração destes compostos são metanol, etanol, acetona, água, acetato de etilo, propanol, dimetilformaldeído, acetonitrilo e outras combinações (Naczki *et al.*, 2004).

A técnica analítica mais utilizada para a determinação de polifenóis em vinhos tem sido a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detectores de diodos (DAD), fluorescência (FD) (Viñas *et al.*, 2000; Rodriguez-Delgado *et al.*, 2001; Vitrac *et al.*, 2002), eletroquímico (ED) (Bocchi *et al.*, 1996; Kolouchová-Honzlíková *et al.*, 2004) e espectrometria de massa (MS). Este último tem sido largamente utilizado, devido à possibilidade de obter informações sobre a estrutura química do analito (Flamini 2003). É importante salientar que existem outras técnicas, que são utilizadas, como a eletroforese capilar (CE) (Sáenz-López *et al.*, 2004; Vendar *et al.*, 2005) e a cromatografia micelar eletrocínética (MEKC) (Watanabe *et al.*, 1998). Também é possível empregar a cromatografia gasosa (CG), porém há a necessidade de passar os analitos por um processo de derivatização, devido à baixa volatilidade



dos mesmos. Recentemente tem sido reportado uma nova tecnologia em cromatografia líquida, que é a cromatografia líquida de ultra eficiência (UPLC). A maioria dos trabalhos publicados sobre esta técnica foram realizados nos últimos 10 anos (Hurchwell *et al.*, 2005; Leandro *et al.*, 2006; De Brouwer *et al.*, 2010) demonstrando assim que é uma técnica que surgiu recentemente. A Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) no modo fase reversa com fase estacionária C18 tem sido o mais usado para a separação dos compostos fenólicos. As fases móveis mais comumente empregadas consistem no acetonitrilo ou metanol, com uma mistura ácida diluída com ácido acético (Malovana *et al.*, 2001) ou ácido fórmico (Bravo *et al.*, 2006; Preys *et al.*, 2006).

O detector mais usado é, sem dúvida, o detector de diodos (DAD), pois os flavonóides apresentam duas bandas características com máximos entre 300 a 550nm (banda I) e 240 a 285nm (banda II). O comprimento de onda utilizado para a detecção varia bastante, sendo que os comprimentos mais utilizados são 280 nm e 210 nm. Alguns autores justificam o uso de 210 nm pela relação sinal:ruído apresentada. Mais recentemente, o acoplamento a espectrometria de massas possibilitou a confirmação da identidade dos analitos, bem como a obtenção de dados que podem ajudar na elucidação de reações e mecanismos complexos envolvidos no envelhecimento de vinhos (Dominguez *et al.*, 2000; Alcalde-Eon *et al.*, 2006).

Uma excelente estratégia é a combinação de detectores para proporcionar uma melhoria na seletividade e sensibilidade dos métodos analíticos, como a união de duas técnicas de detecção, por exemplo, cromatografia líquida com detector de fotodiodos e espectrómetro de massas (Ratola *et al.*, 2004).

#### **4.5. Materiais e Métodos**

Neste trabalho, os vinhos foram analisados por HPLC-DAD, para a determinação de compostos fenólicos, cuja presença nesta matriz, é referida com maior frequência na literatura.

##### **4.5.1 Materiais, Reagentes e Equipamentos**

Os solventes utilizados (acetonitrilo, acetato de etilo e metanol), todos de grau HPLC, foram adquiridos, respetivamente, às empresas J.T. Baker, Fisher Scientific e Carlo Erba. O ácido fórmico é da marca Panreac.

Os padrões, ácido gálico, hidroxitirosol, ácido siríngico, quercetina, procianidina B1, catequina, epicatequina, galato de etilo, ácido ferúlico, ácido cafeico, e ácido p-cumárico, resveratrol, miricetina, rutina, campferol – foram adquiridos à Sigma-Aldrich.

A análise cromatográfica para quantificação de compostos fenólicos, foi realizada num cromatógrafo líquido de alta eficiência (Spectra System) equipado com uma bomba binária de gradiente (Spectra

System P2000), um amostrador automático (Spectra System AS1000), um detetor de díodos (Spectra System UV6000LP) e um controlador UV (Spectra System SN4000). Os dados foram adquiridos através do programa informático Xcalibur™ 2.0.6 (Thermo Fisher Scientific Corporation), com varrimento entre 200 e 600 nm, com um intervalo de 1 nm. A separação foi realizada numa coluna C-18 de fase reversa (UP-50DB-25K), Uptisphere 5 $\mu$  ODB, (Interchrom, França)

O tratamento estatístico foi efectuado com recurso ao programam informático SPSS (IBM® SPSS® Statistics, versão 17 e versão 21). Determinou-se a análise de variância com um factor (ANOVA a um factor) e determinou-se também comparações múltiplas de médias através do Teste de Tukey. O nível de significância estatística utilizado foi  $< 0,05$ .

As correlações entre os diversas variáveis foram realizadas através do coeficiente de correlação linear de Pearson, situando-se os níveis de significância estatística em  $p < 0,01$ , para correlações muito significativas, e em  $p < 0,05$  para correlações significativas. Definiu-se a seguinte classificação em relação às correlações encontradas  $0,00 < r < 0,30$ , correlação fraca;  $0,30 \leq r < 0,60$ , correlação moderada;  $0,60 \leq r < 0,90$ , correlação forte;  $0,90 \leq r < 1$ , correlação muito forte (Callegari-Jacques, 2003).

## **4.5.2 Procedimento de análise**

### **4.5.2.1 Preparação da amostra**

As amostras foram injectadas directamente em HPLC-DAD, depois de filtradas com filtro de 0,45  $\mu$ m, conforme outros autores (Revilla e Ryan, 2000; López *et al.*, 2001; Gómez-Alonso *et al.*, 2007; Mulero *et al.*, 2011; Baroni *et al.*, 2012; Schwarz *et al.*, 2012; Gómez-Gallego *et al.*, 2012; Atanacković *et al.*, 2012).

### **4.5.2.2 Análise cromatográfica**

A separação cromatográfica foi efectuada de acordo com uma metodologia desenvolvida por (Bravo *et al.*, 2006) para determinação de compostos fenólicos em vinhos, em HPLC-DAD, num coluna C-18. As amostras foram filtradas e injectadas uma alíquota de 20  $\mu$ L. A fase móvel foi constituída por um solvente aquoso – ácido fórmico a 0,5% (v/v) (eluente A) –, e uma mistura de solvente orgânico (eluente B) – ácido fórmico, acetonitrilo e água desionizada, na proporção volumétrica de 5:400:595. Todos os solventes foram desagaseificados em banho de ultrassons, antes da sua utilização. A eluição decorreu a um fluxo de 0,7 mL/min, utilizando a seguinte programação da bomba: início da eluição com 100% do eluente A, seguindo-se um gradiente linear até 80% de A, durante 15 minutos e um período isocrático de 10 minutos. De seguida efectuou-se um gradiente até 30% de A, num período de 35 minutos e um período isocrático de 5 minutos. Finalmente, programou-se um gradiente até 0% de A,

em 10 minutos e um período isocrático de 5 minutos. Programou-se o resto da coluna às condições iniciais (100% A), num período de 20 minutos, seguido de um período isocrático de 3 minutos (Bravo *et al.*, 2006).

Através do programa informático Xcalibur™ 2.0.6 (Thermo Fisher Scientific Corporation), foi efectuado o varrimento total do espectro entre 200 e 600 nm e também foram seleccionados os comprimentos de onda específicos a 280 nm (catequinas e ácidos hidroxibenzóicos), 320 nm (ácidos hidrocinnâmicos e estilbenos) e 360 nm (flavonóis).

A seleção destes comprimentos de onda baseou-se em informação da literatura referente aos máximos de absorção específicos de diferentes famílias de compostos fenólicos (Tsao *et al.*, 2003; Khanizadeh *et al.* 2007b; Andrew Navarro *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2011; Figueiredo *et al.*, 2014; Ivana-Petropulos *et al.*, 2015).

Todas as análises foram efectuadas em duplicado e sempre que o desvio padrão relativo da área cromatográfica absoluta excedeu os 10% repetiu-se a análise. A concentração dos compostos foi avaliada em termos absolutos utilizando rectas de calibração construídas com padrões cromatográficos na gama de concentrações típicas dos vinhos, e em termos relativos, como percentagem da área cromatográfica total.

Para os outros compostos fenólicos presentes nos vinhos, efectuou-se uma identificação estrutural tentativa com base nas características do seu espectro de UV-VIS e no seu tempo de retenção sendo a sua quantificação efectuada através da curva de calibração de um padrão seleccionado pelas semelhanças estruturais ou através da curva de calibração do ácido gálico.

Para esclarecer algumas identificações efectuadas, efectuaram-se fortificações dos extratos com misturas dos padrões disponíveis e desta forma minimizaram-se erros devidos às flutuações observadas nos tempos de retenção e que se devem a oscilações na temperatura ambiente ou no estado da coluna cromatográfica. Todas as determinações foram realizadas em duplicado.

#### **4.5.2.3 Preparação e análise das soluções padrão**

As soluções-padrão individuais foram preparadas em metanol, tendo em consideração a devida correção do peso de acordo com o grau de pureza do composto.

As soluções padrão foram injectadas em HPLC e as áreas dos picos correspondentes foram registadas. Traçaram-se rectas de calibração para cada padrão, representando graficamente a concentração (eixos X), versus a área de pico cromatográfica correspondente. Estas rectas de calibração foram utilizadas para determinar as concentrações destes padrões nas amostras analisadas. Quando não foi possível obter o padrão correspondente, utilizou-se a recta de calibração de um composto da mesma família, por exemplo, ácido gálico para quantificar os ácidos hidroxibenzóicos,

expressando a concentração em equivalentes do padrão utilizado. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Padrões utilizados, tempos de retenção, rectas de calibração, coeficientes de correlação e gamas de trabalho de calibração.

Compostos	tr (min)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Gama de trabalho (mg/L)	Recta de calibração (Y=ax+b)	Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> )
<b>Ácidos hidroxibenzoicos</b>					
Ácido quinico	6,06±1,4	260	10-100	Y=448256x	0,9992
Ácido gálico	15,19±0,8	272	10-100	Y=448256x	0,9992
Ácido síringico	40,80±1,4	272	10-100	Y=448256x	0,9992
<b>Ácidos hidroxicinâmicos e derivados</b>					
Ácido trans-caftárico	29,67±3,8	326	10-100	Y=780196x	0,9989
Ácido cis-caftárico	27,88±2,1	310	10-100	Y=780196x	0,9989
Ácido trans-coutárico	32,75±4,9	313	10-100	Y=780196x	0,9989
Ácido cis-coutárico	36,02±5,0	314	10-100	Y=780196x	0,9989
Ácido trans-cafeico	38,17±5,0	322	10-100	Y=780196x	0,9989
Ácido trans-fertárico	41,12±2,0	315	10-100	Y=780196x	0,9989
Ácido trans-p-coumárico	48,68±7,1	311	10-100	Y=1E+06x	0,9980
Ácido trans-ferúlico	55,69±2,4	309	10-100	Y=811465x	0,9991
<b>Flavanóis</b>					
Epicatequina	42,85±0,2	279	12,5-100	y=91462x	0,9882
Catequina	44,04±2,1	280	25-100	y=91462x	0,9882
Procianidina B1	45,65±2,0	280	12,5-100	Y=92610x	0,9997
<b>Flavonóis</b>					
Miricetina glucosídeo	51,92±5,7	262,356	12,5-100	Y=241360x	0,9965
Rutina	57,83±5,1	256,354	12,5-100	Y=241360x	0,9965
Laricitrina glucosídeo	64,18±4,0	256,356	12,5-100	Y=241360x	0,9965
Miricetina	66,60±4,0	253,372	12,5-100	Y=395934x	0,9996
Quercetina	77,82±3,4	255,372	12-200	Y=661299x	0,9964
Campferol	86,97±4,9	254,365	10-100	Y=524454x	0,9995
Laricitrina	89,57±1,2	255,372	12-200	Y=661299x	0,9964
<b>Estilbenos</b>					
Resveratrol	69,19±4,9	306	10-50	Y=1E+06x	0,9996
<b>Outros compostos</b>					
Hidroxitirosol	26,8±0,9	276	10-100	Y=448256x	0,9992
Galato de etilo	46,81±2,2	272	10-100	Y=448256x	0,9992

tr – média do tempo de retenção ± desvio padrão

#### 4.5.2.4 Selecção e quantificação dos compostos fenólicos

Após recolha dos dados cromatográficos procedeu-se à selecção dos picos com uma área cromatográfica relativa igual ou superior a 2%, de forma a evitar a selecção de picos muito pequenos e que fossem muito influenciados pela linha de base.

Foi efectuado um levantamento o mais completo possível das referências bibliográficas que descrevem a presença de compostos fenólicos típicos de vinhos tintos, rosés e brancos, especialmente nas castas comuns a este trabalho e a informação relativa à ordem de eluição em condições equivalentes, ao espectro de UV-VIS, e também às gamas de concentração típicas de cada composto em vinhos, que foi utilizada como critério para a sugestão da identidade dos picos de área relevante e para os quais não dispúnhamos de padrões cromatográficos (Revilla e Rian, 2000; Bravo *et al.*, 2006; Sun J. *et al.*, 2007; Gómez-Alonso *et al.*, 2007; Tsimogiannis *et al.*, 2007; Ertan Anli e Vural, 2009; Pereira *et al.*, 2010; García-Márino *et al.*, 2011; Perestelo *et al.*, 2012; Sanz *et al.*, 2012; Fernández de Simón *et al.*, 2014).

Foram também realizados os somatórios das áreas cromatográficas totais, a 280, 320 e 360 nm.

#### 4.6 Resultados e Discussão

A composição química do vinho apresenta uma grande variabilidade de compostos que são consequência de diversos factores, como a casta, a produção, os factores edafo-climáticos e outros que já foram referidos nos capítulos anteriores desta tese.

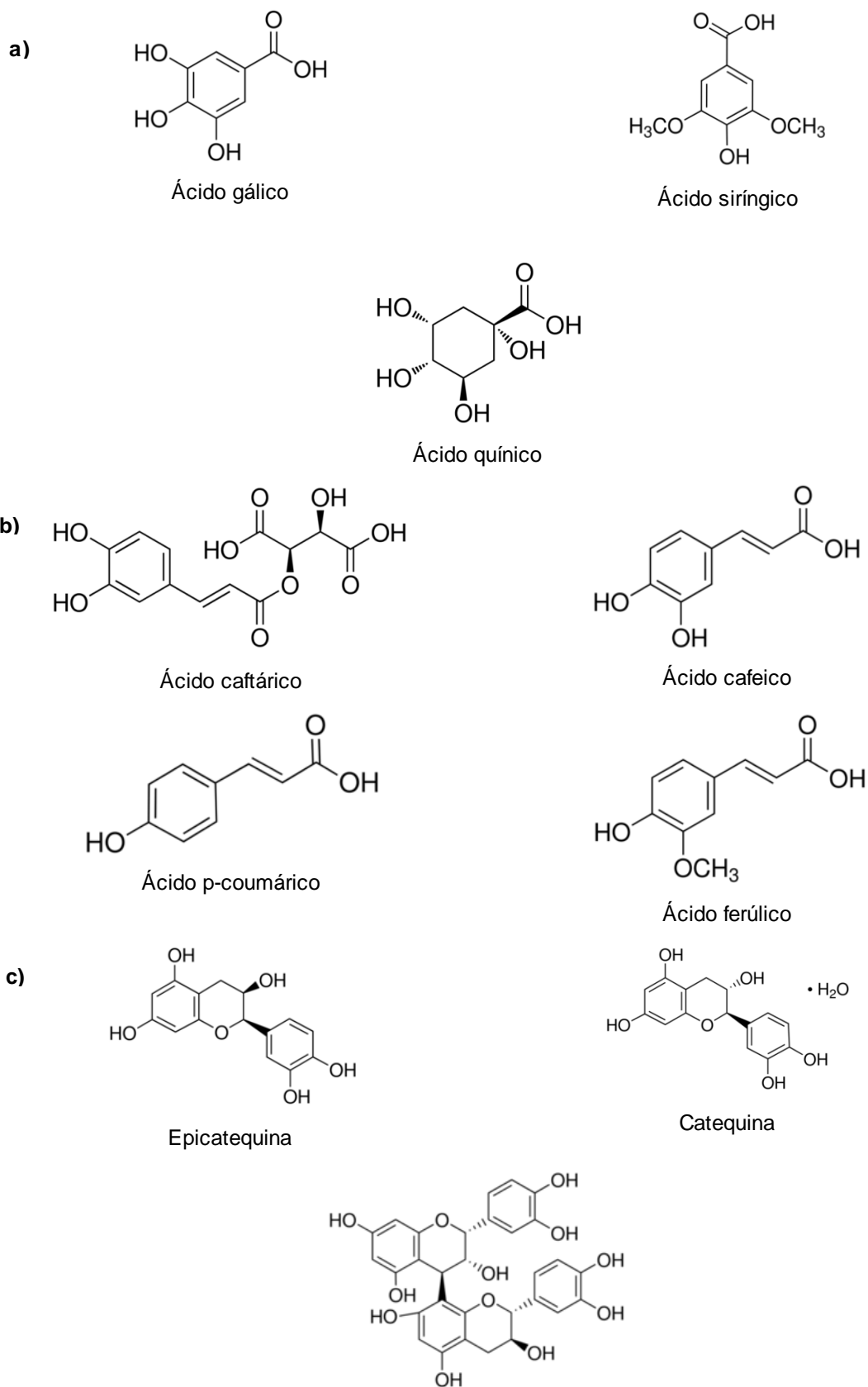
A importância de alguns destes compostos presentes nos vinhos, nas suas várias vertentes, como a actividade biológica, a contribuição para as características organolépticas, tipicidade do vinho através de um processo de vinificação específico, estão normalmente associados a teores de compostos em concentrações mínimas, pelo que se torna essencial a utilização de metodologias que permitam detectar a sua presença em concentrações baixas.

O perfil de compostos fenólicos dos 228 vinhos monocasta (tintos, brancos e rosés) foi avaliado como descrito acima, e através da análise dos espectros de UV-VIS dos vários picos cromatográficos e comparação com resultados da literatura foram detetados 52 compostos fenólicos.

Este conjunto de compostos compreendeu 17 ácidos hidroxibenzóicos ou seus derivados, 8 flavanóis ou procianidinas, 12 ácidos hidroxicinâmicos e 7 flavonóis.

De entre estes compostos foram ainda seleccionados 24 compostos fenólicos que estavam presentes em concentrações não vestigiais, na maior parte dos vinhos tintos e em alguns vinhos brancos ou rosés e relativamente aos quais foi proposta uma identificação individual por comparação com padrões apropriados ou com resultados da literatura. Este conjunto de compostos fenólicos são também

consistentemente referidos na literatura como presentes em perfis de compostos fenólicos de vinhos. A Figura 4.1, representa as estruturas destes compostos.



Procianidina B1

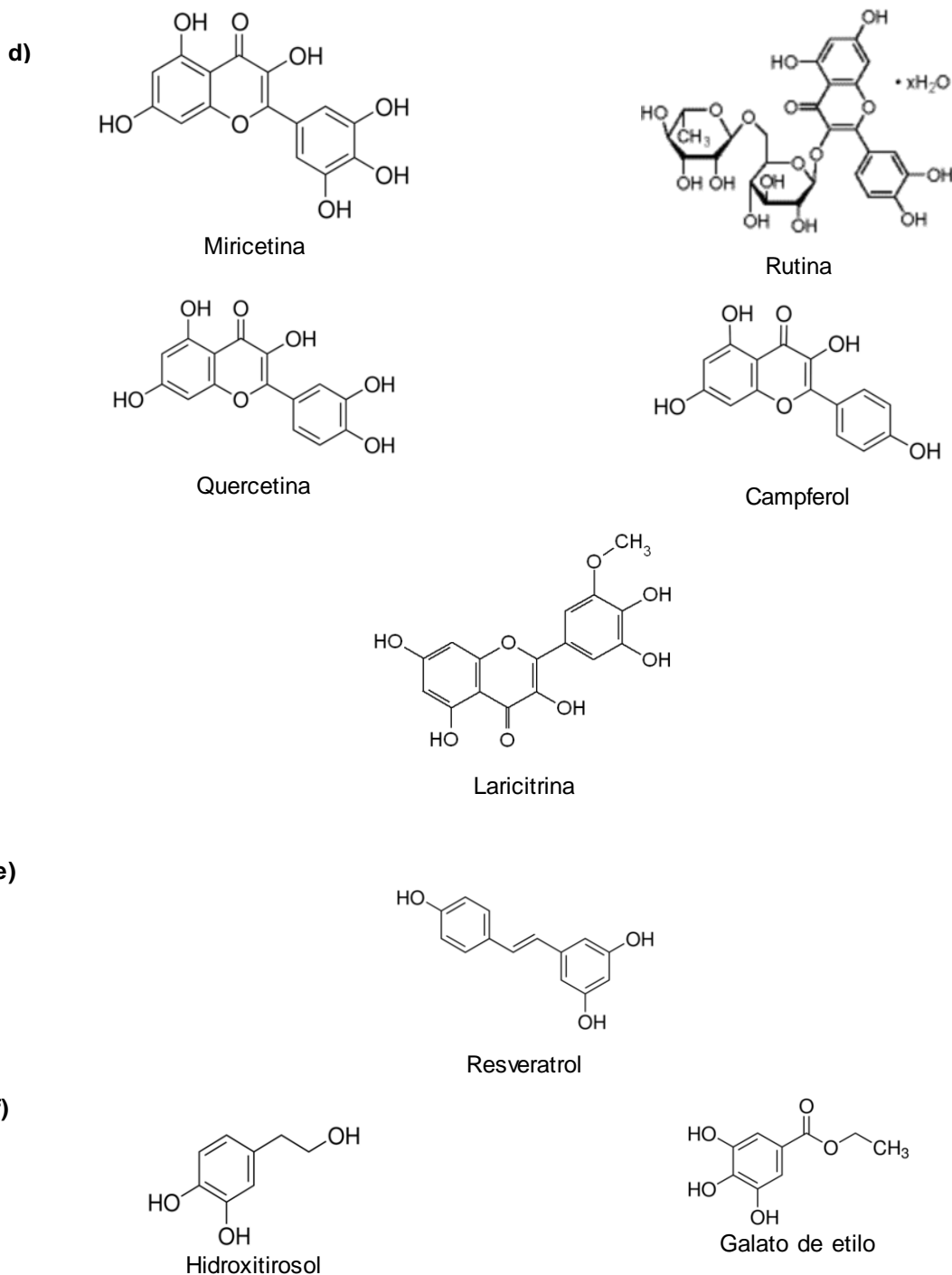


Figura 4.1: Estrutura dos compostos injectados: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e derivados c) flavanóis, d) flavonóis, e) eestilbenos, f) outros compostos (<http://www.sigmaldrich.com>).

Os perfis de fenólicos registados aos três comprimentos de onda específicos variaram sobretudo quanto às concentrações relativas dos diferentes compostos detetados e menos quanto ao número de compostos presentes apesar de se verificarem algumas diferenças qualitativas entre amostras.

Na Figura 4.2 apresentam-se os perfis de compostos fenólicos detectados especificamente aos comprimentos de onda de 280 nm, 320 nm e 360 nm, para um vinho da casta Cabernet Sauvignon, da região da Península de Setúbal.

O ácido gálico é o composto dominante no perfil de compostos fenólicos de vinhos tintos, a 280 nm, apresentando concentrações na ordem dos 50 mg/L, mas com áreas cromatográficas muito superiores aos restantes componentes pois apresenta um factor de resposta muito elevado nas condições analíticas utilizadas.

De entre os compostos detectados especificamente a 320 nm, em vinhos tintos, destacam-se os componentes trans-caftárico, trans-coutárico, cis-coutárico e trans-fertárico como dominantes no perfil a este comprimento de onda, apresentando concentrações da ordem dos 10 mg/L a 50 mg/L.

No perfil de compostos fenólicos de vinhos tintos, a 360 nm, predominam os picos correspondentes aos derivados glicosídicos da quercetina, miricetina e laricitrina. Estas características dominantes nos perfis de compostos fenólicos de vinhos tintos são análogas às encontradas por outros autores que estudaram os mesmos componentes nesta matriz.



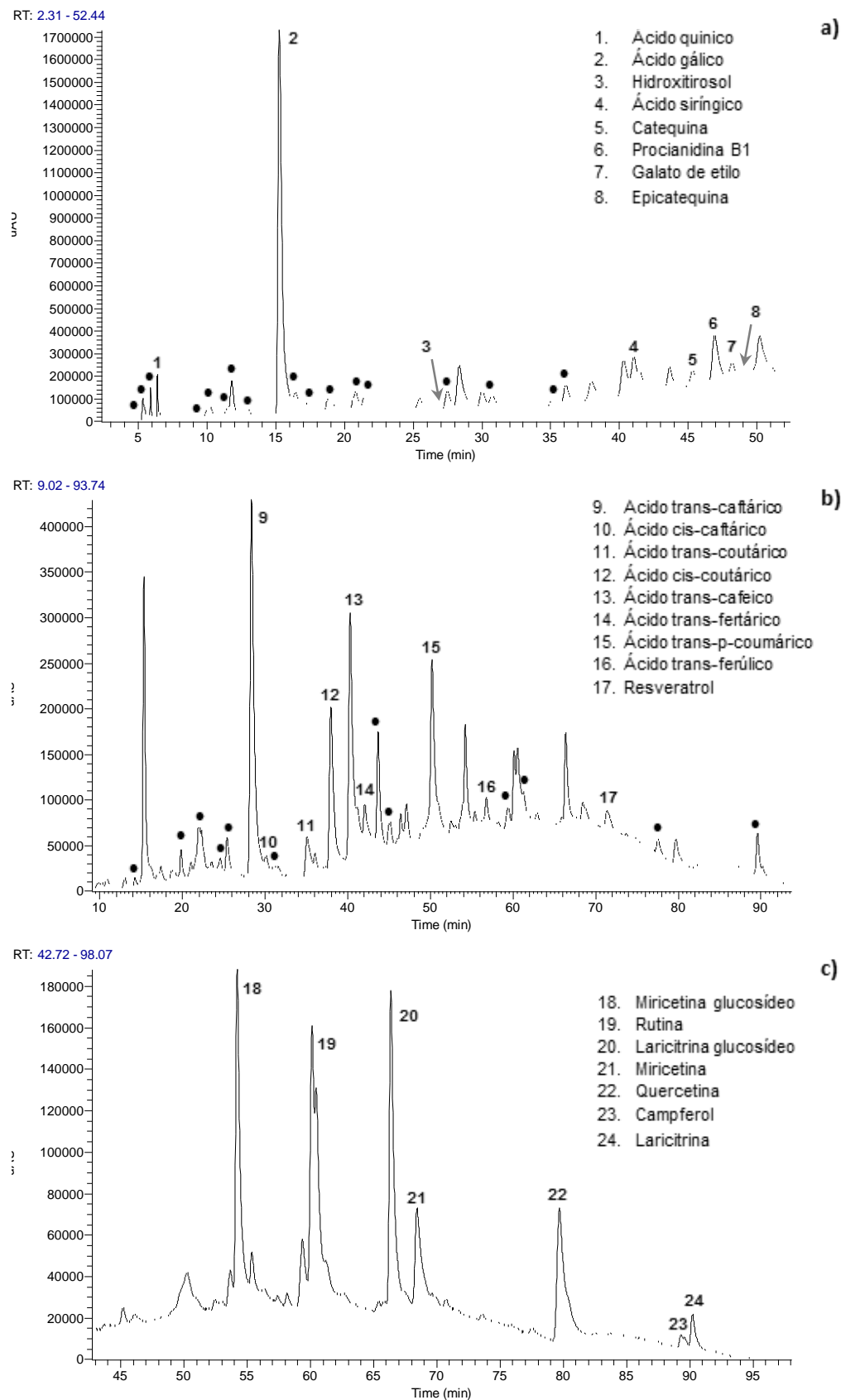


Figura 4.2: Perfis de compostos fenólicos detectados num vinho da casta Cabernet Sauvignon, proveniente da região de Península de Setúbal, (C11), aos comprimentos de onda: a) 280 nm, b) 320 nm e c) 360 nm.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 apresentam-se os mesmos perfis de compostos fenólicos detectados especificamente a 280 nm, 320 nm e 360 nm para vinhos brancos e vinhos rosés, respectivamente.

Os perfis de compostos fenólicos dos vinhos brancos caracterizam-se pela presença de 29 compostos detectados a 280 nm, 23 compostos detectados a 320 nm e um composto detectado a 360 nm; apesar de o número de componentes determinados a 280 nm e 320 nm ser superior ao verificado para os vinhos tintos, as suas concentrações no vinho branco são geralmente inferiores a 10 mg/L com algumas excepções. Este é um resultado que seria esperado tendo em conta o pouco tempo de contacto entre o mosto e as massas, típico dos vinhos brancos, e que está de acordo com os valores que se encontram na literatura para este tipo de vinhos.

Os compostos fenólicos estão quase ausentes do perfil dos vinhos brancos, pois o processo de vinificação deste tipo de vinhos não requer contacto das uvas com as massas, ou seja, não existe qualquer tipo de maceração. Esta é a principal razão pela qual o teor de polifenóis nos vinhos brancos ser mais baixo que nos vinhos tinto (Fuhrman *et al.*, 2001). No entanto, este tipo de vinho tem sido alvo de estudos mais particular e ultimamente diversos autores verificaram que através de um pequeno contacto fermentativo, na presença de álcool, há produção de polifenóis com características antioxidantes semelhantes ao vinho tinto (Vinson e Hontz, 1995). São os flavonóis que se encontram predominantemente na película e grainha e que podem apresentar interações significativas com a matriz pelo que requerem tempos de extração mais longos (Jordão *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2001).

No caso dos vinhos rosés, observou-se um aumento das áreas cromatográficas dos perfis de fenólicos quando comparados com os dos vinhos brancos, em particular no caso dos flavonóis e em menor proporção no caso dos ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos. Estas diferenças foram menos acentuadas do que na comparação com vinhos tintos e mais dependentes das características individuais de cada vinho, o que não é surpreendente tendo em conta as especificidades do processo de vinificação dos vinhos rosés, onde existe pouco contacto na maceração das massas com o mosto.

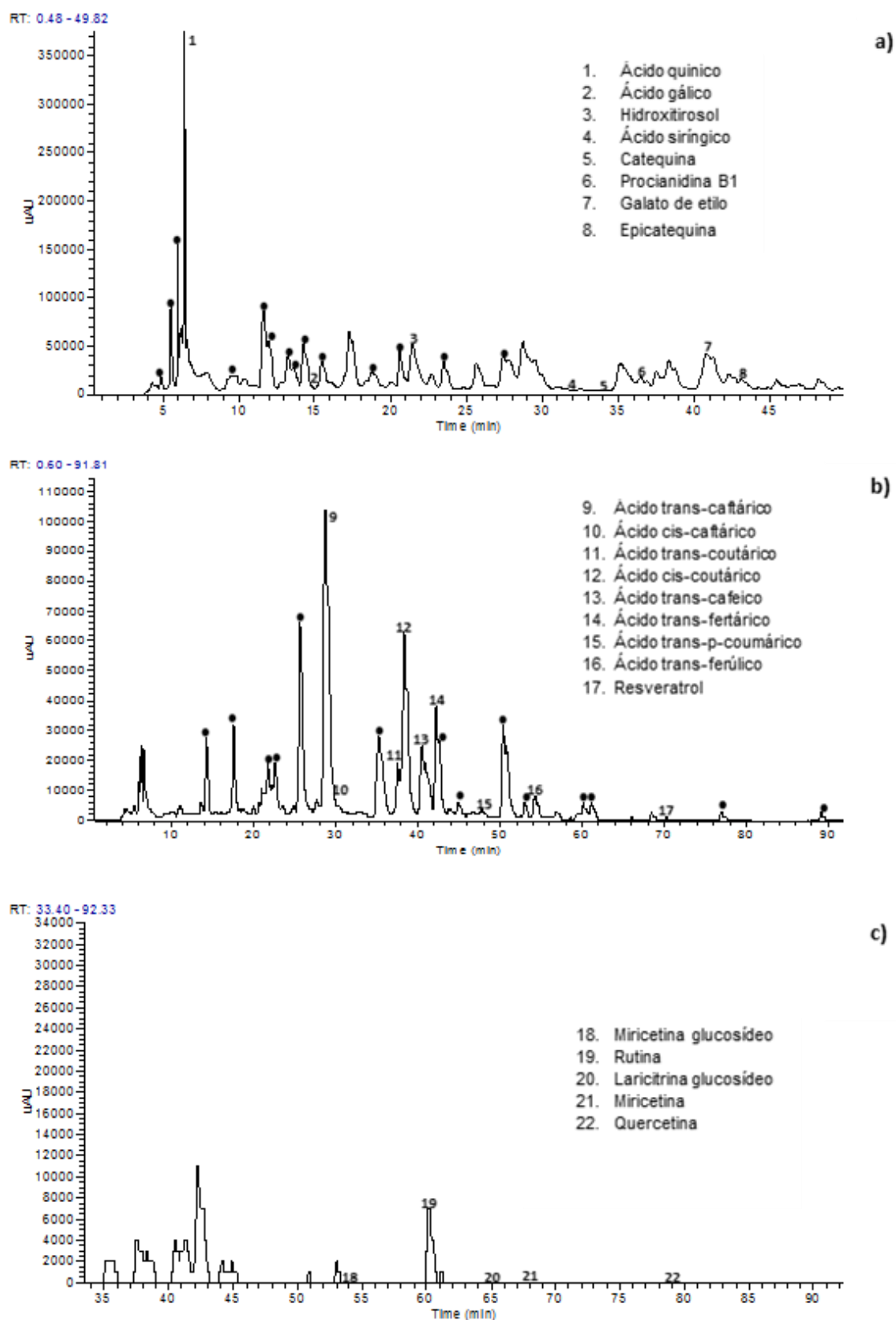


Figura 4.3: Perfis de compostos fenólicos detectados num vinho da casta Arinto, proveniente da região do Tejo, (E22), aos comprimentos de onda: a) 280 nm, b) 320 nm e c) 360 nm.

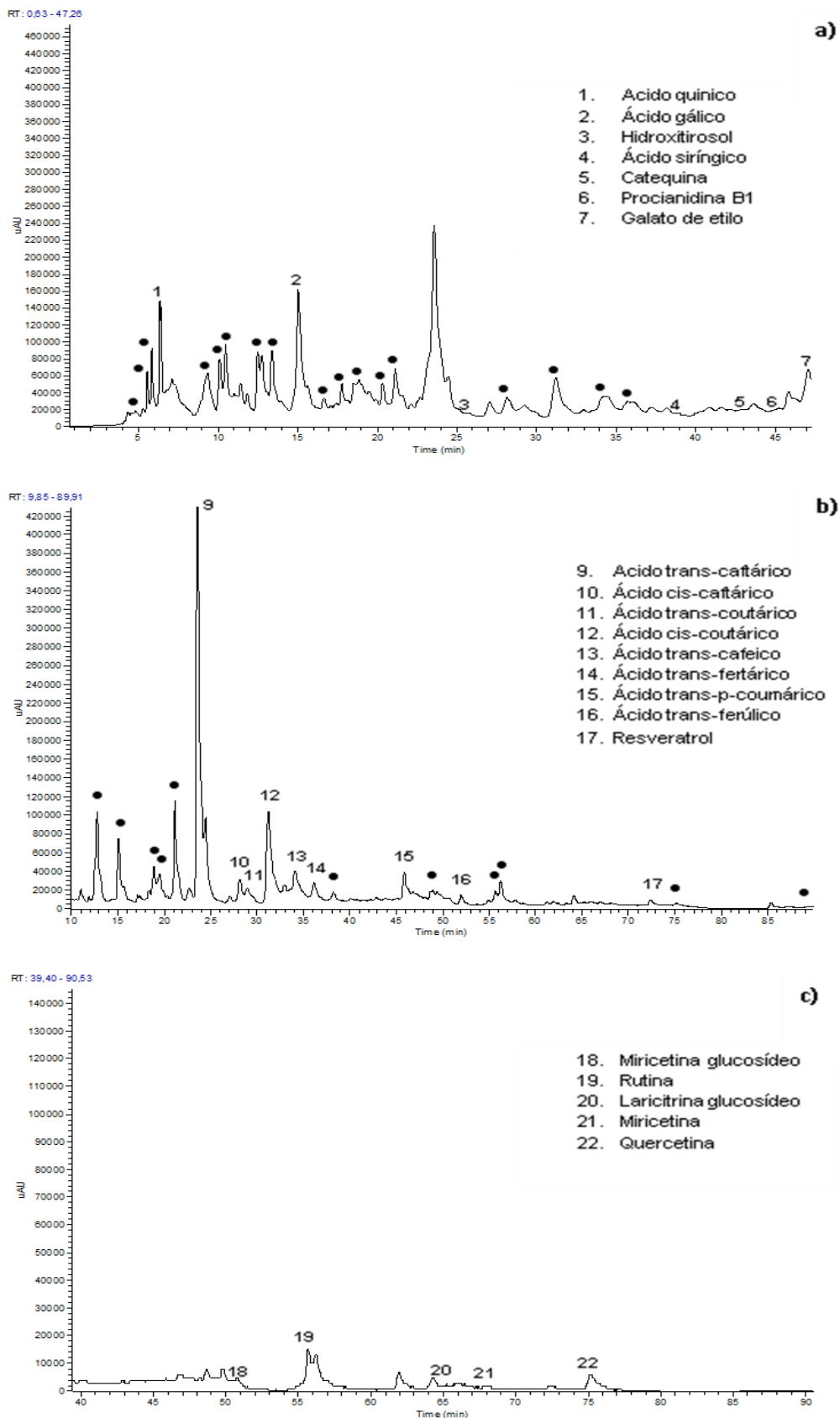


Figura 4.4: Perfis de compostos fenólicos detectados num vinho rosé da casta Touriga Nacional, proveniente da região do Tejo, (E2), aos comprimentos de onda: a) 280 nm, b) 320 nm e c) 360 nm.

As áreas cromatográficas de cada composto identificado individualmente ou como elemento de uma determinada família de compostos fenólicos foram utilizadas para calcular as respectivas concentrações recorrendo aos padrões correspondentes ou a equivalentes de um composto representativo dessa família.

As distribuições dessas concentrações nos diversos vinhos analisados bem como as médias das concentrações em vinhos da mesma casta ou em vinhos da mesma região serão apresentadas de seguida.

#### **4.6.1 Comparação das concentrações de compostos fenólicos em vinhos tintos**

A Tabela 4.3 representa os valores médios totais para todos os compostos analisados nos vinhos tintos.

É importante referir que, no caso dos compostos detectados a 280 nm, existem concentrações significativamente elevadas de ácido gálico, catequina, procianidina B1 e epicatequina, superiores a 100 mg/L.

O ácido gálico é o único composto que foi sempre detectado no conjunto de todas as amostras, ao contrário dos restantes compostos.

No caso dos compostos detectados a 320nm, o ácido trans-caftárico é o componente que apresenta valores superiores, nomeadamente 80 mg/L. Também é este o componente que foi sempre detectado, no conjunto dos vinhos analisados, na aquisição a este comprimento de onda.

A rutina foi o flavonol com maior concentração no conjunto dos vinhos tintos analisados, com concentrações inferiores a 60 mg/L. No entanto, a miricetina glucosídeo apresenta uma concentração superior a 100mg/L, mas esta situação surgiu apenas num vinho, pois todas as outras são inferiores a 50 mg/L.

Nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam-se as concentrações de compostos detectados respectivamente a 280 nm, 320 nm e 360 nm, em vinhos tintos. Nestas tabelas, letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.3: Gamas de concentrações médias totais em (mg/L) de compostos fenólicos, quantificados a 280nm, 320nm, 360nm, nos vinhos tintos analisados.

<b>Compostos</b>	<b>Médias totais (mg/L)</b>
<b>280 nm</b>	
Ácido quínico	0,0-19,3
Ácido gálico	5,1-126,7
Hidroxitirosol	0,0-13,7
Ácido síringico	0,0-25,0
Catequina	0,0-145,4
Procianidina B1	0,0-136,9
Etilgallato	0,0-22,6
Epicatequina	0,0-106,9
Somatórios	32,0-344,7
<b>320 nm</b>	
Ácido trans-caftárico	0,3-83,5
Ácido cis-caftárico	0,0-24,8
Ácido trans-coutárico	0,0-53,7
Ácido cis-coutárico	0,0-35,1
Ácido trans-cafeico	0,0-44,6
Ácido trans-fertárico	0,0-12,4
Ácido trans-p-coumárico	0,0-18,6
Ácido trans-ferúlico	0,0-22,9
Resveratrol	0,0-7,0
Somatórios	10,1-189,7
<b>360 nm</b>	
Miricetina glucosídeo	0,0-105,7
Rutina	0,0-61,6
Laricitrina glucosídeo	0,0-22,2
Miricetina	0,0-19,9
Quercetina	0,0-13,1
Campferol	0,0-3,8
Laricitrina	0,0-3,3
Somatórios	0,0-146,2

Tabela 4.4: Teor de compostos hidroxibenzóicos e outros, identificados a 280 nm (mg/L), nos vinhos tintos incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitrosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios	
Alfrocheiro	Lisboa	D17	3,4 <sup>c</sup>	41,5 <sup>a</sup>	3,4 <sup>a</sup>	8,7 <sup>b</sup>	17,2 <sup>a</sup>	16,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	123,4 <sup>a</sup>	
	Dão	H5	2,0 <sup>b</sup>	59,8 <sup>c</sup>	4,1 <sup>b</sup>	9,6 <sup>c</sup>	19,5 <sup>b</sup>	45,5 <sup>c</sup>	1,0 <sup>b</sup>	85,3 <sup>b</sup>	258,1 <sup>b</sup>	
		H14	0,5 <sup>a</sup>	49,6 <sup>b</sup>	3,3 <sup>a</sup>	1,1 <sup>a</sup>	37,4 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,0 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	125,2 <sup>a</sup>	
	Média			2,0	50,3	3,6	6,4	24,7	20,6	1,0	28,4	168,9
	Máximo			3,4	59,8	4,1	9,6	37,4	45,5	2,0	85,3	258,1
	Mínimo			0,5	41,5	3,3	1,1	17,2	n.d.	n.d.	n.d.	123,4
Alicante Bouschet	Alentejo	A11	2,7 <sup>cd</sup>	61,1 <sup>d</sup>	2,2 <sup>e</sup>	17,4 <sup>l</sup>	58,5 <sup>g</sup>	60,5 <sup>j</sup>	n.d.	8,1 <sup>bc</sup>	249,0 <sup>j</sup>	
		A23	3,1 <sup>ef</sup>	39,9 <sup>b</sup>	1,0 <sup>c</sup>	12,5 <sup>h</sup>	13,9 <sup>b</sup>	17,6 <sup>d</sup>	n.d.	8,0 <sup>b</sup>	125,6 <sup>b</sup>	
		A27	7,4 <sup>l</sup>	42,2 <sup>b</sup>	11,8 <sup>l</sup>	12,1 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	46,6 <sup>e</sup>	136,7 <sup>b</sup>	
		A33	10,6 <sup>k</sup>	49,2 <sup>c</sup>	13,4 <sup>k</sup>	9,2 <sup>g</sup>	44,5 <sup>f</sup>	37,5 <sup>h</sup>	n.d.	58,3 <sup>f</sup>	248,4 <sup>j</sup>	
		A39	3,5 <sup>fg</sup>	68,3 <sup>e</sup>	4,3 <sup>i</sup>	12,2 <sup>h</sup>	37,1 <sup>e</sup>	58,1 <sup>j</sup>	n.d.	11,6 <sup>c</sup>	214,5 <sup>efg</sup>	
	Algarve	B7	2,3 <sup>bc</sup>	50,5 <sup>c</sup>	3,0 <sup>g</sup>	15,1 <sup>j</sup>	21,6 <sup>c</sup>	42,5 <sup>i</sup>	n.d.	5,1 <sup>b</sup>	168,1 <sup>c</sup>	
		B9	12,0 <sup>l</sup>	76,8 <sup>g</sup>	1,7 <sup>d</sup>	6,0 <sup>cd</sup>	68,4 <sup>h</sup>	43,0 <sup>i</sup>	n.d.	80,2 <sup>k</sup>	313,9 <sup>k</sup>	
	P. Setúbal	C16	3,3 <sup>ef</sup>	69,8 <sup>ef</sup>	3,6 <sup>h</sup>	16,2 <sup>k</sup>	39,7 <sup>e</sup>	38,9 <sup>h</sup>	n.d.	18,0 <sup>d</sup>	222,4 <sup>g</sup>	
		C17	2,9 <sup>de</sup>	73,6 <sup>fg</sup>	2,1 <sup>e</sup>	14,0 <sup>i</sup>	13,0 <sup>b</sup>	95,9 <sup>k</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	226,3 <sup>gh</sup>	
		C24	3,1 <sup>ef</sup>	63,2 <sup>d</sup>	3,2 <sup>g</sup>	5,3 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	23,4 <sup>e</sup>	n.d.	58,6 <sup>f</sup>	186,2 <sup>d</sup>	
		C25	3,1 <sup>ef</sup>	70,6 <sup>ef</sup>	2,2 <sup>e</sup>	6,8 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	31,3 <sup>fg</sup>	n.d.	64,2 <sup>g</sup>	201,7 <sup>de</sup>	
		C26	3,5 <sup>fg</sup>	73,8 <sup>fg</sup>	2,3 <sup>ef</sup>	7,1 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	13,8 <sup>c</sup>	n.d.	64,3 <sup>g</sup>	186,2 <sup>d</sup>	
		C27	3,8 <sup>g</sup>	74,5 <sup>fg</sup>	1,0 <sup>c</sup>	9,0 <sup>g</sup>	27,6 <sup>d</sup>	32,3 <sup>g</sup>	n.d.	69,8 <sup>h</sup>	242,2 <sup>hij</sup>	
	Lisboa	C36	1,9 <sup>ab</sup>	76,0 <sup>g</sup>	2,6 <sup>i</sup>	15,3 <sup>j</sup>	23,1 <sup>c</sup>	34,1 <sup>g</sup>	n.d.	56,2 <sup>f</sup>	230,0 <sup>ghi</sup>	
		D4	6,0 <sup>l</sup>	68,6 <sup>e</sup>	0,5 <sup>b</sup>	3,5 <sup>b</sup>	103,0 <sup>j</sup>	9,3 <sup>b</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	205,6 <sup>ef</sup>	
		D7	1,7 <sup>a</sup>	15,1 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	6,4 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	34,8 <sup>a</sup>	
	Tejo	D21	4,3 <sup>h</sup>	60,6 <sup>d</sup>	1,0 <sup>c</sup>	7,5 <sup>f</sup>	86,9 <sup>i</sup>	60,4 <sup>j</sup>	n.d.	75,2 <sup>l</sup>	328,5 <sup>k</sup>	
		E35	7,6 <sup>l</sup>	58,9 <sup>d</sup>	2,1 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	70,9 <sup>h</sup>	28,6 <sup>f</sup>	n.d.	43,1 <sup>e</sup>	245,4 <sup>ij</sup>	
	Média			4,6	60,7	3,2	9,8	33,8	34,9	0,0	37,1	209,2
	Máximo			12,0	76,8	13,4	17,4	103,0	95,9	0,0	80,2	328,5
Mínimo			1,7	15,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34,8	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.4 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitrosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios	
Aragonez/Tinta Roriz	Alentejo	A3	2,2 <sup>d</sup>	29,3 <sup>b</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	6,3 <sup>b</sup>	6,1 <sup>fg</sup>	12,9 <sup>g</sup>	84,1 <sup>b</sup>	
		A9	2,7 <sup>e</sup>	34,0 <sup>c</sup>	n.d.	11,6 <sup>jk</sup>	n.d.	20,0 <sup>f</sup>	6,1 <sup>fg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	109,1 <sup>de</sup>	
		A12	8,0 <sup>k</sup>	42,2 <sup>fg</sup>	n.d.	11,5 <sup>jk</sup>	n.d.	7,2 <sup>b</sup>	6,1 <sup>fg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	113,5 <sup>e</sup>	
		A16	3,1 <sup>f</sup>	29,0 <sup>b</sup>	n.d.	3,2 <sup>cd</sup>	n.d.	28,2 <sup>i</sup>	2,7 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	89,3 <sup>bc</sup>	
		A26	6,0 <sup>j</sup>	41,6 <sup>fg</sup>	n.d.	5,3 <sup>f</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	88,0 <sup>bc</sup>	
		A32	3,3 <sup>f</sup>	40,1 <sup>defg</sup>	n.d.	6,3 <sup>g</sup>	n.d.	<b>40,5<sup>k</sup></b>	<b>15,6<sup>n</sup></b>	8,8 <sup>e</sup>	145,9 <sup>i</sup>	
	Algarve	B4	<b>8,5<sup>l</sup></b>	29,0 <sup>b</sup>	n.d.	11,9 <sup>k</sup>	n.d.	11,2 <sup>c</sup>	9,6 <sup>k</sup>	2,5 <sup>d</sup>	113,5 <sup>e</sup>	
		P.	C22	4,0 <sup>g</sup>	38,1 <sup>de</sup>	n.d.	6,0 <sup>g</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	7,2 <sup>i</sup>	11,4 <sup>f</sup>	91,4 <sup>bc</sup>
	Setúbal	C23	3,3 <sup>f</sup>	62,9 <sup>j</sup>	n.d.	11,8 <sup>k</sup>	n.d.	12,0 <sup>c</sup>	11,3 <sup>m</sup>	5,8 <sup>d</sup>	139,7 <sup>hi</sup>	
		C32	0,7 <sup>a</sup>	10,6 <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	17,8 <sup>e</sup>	5,5 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	72,2 <sup>a</sup>	
		Lisboa	D3	2,6 <sup>e</sup>	41,0 <sup>efg</sup>	n.d.	12,7 <sup>l</sup>	n.d.	19,6 <sup>f</sup>	6,0 <sup>fg</sup>	5,8 <sup>d</sup>	125,1 <sup>f</sup>
	Lisboa	D6	1,7 <sup>c</sup>	37,5 <sup>d</sup>	n.d.	4,3 <sup>e</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	10,3 <sup>l</sup>	6,2 <sup>d</sup>	93,7 <sup>c</sup>	
		D10	3,3 <sup>f</sup>	<b>63,3<sup>j</sup></b>	n.d.	11,1 <sup>j</sup>	n.d.	23,0 <sup>g</sup>	7,1 <sup>i</sup>	16,0 <sup>h</sup>	163,8 <sup>j</sup>	
		D16	4,0 <sup>g</sup>	42,9 <sup>g</sup>	n.d.	3,6 <sup>d</sup>	n.d.	11,5 <sup>c</sup>	8,6 <sup>i</sup>	4,8 <sup>c</sup>	103,9 <sup>d</sup>	
		D19	1,3 <sup>b</sup>	32,8 <sup>c</sup>	n.d.	7,5 <sup>h</sup>	n.d.	12,2 <sup>c</sup>	6,4 <sup>gh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	86,6 <sup>bc</sup>	
	Tejo	E23	5,3 <sup>i</sup>	54,3 <sup>h</sup>	n.d.	<b>14,8<sup>m</sup></b>	n.d.	30,9 <sup>j</sup>	6,6 <sup>hi</sup>	<b>20,5<sup>i</sup></b>	<b>205,9<sup>k</sup></b>	
		E25	4,2 <sup>gh</sup>	13,5 <sup>a</sup>	n.d.	2,7 <sup>c</sup>	n.d.	14,8 <sup>d</sup>	4,3 <sup>d</sup>	4,5 <sup>c</sup>	74,5 <sup>a</sup>	
	Dão	H10	8,2 <sup>kd</sup>	58,2 <sup>i</sup>	n.d.	5,3 <sup>f</sup>	n.d.	24,4 <sup>gh</sup>	1,0 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	136,0 <sup>gh</sup>	
		H18	4,4 <sup>h</sup>	39,5 <sup>def</sup>	n.d.	1,7 <sup>b</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	2,9 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	72,1 <sup>a</sup>	
	Média			4,0	39,0	0,0	7,0	0,0	15,2	6,4	5,3	111,9
	Máximo			8,5	63,3	0,0	14,8	0,0	40,5	15,6	20,5	205,9
Mínimo			0,7	10,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	72,1	
Cabernet Sauvignon	Alentejo	A24	1,4 <sup>c</sup>	50,0 <sup>d</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	41,7 <sup>l</sup>	8,3 <sup>a</sup>	<b>11,3<sup>l</sup></b>	<b>51,6<sup>b</sup></b>	219,5 <sup>g</sup>	
		A28	n.d. <sup>a</sup>	44,0 <sup>c</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	<b>141,9<sup>k</sup></b>	28,5 <sup>cd</sup>	9,8 <sup>k</sup>	34,7 <sup>a</sup>	285,7 <sup>j</sup>	
		A37	3,3 <sup>ef</sup>	56,4 <sup>ef</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	29,8 <sup>g</sup>	49,1 <sup>g</sup>	4,9 <sup>g</sup>	n.d.	223,2 <sup>g</sup>	
		A5	3,6 <sup>f</sup>	67,6 <sup>ijk</sup>	n.d.	12,6 <sup>hi</sup>	40,5 <sup>i</sup>	94,1 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	260,3 <sup>hi</sup>	
	Algarve	B11	5,2 <sup>h</sup>	56,3 <sup>ef</sup>	n.d.	12,8 <sup>i</sup>	40,1 <sup>i</sup>	64,0 <sup>i</sup>	9,8 <sup>k</sup>	n.d.	268,3 <sup>i</sup>	
	P. Setúbal	C11	3,5 <sup>ef</sup>	81,5 <sup>l</sup>	n.d.	14,6 <sup>j</sup>	22,5 <sup>f</sup>	67,5 <sup>i</sup>	4,4 <sup>f</sup>	n.d.	246,7 <sup>h</sup>	
		C14	4,9 <sup>h</sup>	52,6 <sup>de</sup>	n.d.	7,7 <sup>f</sup>	16,5 <sup>de</sup>	38,9 <sup>e</sup>	5,9 <sup>h</sup>	n.d.	180,8 <sup>d</sup>	
		C15	4,0 <sup>g</sup>	63,1 <sup>ghi</sup>	n.d.	11,5 <sup>g</sup>	13,6 <sup>cd</sup>	49,3 <sup>g</sup>	4,9 <sup>g</sup>	n.d.	199,7 <sup>e</sup>	
		C34	2,1 <sup>d</sup>	<b>90,2<sup>m</sup></b>	n.d.	5,5 <sup>de</sup>	45,5 <sup>l</sup>	<b>104,2<sup>k</sup></b>	3,2 <sup>e</sup>	n.d.	<b>286,7<sup>j</sup></b>	
	C40	1,2 <sup>c</sup>	40,8 <sup>c</sup>	n.d.	3,1 <sup>c</sup>	13,4 <sup>c</sup>	23,0 <sup>b</sup>	8,2 <sup>j</sup>	n.d.	143,0 <sup>c</sup>		

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



Tabela 4.4 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitrosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios
Cabernet Sauvignon	Tejo	E10	0,5 <sup>b</sup>	14,9 <sup>a</sup>	n.d.	0,9 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	32,8 <sup>a</sup>
		E11	4,9 <sup>h</sup>	69,5 <sup>k</sup>	n.d.	1,5 <sup>b</sup>	6,5 <sup>b</sup>	30,7 <sup>d</sup>	2,6 <sup>d</sup>	n.d.	145,9 <sup>c</sup>
		E17	4,3 <sup>g</sup>	67,9 <sup>jk</sup>	n.d.	17,5 <sup>l</sup>	18,5 <sup>e</sup>	45,6 <sup>fg</sup>	6,9 <sup>l</sup>	n.d.	219,1 <sup>g</sup>
		E18	<b>7,9<sup>j</sup></b>	62,0 <sup>gh</sup>	n.d.	6,0 <sup>e</sup>	22,7 <sup>f</sup>	43,5 <sup>f</sup>	3,0 <sup>e</sup>	n.d.	205,7 <sup>ef</sup>
		E27	7,0 <sup>i</sup>	65,3 <sup>hij</sup>	n.d.	<b>22,4<sup>m</sup></b>	33,2 <sup>h</sup>	54,2 <sup>h</sup>	2,3 <sup>cd</sup>	n.d.	257,6 <sup>hi</sup>
		E28	4,1 <sup>g</sup>	31,1 <sup>b</sup>	n.d.	12,0 <sup>gh</sup>	7,1 <sup>b</sup>	26,6 <sup>bc</sup>	2,1 <sup>c</sup>	n.d.	118,1 <sup>b</sup>
		E43	3,2 <sup>e</sup>	63,6 <sup>ghj</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	5,6 <sup>b</sup>	57,5 <sup>h</sup>	0,3 <sup>a</sup>	n.d.	182,8 <sup>d</sup>
		E50	1,5 <sup>c</sup>	60,2 <sup>fg</sup>	n.d.	4,7 <sup>d</sup>	15,7 <sup>cde</sup>	31,5 <sup>d</sup>	1,3 <sup>b</sup>	n.d.	152,0 <sup>c</sup>
	E7	5,1 <sup>h</sup>	62,4 <sup>gh</sup>	n.d.	16,2 <sup>k</sup>	16,0 <sup>cde</sup>	38,6 <sup>e</sup>	4,0 <sup>f</sup>	n.d.	182,4 <sup>d</sup>	
	Média		3,8	57,9	0,0	9,9	29,5	45,4	5,0	43,2	200,5
Máximo		7,9	90,2	0,0	22,4	141,9	104,2	11,3	51,6	286,7	
Mínimo		0,5	14,9	0,0	0,9	5,6	8,3	0,3	34,7	32,8	
Castelão	Alentejo	A38	2,8 <sup>e</sup>	36,9 <sup>fg</sup>	3,9 <sup>fg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	0,5 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	150,7 <sup>l</sup>
	P. Setúbal	C1	1,4 <sup>a</sup>	30,4 <sup>e</sup>	4,3 <sup>hi</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	20,2 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	21,2 <sup>j</sup>	122,7 <sup>elg</sup>
		C2	2,3 <sup>cd</sup>	36,1 <sup>f</sup>	4,0 <sup>gh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	33,9 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15,2 <sup>gh</sup>	121,3 <sup>elg</sup>
		C3	2,1 <sup>c</sup>	37,4 <sup>f</sup>	3,8 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	36,4 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	19,6 <sup>i</sup>	128,7 <sup>gh</sup>
		C4	2,1 <sup>c</sup>	37,7 <sup>fg</sup>	4,1 <sup>ghi</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	23,8 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	16,6 <sup>h</sup>	117,2 <sup>ef</sup>
		C7	1,8 <sup>b</sup>	35,3 <sup>f</sup>	5,2 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	43,7 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	12,5 <sup>de</sup>	131,1 <sup>gh</sup>
		C20	3,8 <sup>h</sup>	40,7 <sup>gh</sup>	4,4 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	18,1 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,8 <sup>b</sup>	126,4 <sup>lgh</sup>
		C29	3,3 <sup>g</sup>	<b>72,6<sup>k</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	<b>48,3<sup>k</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	22,8 <sup>k</sup>	186,6 <sup>k</sup>
		C30	3,2 <sup>g</sup>	48,4 <sup>i</sup>	<b>8,1<sup>l</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	13,3 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	13,7 <sup>ef</sup>	133,2 <sup>h</sup>
		C31	2,4 <sup>d</sup>	64,5 <sup>j</sup>	1,0 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	20,6 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>54,5<sup>l</sup></b>	<b>189,6<sup>k</sup></b>
		C37	3,0 <sup>ef</sup>	42,8 <sup>h</sup>	6,7 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	3,4 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15,0 <sup>fg</sup>	105,7 <sup>cd</sup>
	C38	2,8 <sup>e</sup>	42,6 <sup>h</sup>	6,9 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	5,4 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	13,7 <sup>ef</sup>	101,4 <sup>c</sup>	
	Lisboa	D8	2,4 <sup>d</sup>	11,1 <sup>b</sup>	1,0 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	9,7 <sup>c</sup>	81,9 <sup>a</sup>
		D9	1,8 <sup>b</sup>	19,4 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,5 <sup>b</sup>	n.d.	17,3 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	18,7 <sup>i</sup>	96,5 <sup>bc</sup>
		D15	3,2 <sup>g</sup>	25,2 <sup>d</sup>	2,4 <sup>c</sup>	4,9 <sup>d</sup>	n.d.	14,0 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	88,2 <sup>ab</sup>
	Tejo	E3	3,9 <sup>h</sup>	38,4 <sup>fg</sup>	3,4 <sup>e</sup>	3,0 <sup>c</sup>	n.d.	23,9 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,7 <sup>g</sup>	134,5 <sup>h</sup>
		E6	4,5 <sup>j</sup>	37,7 <sup>fg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	12,1 <sup>f</sup>	n.d.	17,9 <sup>e</sup>	4,5 <sup>c</sup>	11,6 <sup>d</sup>	145,9 <sup>i</sup>
		E15	<b>4,5<sup>j</sup></b>	41,8 <sup>h</sup>	3,0 <sup>d</sup>	<b>16,5<sup>g</sup></b>	n.d.	21,4 <sup>f</sup>	<b>5,6<sup>d</sup></b>	11,7 <sup>d</sup>	182,0 <sup>k</sup>
		E26	4,3 <sup>i</sup>	61,4 <sup>j</sup>	1,2 <sup>b</sup>	9,0 <sup>e</sup>	n.d.	13,2 <sup>d</sup>	4,4 <sup>b</sup>	18,9 <sup>i</sup>	158,2 <sup>j</sup>
	Média		2,9	40,0	3,3	2,5	0,0	19,7	0,8	15,6	131,7
Máximo		4,5	72,6	8,1	16,5	0,0	48,3	5,6	54,5	189,6	
Mínimo		1,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	81,9	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.4 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitrosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios
Merlot	P. Setúbal Tejo	C13	<b>3,0<sup>c</sup></b>	<b>86,9<sup>c</sup></b>	n.d.	<b>17,4<sup>c</sup></b>	33,6 <sup>b</sup>	<b>83,4<sup>c</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>262,5<sup>c</sup></b>
		C44	2,6 <sup>b</sup>	61,7 <sup>b</sup>	n.d.	4,0 <sup>a</sup>	25,9 <sup>a</sup>	30,4 <sup>b</sup>	<b>10,6<sup>c</sup></b>	20,0 <sup>c</sup>	199,2 <sup>b</sup>
		E38	1,9 <sup>a</sup>	45,4 <sup>a</sup>	n.d.	5,5 <sup>b</sup>	<b>42,6<sup>c</sup></b>	14,2 <sup>a</sup>	10,0 <sup>b</sup>	3,4 <sup>b</sup>	162,1 <sup>a</sup>
	Média		2,5	64,6	n.d.	9,0	34,0	42,7	6,8	7,8	208,0
	Máximo		3,0	86,9	n.d.	17,4	42,6	83,4	10,6	20,0	262,5
	Mínimo		1,9	45,4	n.d.	4,0	25,9	14,2	n.d.	n.d.	162,1
Petit Verdot	Alentejo	A29	<b>18,9<sup>f</sup></b>	<b>123,6<sup>f</sup></b>	n.d.	8,1 <sup>d</sup>	6,9 <sup>b</sup>	<b>133,6<sup>g</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>336,3<sup>f</sup></b>
		A31	1,2 <sup>a</sup>	99,9 <sup>e</sup>	n.d.	<b>24,3<sup>g</sup></b>	12,0 <sup>cd</sup>	33,3 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	244,0 <sup>d</sup>
		A36	2,6 <sup>c</sup>	60,3 <sup>b</sup>	n.d.	12,0 <sup>f</sup>	9,3 <sup>bc</sup>	26,9 <sup>c</sup>	<b>13,3<sup>c</sup></b>	<b>49,8<sup>b</sup></b>	186,9 <sup>b</sup>
	Algarve	B1	3,4 <sup>d</sup>	83,4 <sup>d</sup>	n.d.	2,6 <sup>b</sup>	80,5 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	235,1 <sup>d</sup>
		B5	8,3 <sup>e</sup>	68,1 <sup>c</sup>	n.d.	7,3 <sup>c</sup>	<b>84,0<sup>g</sup></b>	32,1 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	274,1 <sup>e</sup>
	P. Setúbal	C33	2,7 <sup>c</sup>	29,2 <sup>a</sup>	n.d.	9,1 <sup>e</sup>	33,2 <sup>e</sup>	20,0 <sup>b</sup>	3,4 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	156,2 <sup>a</sup>
		C43	2,2 <sup>bc</sup>	69,2 <sup>c</sup>	n.d.	0,2 <sup>a</sup>	12,9 <sup>d</sup>	46,3 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	170,5 <sup>ab</sup>
		C45	1,7 <sup>ab</sup>	84,5 <sup>d</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	96,6 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	216,6 <sup>c</sup>
	Média		5,1	77,2	0,0	8,0	29,9	48,6	2,1	6,2	227,5
	Máximo		18,9	123,6	0,0	24,3	84,0	133,6	13,3	49,8	336,3
Mínimo		1,2	29,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	156,2	
Syrah	Alentejo	A1	5,7 <sup>m</sup>	77,8 <sup>no</sup>	n.d.	7,1 <sup>g</sup>	n.d.	18,6 <sup>ef</sup>	8,3 <sup>f</sup>	23,4 <sup>i</sup>	171,1 <sup>k</sup>
		A2	4,6 <sup>l</sup>	39,0 <sup>e</sup>	n.d.	11,7 <sup>kl</sup>	n.d.	9,9 <sup>c</sup>	3,7 <sup>c</sup>	7,9 <sup>de</sup>	96,8 <sup>b</sup>
		A4	3,8 <sup>k</sup>	78,3 <sup>no</sup>	n.d.	5,5 <sup>e</sup>	n.d.	20,9 <sup>gh</sup>	9,8 <sup>g</sup>	<b>104,3<sup>l</sup></b>	248,0 <sup>m</sup>
		A10	3,1 <sup>ij</sup>	39,1 <sup>e</sup>	n.d.	<b>15,2<sup>o</sup></b>	n.d.	26,3 <sup>jk</sup>	6,0 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	119,1 <sup>de</sup>
		A18	2,6 <sup>gh</sup>	44,0 <sup>fg</sup>	n.d.	4,0 <sup>d</sup>	n.d.	35,2 <sup>l</sup>	7,9 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	118,1 <sup>de</sup>
		A41	3,2 <sup>j</sup>	8,1 <sup>a</sup>	n.d.	13,7 <sup>n</sup>	n.d.	59,8 <sup>n</sup>	11,9 <sup>i</sup>	16,3 <sup>h</sup>	183,9 <sup>l</sup>
	Algarve	B6	1,8 <sup>bc</sup>	21,3 <sup>c</sup>	n.d.	8,0 <sup>h</sup>	n.d.	5,6 <sup>b</sup>	0,9 <sup>b</sup>	57,3 <sup>j</sup>	116,4 <sup>de</sup>
		B10	<b>11,1<sup>n</sup></b>	57,1 <sup>k</sup>	n.d.	12,6 <sup>m</sup>	n.d.	27,1 <sup>k</sup>	11,0 <sup>h</sup>	9,9 <sup>efg</sup>	150,2 <sup>hi</sup>
	P. Setúbal	C8	3,5 <sup>k</sup>	57,2 <sup>kl</sup>	n.d.	7,7 <sup>gh</sup>	n.d.	2,0 <sup>a</sup>	13,2 <sup>j</sup>	4,7 <sup>bc</sup>	120,3 <sup>de</sup>
		C39	1,2 <sup>a</sup>	15,8 <sup>b</sup>	n.d.	3,0 <sup>c</sup>	n.d.	9,0 <sup>c</sup>	3,2 <sup>c</sup>	2,1 <sup>ab</sup>	62,5 <sup>a</sup>
		C42	1,5 <sup>abc</sup>	49,0 <sup>hi</sup>	n.d.	1,0 <sup>b</sup>	n.d.	10,6 <sup>c</sup>	8,2 <sup>f</sup>	5,3 <sup>cd</sup>	94,4 <sup>b</sup>
		C49	2,1 <sup>de</sup>	56,5 <sup>k</sup>	n.d.	11,3 <sup>k</sup>	n.d.	14,0 <sup>d</sup>	9,4 <sup>g</sup>	8,9 <sup>ef</sup>	127,6 <sup>ef</sup>
		C50	1,5 <sup>ab</sup>	<b>79,6<sup>o</sup></b>	n.d.	4,3 <sup>d</sup>	n.d.	3,3 <sup>a</sup>	<b>18,6<sup>l</sup></b>	16,4 <sup>h</sup>	143,6 <sup>gh</sup>
		C51	2,1 <sup>ef</sup>	61,3 <sup>l</sup>	n.d.	4,1 <sup>d</sup>	n.d.	13,9 <sup>d</sup>	12,0 <sup>i</sup>	12,2 <sup>g</sup>	133,1 <sup>fg</sup>

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.4 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitrosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios
	Lisboa	D1	3,0 <sup>ij</sup>	33,3 <sup>d</sup>	n.d.	12,1 <sup>lm</sup>	n.d.	18,7 <sup>ef</sup>	5,0 <sup>d</sup>	10,1 <sup>efg</sup>	104,5 <sup>bc</sup>
		D23	3,6 <sup>k</sup>	12,2 <sup>ab</sup>	n.d.	5,2 <sup>e</sup>	n.d.	19,4 <sup>fg</sup>	0,3 <sup>ab</sup>	n.d. <sup>a</sup>	65,5 <sup>a</sup>
	Tejo	E8	2,9 <sup>ij</sup>	52,0 <sup>ij</sup>	n.d.	9,5 <sup>i</sup>	n.d.	26,1 <sup>jk</sup>	4,4 <sup>d</sup>	17,2 <sup>h</sup>	156,6 <sup>ij</sup>
		E19	2,9 <sup>hi</sup>	54,8 <sup>jk</sup>	n.d.	15,0 <sup>o</sup>	n.d.	22,7 <sup>hi</sup>	6,2 <sup>e</sup>	8,6 <sup>e</sup>	140,4 <sup>gh</sup>
		E29	5,6 <sup>m</sup>	54,6 <sup>jk</sup>	n.d.	12,6 <sup>m</sup>	n.d.	25,9 <sup>jk</sup>	16,7 <sup>k</sup>	5,8 <sup>cd</sup>	161,7 <sup>jk</sup>
		E36	2,4 <sup>fg</sup>	36,7 <sup>de</sup>	n.d.	3,9 <sup>d</sup>	n.d.	12,9 <sup>d</sup>	6,3 <sup>e</sup>	8,5 <sup>e</sup>	103,8 <sup>bc</sup>
		E37	4,5 <sup>l</sup>	40,1 <sup>ef</sup>	n.d.	10,6 <sup>j</sup>	n.d.	43,0 <sup>m</sup>	5,1 <sup>d</sup>	11,3 <sup>fg</sup>	146,2 <sup>hi</sup>
		E40	4,6 <sup>l</sup>	48,7 <sup>hi</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	17,0 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	12,4 <sup>g</sup>	103,8 <sup>bc</sup>
		E42	4,8 <sup>l</sup>	74,6 <sup>nm</sup>	n.d.	6,4 <sup>f</sup>	n.d.	20,2 <sup>fg</sup>	13,7 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	147,0 <sup>hi</sup>
	E51	1,8 <sup>bc</sup>	46,7 <sup>gh</sup>	n.d.	4,1 <sup>d</sup>	n.d.	24,8 <sup>ij</sup>	8,3 <sup>f</sup>	1,8 <sup>a</sup>	110,4 <sup>cd</sup>	
	Dão	H1	1,8 <sup>cd</sup>	72,2 <sup>m</sup>	n.d.	4,3 <sup>d</sup>	n.d.	<b>70,2<sup>o</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	100,7 <sup>k</sup>	<b>267,2<sup>n</sup></b>
	Média		3,4	48,4	0,0	7,7	0,0	22,3	7,6	17,8	135,7
	Máximo		11,1	79,6	0,0	15,2	0,0	70,2	18,6	104,3	267,2
Mínimo		1,2	8,1	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	62,5	
<b>Tinta Miúda</b>	Lisboa	D24	1,9	37,9	n.d.	4,8	35,2	17,0	n.d.	n.d.	125,1
<b>Touriga Nacional</b>	Alentejo	A6	5,5 <sup>st</sup>	47,1 <sup>op</sup>	n.d.	18,8 <sup>v</sup>	19,7 <sup>opq</sup>	44,6 <sup>q</sup>	6,3 <sup>v</sup>	n.d.	196,1 <sup>st</sup>
		A7	2,4 <sup>efg</sup>	49,5 <sup>pq</sup>	n.d.	13,3 <sup>s</sup>	30,5 <sup>w</sup>	48,7 <sup>r</sup>	1,0 <sup>efg</sup>	n.d.	202,8 <sup>t</sup>
		A8	4,0 <sup>mn</sup>	78,5 <sup>py</sup>	n.d.	13,2 <sup>s</sup>	19,1 <sup>op</sup>	59,2 <sup>uv</sup>	2,9 <sup>qr</sup>	n.d.	244,6 <sup>ww</sup>
		A22	4,4 <sup>o</sup>	51,8 <sup>qrs</sup>	n.d.	12,7 <sup>s</sup>	16,7 <sup>mn</sup>	29,7 <sup>mn</sup>	0,9 <sup>def</sup>	n.d.	147,6 <sup>klm</sup>
		A40	2,6 <sup>gh</sup>	43,0 <sup>no</sup>	n.d.	16,6 <sup>u</sup>	46,1 <sup>v</sup>	37,2 <sup>op</sup>	0,2 <sup>a</sup>	n.d.	182,3 <sup>pqrs</sup>
	Tejo	E12	6,2 <sup>u</sup>	54,6 <sup>rstu</sup>	n.d.	<b>21,0<sup>w</sup></b>	29,1 <sup>ww</sup>	32,1 <sup>n</sup>	2,1 <sup>no</sup>	n.d.	187,8 <sup>qrs</sup>
		E13	3,7 <sup>lm</sup>	80,8 <sup>vd</sup>	n.d.	8,0 <sup>lmn</sup>	25,1 <sup>u</sup>	57,8 <sup>tu</sup>	1,1 <sup>ghi</sup>	n.d.	235,0 <sup>v</sup>
		E14	6,2 <sup>u</sup>	52,1 <sup>qrst</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	27,2 <sup>v</sup>	45,9 <sup>qr</sup>	0,5 <sup>bc</sup>	n.d.	205,5 <sup>t</sup>
		E16	1,8 <sup>c</sup>	56,6 <sup>tuv</sup>	n.d.	6,0 <sup>ij</sup>	23,6 <sup>stu</sup>	38,5 <sup>op</sup>	3,1 <sup>rs</sup>	n.d.	163,7 <sup>no</sup>
		E24	6,2 <sup>u</sup>	89,0 <sup>e</sup>	n.d.	4,2 <sup>fg</sup>	53,8 <sup>q</sup>	61,4 <sup>v</sup>	3,3 <sup>st</sup>	n.d.	271,5 <sup>x</sup>
		E39	8,2 <sup>w</sup>	35,6 <sup>ijkl</sup>	n.d.	0,8 <sup>ab</sup>	n.d. <sup>a</sup>	7,6 <sup>d</sup>	0,5 <sup>bcd</sup>	n.d.	101,1 <sup>bcd</sup>
		E41	6,8 <sup>v</sup>	68,0 <sup>yz</sup>	n.d.	4,3 <sup>fg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	23,6 <sup>jk</sup>	0,5 <sup>b</sup>	n.d.	151,2 <sup>mn</sup>
		E44	4,7 <sup>pq</sup>	21,8 <sup>cd</sup>	n.d.	2,1 <sup>bc</sup>	21,0 <sup>pqr</sup>	12,4 <sup>ef</sup>	1,3 <sup>hijk</sup>	n.d.	105,4 <sup>cd</sup>
		E45	2,1 <sup>def</sup>	23,3 <sup>cde</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15,3 <sup>fg</sup>	1,4 <sup>kl</sup>	n.d.	68,6 <sup>a</sup>
		E48	1,8 <sup>c</sup>	62,1 <sup>wx</sup>	n.d.	9,4 <sup>o</sup>	10,8 <sup>hi</sup>	36,1 <sup>o</sup>	2,9 <sup>qr</sup>	n.d.	164,5 <sup>no</sup>
E49	2,1 <sup>cde</sup>	50,7 <sup>pqrs</sup>	n.d.	10,0 <sup>op</sup>	8,4 <sup>fg</sup>	25,8 <sup>kl</sup>	1,9 <sup>mn</sup>	n.d.	135,7 <sup>hijkl</sup>		

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.4 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitrosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios
Touriga Nacional	Dão	H2	4,7 <sup>pq</sup>	27,6 <sup>efg</sup>	n.d.	6,8 <sup>jk</sup>	11,0 <sup>hi</sup>	6,7 <sup>cd</sup>	0,7 <sup>cd</sup>	n.d.	88,8 <sup>b</sup>
		H3	n.d. <sup>a</sup>	54,8 <sup>stu</sup>	n.d.	5,8 <sup>i</sup>	14,7 <sup>lm</sup>	3,4 <sup>bc</sup>	2,4 <sup>p</sup>	n.d.	119,9 <sup>efg</sup>
		H4	2,8 <sup>hi</sup>	41,6 <sup>mn</sup>	n.d.	13,3 <sup>s</sup>	23,8 <sup>tu</sup>	2,7 <sup>ab</sup>	7,4 <sup>w</sup>	n.d.	133,3 <sup>ghij</sup>
		H6	3,3 <sup>jk</sup>	31,6 <sup>ghi</sup>	n.d.	13,5 <sup>s</sup>	4,3 <sup>cd</sup>	14,9 <sup>fg</sup>	2,3 <sup>op</sup>	n.d.	95,5 <sup>bc</sup>
		H7	n.d. <sup>a</sup>	29,5 <sup>gh</sup>	n.d.	3,8 <sup>ef</sup>	4,4 <sup>cd</sup>	6,9 <sup>d</sup>	1,1 <sup>ghij</sup>	n.d.	69,5 <sup>a</sup>
		H9	5,4 <sup>st</sup>	37,2 <sup>klm</sup>	n.d.	3,2 <sup>de</sup>	6,1 <sup>de</sup>	15,6 <sup>fg</sup>	1,9 <sup>mn</sup>	n.d.	95,7 <sup>bc</sup>
		H11	3,8 <sup>lm</sup>	16,8 <sup>b</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	3,9 <sup>bc</sup>	11,2 <sup>e</sup>	1,1 <sup>efgh</sup>	n.d.	253,4 <sup>w</sup>
		H12	5,0 <sup>qr</sup>	62,5 <sup>wx</sup>	n.d.	3,7 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	28,4 <sup>lm</sup>	2,0 <sup>mn</sup>	n.d.	124,9 <sup>fgh</sup>
		H13	<b>9,4<sup>x</sup></b>	39,6 <sup>lmn</sup>	n.d.	1,6 <sup>b</sup>	24,8 <sup>u</sup>	24,0 <sup>jk</sup>	2,1 <sup>mno</sup>	n.d.	140,9 <sup>ijklm</sup>
		H15	n.d. <sup>a</sup>	32,0 <sup>ghij</sup>	n.d.	18,4 <sup>v</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	69,5 <sup>a</sup>
		H16	4,2 <sup>no</sup>	50,1 <sup>pqr</sup>	n.d.	5,4 <sup>hi</sup>	5,8 <sup>cde</sup>	25,4 <sup>k</sup>	0,9 <sup>def</sup>	n.d.	133,3 <sup>ghij</sup>
		H17	3,3 <sup>k</sup>	41,8 <sup>n</sup>	n.d.	6,0 <sup>ij</sup>	12,3 <sup>ijk</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,1 <sup>fgh</sup>	n.d.	93,6 <sup>bc</sup>
		H19	5,1 <sup>r</sup>	60,2 <sup>vw</sup>	n.d.	8,2 <sup>mn</sup>	10,2 <sup>gh</sup>	29,5 <sup>mn</sup>	<b>7,7<sup>x</sup></b>	n.d.	148,7 <sup>lm</sup>
		H21	1,6 <sup>bc</sup>	46,4 <sup>nop</sup>	n.d.	0,3 <sup>a</sup>	8,7 <sup>fg</sup>	23,6 <sup>ij</sup>	0,8 <sup>cd</sup>	n.d.	111,7 <sup>def</sup>
		H22	2,4 <sup>efg</sup>	51,4 <sup>pqrs</sup>	n.d.	4,8 <sup>gh</sup>	7,0 <sup>ef</sup>	28,3 <sup>lm</sup>	1,3 <sup>ijkl</sup>	n.d.	117,8 <sup>def</sup>
		H23	2,2 <sup>ef</sup>	66,5 <sup>xy</sup>	n.d.	5,8 <sup>i</sup>	21,6 <sup>qrs</sup>	32,7 <sup>n</sup>	1,4 <sup>ijkl</sup>	n.d.	163,7 <sup>no</sup>
		H24	2,2 <sup>def</sup>	50,9 <sup>pqrs</sup>	n.d.	5,5 <sup>hi</sup>	6,5 <sup>ef</sup>	32,2 <sup>n</sup>	1,6 <sup>l</sup>	n.d.	128,9 <sup>fghi</sup>
	H25	1,9 <sup>cd</sup>	34,1 <sup>ijk</sup>	n.d.	7,6 <sup>klm</sup>	13,1 <sup>kl</sup>	28,1 <sup>lm</sup>	3,2 <sup>st</sup>	n.d.	120,7 <sup>efg</sup>	
	H26	3,6 <sup>kl</sup>	37,0 <sup>kl</sup>	n.d.	11,5 <sup>r</sup>	13,9 <sup>kl</sup>	19,0 <sup>hi</sup>	0,8 <sup>de</sup>	n.d.	122,6 <sup>efgh</sup>	
	H27	4,5 <sup>op</sup>	51,4 <sup>pqrs</sup>	n.d.	18,5 <sup>v</sup>	12,6 <sup>ijk</sup>	40,4 <sup>p</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	172,0 <sup>op</sup>	
	Algarve	B2	2,8 <sup>hi</sup>	21,5 <sup>c</sup>	n.d.	9,9 <sup>op</sup>	11,0 <sup>hi</sup>	21,3 <sup>ij</sup>	0,9 <sup>ef</sup>	n.d.	98,8 <sup>bcd</sup>
		B3	5,8 <sup>t</sup>	74,7 <sup>αβ</sup>	n.d.	10,4 <sup>pq</sup>	n.d. <sup>a</sup>	20,8 <sup>ij</sup>	1,4 <sup>ijkl</sup>	n.d.	146,9 <sup>ijklm</sup>
		B8	2,4 <sup>efg</sup>	58,8 <sup>uvw</sup>	n.d.	17,4 <sup>u</sup>	18,0 <sup>no</sup>	55,3 <sup>st</sup>	1,9 <sup>m</sup>	n.d.	182,5 <sup>pqrs</sup>
	P. Setúbal	C5	3,0 <sup>ij</sup>	84,3 <sup>δ</sup>	n.d.	14,9 <sup>t</sup>	22,1 <sup>rst</sup>	47,5 <sup>qr</sup>	3,3 <sup>t</sup>	n.d.	219,9 <sup>u</sup>
		C9	3,4 <sup>k</sup>	66,0 <sup>xy</sup>	n.d.	11,3 <sup>qr</sup>	23,9 <sup>tu</sup>	46,6 <sup>qr</sup>	0,8 <sup>cd</sup>	n.d.	187,5 <sup>qrs</sup>
		C10	3,8 <sup>lm</sup>	<b>89,4<sup>ε</sup></b>	n.d.	19,3 <sup>v</sup>	34,9 <sup>x</sup>	108,8 <sup>w</sup>	3,6 <sup>u</sup>	n.d.	301,8 <sup>y</sup>
		C18	2,6 <sup>gh</sup>	67,6 <sup>yz</sup>	n.d.	14,8 <sup>t</sup>	28,7 <sup>vw</sup>	44,3 <sup>q</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	191,5 <sup>st</sup>
C19		2,9 <sup>i</sup>	83,6 <sup>δ</sup>	n.d.	14,5 <sup>t</sup>	48,7 <sup>z</sup>	<b>119,8<sup>x</sup></b>	1,5 <sup>l</sup>	n.d.	<b>305,9<sup>y</sup></b>	
C28		2,4 <sup>fg</sup>	10,7 <sup>a</sup>	n.d.	2,7 <sup>cd</sup>	<b>89,6<sup>β</sup></b>	38,7 <sup>op</sup>	1,9 <sup>m</sup>	n.d.	163,5 <sup>no</sup>	
C52	2,4 <sup>efg</sup>	71,3 <sup>zα</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	11,2 <sup>hij</sup>	53,9 <sup>s</sup>	7,3 <sup>w</sup>	n.d.	179,2 <sup>pqr</sup>		

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.4 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitrosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios
Touriga Nacional	Lisboa	D2	1,3 <sup>b</sup>	33,1 <sup>hijk</sup>	n.d.	3,2 <sup>de</sup>	6,5 <sup>ef</sup>	4,3 <sup>bcd</sup>	2,8 <sup>q</sup>	n.d.	82,4 <sup>ab</sup>
		D11	2,3 <sup>efg</sup>	26,1 <sup>def</sup>	n.d.	5,5 <sup>hi</sup>	2,1 <sup>b</sup>	15,7 <sup>fgh</sup>	2,3 <sup>op</sup>	n.d.	90,0 <sup>b</sup>
		D12	4,4 <sup>op</sup>	36,2 <sup>ijkl</sup>	n.d.	14,5 <sup>i</sup>	4,0 <sup>bc</sup>	16,3 <sup>gh</sup>	3,7 <sup>u</sup>	n.d.	146,7 <sup>ijklm</sup>
		D20	3,4 <sup>k</sup>	20,2 <sup>bc</sup>	n.d.	7,3 <sup>kl</sup>	28,4 <sup>v</sup>	13,6 <sup>efg</sup>	0,7 <sup>bcd</sup>	n.d.	110,4 <sup>de</sup>
		D26	4,5 <sup>op</sup>	51,7 <sup>qrs</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	24,6 <sup>u</sup>	45,1 <sup>q</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	175,3 <sup>opq</sup>
	Trás-os-	J1	5,2 <sup>rs</sup>	43,1 <sup>no</sup>	n.d.	8,5 <sup>n</sup>	21,7 <sup>qrs</sup>	23,8 <sup>jk</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	133,9 <sup>ghijk</sup>
	Média		3,6	49,3	0,0	8,4	17,5	31,2	2,0	0,0	153,5
	Máximo		9,4	89,4	0,0	21,0	89,6	119,8	7,7	0,0	305,9
	Mínimo		0,0	10,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	68,6
Trincadeira	Alentejo	A14	3,4 <sup>c</sup>	<b>80,1<sup>g</sup></b>	n.d.	9,0 <sup>e</sup>	12,8 <sup>f</sup>	57,9 <sup>h</sup>	0,8 <sup>b</sup>	n.d.	210,1 <sup>f</sup>
		A19	4,2 <sup>e</sup>	35,9 <sup>b</sup>	n.d.	<b>11,6<sup>g</sup></b>	7,0 <sup>d</sup>	30,9 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	132,4 <sup>c</sup>
		A20	5,0 <sup>f</sup>	54,2 <sup>e</sup>	n.d.	1,7 <sup>b</sup>	15,2 <sup>g</sup>	47,4 <sup>g</sup>	3,5 <sup>c</sup>	n.d.	167,8 <sup>e</sup>
		A21	4,9 <sup>f</sup>	34,2 <sup>b</sup>	n.d.	9,3 <sup>ef</sup>	4,9 <sup>c</sup>	40,1 <sup>f</sup>	1,2 <sup>b</sup>	n.d.	138,8 <sup>c</sup>
		A25	4,3 <sup>e</sup>	52,8 <sup>e</sup>	n.d.	9,7 <sup>f</sup>	<b>50,2<sup>h</sup></b>	<b>80,0<sup>i</sup></b>	3,4 <sup>c</sup>	n.d.	<b>241,6<sup>g</sup></b>
		A30	<b>10,1<sup>g</sup></b>	25,1 <sup>a</sup>	n.d.	3,1 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	72,8 <sup>a</sup>
	P. Setúbal	C46	2,7 <sup>b</sup>	45,3 <sup>d</sup>	n.d.	6,2 <sup>d</sup>	10,7 <sup>e</sup>	4,1 <sup>b</sup>	6,2 <sup>d</sup>	n.d.	110,4 <sup>b</sup>
		C47	3,4 <sup>cd</sup>	54,0 <sup>e</sup>	n.d.	1,5 <sup>b</sup>	5,5 <sup>c</sup>	5,9 <sup>b</sup>	12,2 <sup>f</sup>	n.d.	118,7 <sup>b</sup>
		C48	2,2 <sup>a</sup>	64,0 <sup>f</sup>	n.d.	2,6 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	18,9 <sup>d</sup>	<b>22,1<sup>g</sup></b>	n.d.	156,7 <sup>d</sup>
	Tejo	E9	3,8 <sup>d</sup>	40,1 <sup>c</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	1,6 <sup>b</sup>	11,4 <sup>c</sup>	6,8 <sup>e</sup>	n.d.	109,0 <sup>b</sup>
	Média		4,4	48,6	0,0	5,5	10,8	29,7	5,6	0,0	145,8
	Máximo		10,1	80,1	0,0	11,6	50,2	80,0	22,1	0,0	241,6
	Mínimo		2,2	25,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	72,8

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.4 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitrosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios	
Vinhão	Vinhos Verdes	F7	7,5 <sup>g</sup>	42,1 <sup>d</sup>	3,6 <sup>b</sup>	6,0 <sup>b</sup>	17,4 <sup>de</sup>	18,5 <sup>e</sup>	1,2 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	128,4 <sup>c</sup>	
		F8	2,9 <sup>d</sup>	32,5 <sup>c</sup>	8,4 <sup>d</sup>	12,8 <sup>e</sup>	17,1 <sup>de</sup>	8,6 <sup>c</sup>	1,0 <sup>bc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	125,3 <sup>bc</sup>	
		F9	1,5 <sup>a</sup>	5,2 <sup>a</sup>	6,9 <sup>c</sup>	12,6 <sup>e</sup>	7,1 <sup>b</sup>	2,3 <sup>b</sup>	1,5 <sup>c</sup>	4,5 <sup>b</sup>	81,2 <sup>a</sup>	
		F10	1,5 <sup>a</sup>	23,7 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	7,7 <sup>c</sup>	15,7 <sup>d</sup>	29,5 <sup>g</sup>	1,3 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	114,6 <sup>b</sup>	
		F11	1,8 <sup>b</sup>	53,3 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	7,7 <sup>c</sup>	12,4 <sup>c</sup>	26,2 <sup>f</sup>	<b>16,5<sup>g</sup></b>	25,1 <sup>d</sup>	188,7 <sup>e</sup>	
		F12	2,3 <sup>c</sup>	21,7 <sup>b</sup>	7,1 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,1 <sup>b</sup>	0,6 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	72,7 <sup>a</sup>	
		F13	2,9 <sup>d</sup>	31,4 <sup>c</sup>	12,2 <sup>f</sup>	14,0 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,7 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	116,4 <sup>b</sup>	
		F14	2,7 <sup>d</sup>	31,4 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15,3 <sup>g</sup>	17,6 <sup>e</sup>	29,6 <sup>g</sup>	3,2 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	149,8 <sup>d</sup>	
		F15	3,3 <sup>e</sup>	<b>59,4<sup>g</sup></b>	9,2 <sup>e</sup>	8,5 <sup>c</sup>	13,2 <sup>c</sup>	<b>69,7<sup>h</sup></b>	8,8 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	219,1 <sup>f</sup>	
		F16	5,1 <sup>f</sup>	53,0 <sup>f</sup>	9,2 <sup>e</sup>	11,1 <sup>d</sup>	<b>73,2<sup>g</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	10,9 <sup>f</sup>	28,7 <sup>e</sup>	<b>238,2<sup>g</sup></b>	
		F17	2,3 <sup>c</sup>	33,6 <sup>c</sup>	<b>12,7<sup>f</sup></b>	15,5 <sup>g</sup>	16,3 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,0 <sup>d</sup>	<b>34,4<sup>f</sup></b>	152,3 <sup>d</sup>	
		F18	2,3 <sup>c</sup>	48,3 <sup>e</sup>	6,6 <sup>c</sup>	<b>16,7<sup>h</sup></b>	23,2 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,8 <sup>d</sup>	7,6 <sup>c</sup>	147,8 <sup>d</sup>	
		Média		3,0	36,3	6,3	10,7	17,8	16,9	4,2	8,4	144,6
		Máximo		7,5	59,4	12,7	16,7	73,2	69,7	16,5	34,4	238,2
Mínimo		1,5	5,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	72,7		

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.5: Teor de compostos hidroxicinâmicos e outros, identificados a 320 nm (mg/L), nos vinhos tintos incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Acido trans-caftárico	Acido cis-caftárico	Acido trans-coutárico	Acido cis-coutárico	Acido trans-cafeico	Acido trans-fertárico	Acido trans-p-coumárico	Acido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios		
Alfrocheiro	Lisboa	D17	27,3 <sup>a</sup>	6,4 <sup>a</sup>	12,4 <sup>a</sup>	7,1 <sup>b</sup>	1,9 <sup>b</sup>	3,3 <sup>c</sup>	1,9 <sup>a</sup>	5,6 <sup>b</sup>	2,3 <sup>a</sup>	83,7 <sup>a</sup>		
	Dão	H5	41,5 <sup>b</sup>	8,2 <sup>b</sup>	16,1 <sup>b</sup>	5,1 <sup>a</sup>	6,2 <sup>c</sup>	1,5 <sup>a</sup>	1,7 <sup>a</sup>	7,7 <sup>c</sup>	4,9 <sup>c</sup>	110,5 <sup>b</sup>		
		H14	42,6 <sup>b</sup>	10,7 <sup>c</sup>	16,6 <sup>b</sup>	11,9 <sup>c</sup>	1,4 <sup>a</sup>	3,1 <sup>b</sup>	7,8 <sup>b</sup>	1,8 <sup>a</sup>	4,5 <sup>b</sup>	116,0 <sup>b</sup>		
	Média			37,1	8,4	15,0	8,0	3,1	2,6	3,8	5,0	3,9	103,4	
	Máximo			42,6	10,7	16,6	11,9	6,2	3,3	7,8	7,7	4,9	116,0	
	Mínimo			27,3	6,4	12,4	5,1	1,4	1,5	1,7	1,8	2,3	83,7	
Alicante Bouschet	Alentejo	A11	39,5 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	23,9 <sup>ij</sup>	7,5 <sup>d</sup>	2,0 <sup>d</sup>	4,4 <sup>e</sup>	18,2 <sup>g</sup>	5,0 <sup>gh</sup>	5,0 <sup>i</sup>	129,2 <sup>i</sup>		
		A23	17,0 <sup>a</sup>	2,1 <sup>d</sup>	7,5 <sup>c</sup>	5,8 <sup>c</sup>	0,9 <sup>bc</sup>	1,8 <sup>b</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	0,7 <sup>b</sup>	43,5 <sup>a</sup>		
		A27	81,4 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	52,4 <sup>i</sup>	3,1 <sup>b</sup>	8,9 <sup>i</sup>	1,5 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,6 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	155,1 <sup>k</sup>	
		A33	53,1 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,1 <sup>b</sup>	28,7 <sup>k</sup>	11,6 <sup>k</sup>	11,4 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,9 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	114,4 <sup>f</sup>	
	Algarve	A39	67,4 <sup>i</sup>	6,1 <sup>e</sup>	40,7 <sup>k</sup>	27,3 <sup>j</sup>	9,0 <sup>i</sup>	8,1 <sup>i</sup>	6,4 <sup>d</sup>	6,9 <sup>i</sup>	2,6 <sup>g</sup>	2,6 <sup>g</sup>	185,1 <sup>l</sup>	
		B7	47,5 <sup>g</sup>	0,5 <sup>b</sup>	19,8 <sup>h</sup>	14,0 <sup>e</sup>	2,5 <sup>e</sup>	8,7 <sup>i</sup>	3,9 <sup>b</sup>	4,8 <sup>g</sup>	1,2 <sup>c</sup>	1,2 <sup>c</sup>	117,4 <sup>g</sup>	
	P. Setúbal	B9	23,4 <sup>b</sup>	2,4 <sup>d</sup>	11,6 <sup>e</sup>	21,1 <sup>i</sup>	6,6 <sup>h</sup>	6,8 <sup>g</sup>	5,1 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	81,3 <sup>c</sup>	
		C16	38,4 <sup>e</sup>	0,5 <sup>b</sup>	14,0 <sup>g</sup>	13,8 <sup>e</sup>	1,9 <sup>d</sup>	4,4 <sup>e</sup>	7,8 <sup>e</sup>	6,8 <sup>i</sup>	2,4 <sup>f</sup>	2,4 <sup>f</sup>	103,6 <sup>e</sup>	
		C17	47,9 <sup>g</sup>	0,7 <sup>b</sup>	24,0 <sup>ij</sup>	18,4 <sup>h</sup>	2,2 <sup>de</sup>	8,1 <sup>i</sup>	6,1 <sup>d</sup>	4,6 <sup>f</sup>	2,2 <sup>e</sup>	2,2 <sup>e</sup>	124,3 <sup>gh</sup>	
		C24	44,7 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	22,4 <sup>i</sup>	16,5 <sup>g</sup>	2,1 <sup>d</sup>	7,5 <sup>h</sup>	6,3 <sup>d</sup>	7,6 <sup>j</sup>	1,4 <sup>d</sup>	1,4 <sup>d</sup>	115,8 <sup>g</sup>	
		C25	44,7 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	22,4 <sup>i</sup>	16,5 <sup>g</sup>	2,1 <sup>d</sup>	7,5 <sup>h</sup>	6,3 <sup>d</sup>	7,6 <sup>j</sup>	1,4 <sup>d</sup>	1,4 <sup>d</sup>	121,5 <sup>ghi</sup>	
		C26	32,7 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	13,3 <sup>ef</sup>	17,2 <sup>gh</sup>	1,1 <sup>c</sup>	6,8 <sup>g</sup>	5,1 <sup>c</sup>	6,7 <sup>i</sup>	0,8 <sup>b</sup>	0,8 <sup>b</sup>	91,4 <sup>d</sup>	
		C27	39,9 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	19,7 <sup>h</sup>	2,7 <sup>b</sup>	1,3 <sup>c</sup>	0,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	67,7 <sup>b</sup>	
		C36	39,2 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15,8 <sup>g</sup>	28,5 <sup>jk</sup>	0,5 <sup>b</sup>	5,2 <sup>f</sup>	13,8 <sup>f</sup>	1,9 <sup>d</sup>	2,9 <sup>h</sup>	2,9 <sup>h</sup>	118,1 <sup>gh</sup>	
		Lisboa	D4	18,9 <sup>a</sup>	19,4 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	43,1 <sup>a</sup>
			D7	68,3 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	40,1 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	10,3 <sup>j</sup>	2,7 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>b</sup>	1,2 <sup>c</sup>	1,2 <sup>c</sup>	126,8 <sup>hi</sup>
	D21		49,4 <sup>g</sup>	10,8 <sup>f</sup>	25,2 <sup>j</sup>	15,4 <sup>i</sup>	5,2 <sup>g</sup>	7,3 <sup>h</sup>	4,7 <sup>c</sup>	5,3 <sup>h</sup>	2,2 <sup>e</sup>	2,2 <sup>e</sup>	140,2 <sup>j</sup>	
	Tejo	E35	28,0 <sup>c</sup>	1,2 <sup>c</sup>	9,6 <sup>d</sup>	13,8 <sup>e</sup>	4,6 <sup>f</sup>	3,4 <sup>d</sup>	13,9 <sup>f</sup>	1,1 <sup>c</sup>	1,5 <sup>d</sup>	1,5 <sup>d</sup>	91,3 <sup>d</sup>	
	Média			43,4	2,4	20,3	13,9	4,0	5,3	5,4	3,7	1,4	109,4	
	Máximo			81,4	19,4	52,4	28,7	11,6	11,4	18,2	7,6	5,0	185,1	
Mínimo			17,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	43,1		

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Acido trans-caftárico	Acido cis-caftárico	Acido trans-coutárico	Acido cis-coutárico	Acido trans-cafeico	Acido trans-fertárico	Acido trans-p-coumárico	Acido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios	
Aragonez/Tinta Roriz	Alentejo	A3	6,6 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,7 <sup>f</sup>	10,5 <sup>hi</sup>	n.d.	5,2 <sup>h</sup>	4,6 <sup>g</sup>	1,9 <sup>d</sup>	2,0 <sup>h</sup>	56,7 <sup>d</sup>	
		A9	20,5 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	10,0 <sup>cd</sup>	9,0 <sup>ef</sup>	n.d.	2,9 <sup>c</sup>	6,9 <sup>i</sup>	2,2 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	62,5 <sup>e</sup>	
		A12	11,1 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	10,0 <sup>cd</sup>	11,2 <sup>ij</sup>	n.d.	5,4 <sup>h</sup>	5,1 <sup>h</sup>	0,8 <sup>c</sup>	0,3 <sup>b</sup>	52,0 <sup>cd</sup>	
		A16	9,6 <sup>bc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	9,8 <sup>cd</sup>	9,8 <sup>gh</sup>	n.d.	4,8 <sup>g</sup>	2,8 <sup>d</sup>	0,8 <sup>c</sup>	0,1 <sup>b</sup>	48,2 <sup>c</sup>	
		A26	32,4 <sup>l</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>35,1<sup>k</sup></b>	7,0 <sup>d</sup>	n.d.	3,2 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	82,6 <sup>h</sup>	
		A32	<b>39,9<sup>k</sup></b>	3,5 <sup>e</sup>	27,1 <sup>l</sup>	<b>14,4<sup>m</sup></b>	n.d.	<b>5,9<sup>i</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	104,1 <sup>j</sup>	
	Algarve	A42	20,3 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	16,4 <sup>gh</sup>	10,7 <sup>i</sup>	n.d.	4,8 <sup>g</sup>	1,2 <sup>b</sup>	0,8 <sup>c</sup>	1,8 <sup>g</sup>	66,9 <sup>ef</sup>	
		B4	14,9 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	26,0 <sup>l</sup>	2,7 <sup>b</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	<b>12,9<sup>m</sup></b>	0,4 <sup>b</sup>	0,4 <sup>c</sup>	74,2 <sup>g</sup>	
	P. Setúbal	C22	22,3 <sup>g</sup>	0,7 <sup>c</sup>	17,0 <sup>hi</sup>	12,2 <sup>k</sup>	n.d.	5,3 <sup>h</sup>	5,9 <sup>i</sup>	4,8 <sup>gh</sup>	<b>3,9<sup>i</sup></b>	85,5 <sup>hi</sup>	
		C23	23,4 <sup>gh</sup>	0,2 <sup>ab</sup>	10,0 <sup>cd</sup>	9,6 <sup>fg</sup>	n.d.	4,6 <sup>g</sup>	5,7 <sup>i</sup>	2,3 <sup>e</sup>	0,4 <sup>c</sup>	64,7 <sup>e</sup>	
		C32	8,3 <sup>b</sup>	0,3 <sup>b</sup>	9,1 <sup>c</sup>	5,3 <sup>c</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	1,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,1 <sup>e</sup>	33,1 <sup>b</sup>	
	Lisboa	D3	17,9 <sup>e</sup>	0,7 <sup>c</sup>	12,6 <sup>e</sup>	13,6 <sup>l</sup>	n.d.	3,8 <sup>f</sup>	9,3 <sup>i</sup>	2,6 <sup>f</sup>	0,7 <sup>d</sup>	71,7 <sup>fg</sup>	
		D6	19,3 <sup>ed</sup>	n.d. <sup>a</sup>	17,5 <sup>hi</sup>	5,1 <sup>c</sup>	n.d.	3,0 <sup>cd</sup>	2,0 <sup>c</sup>	1,0 <sup>c</sup>	1,6 <sup>f</sup>	53,7 <sup>cd</sup>	
		D10	31,5 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	18,1 <sup>i</sup>	8,8 <sup>e</sup>	n.d.	3,3 <sup>e</sup>	4,0 <sup>f</sup>	4,9 <sup>h</sup>	2,0 <sup>h</sup>	88,5 <sup>i</sup>	
		D16	24,5 <sup>h</sup>	6,0 <sup>f</sup>	17,8 <sup>i</sup>	7,5 <sup>d</sup>	n.d.	1,8 <sup>b</sup>	2,4 <sup>d</sup>	4,7 <sup>g</sup>	3,3 <sup>k</sup>	87,0 <sup>hi</sup>	
		D19	19,3 <sup>ed</sup>	3,1 <sup>d</sup>	16,5 <sup>gh</sup>	12,2 <sup>k</sup>	n.d.	4,0 <sup>f</sup>	4,4 <sup>g</sup>	1,9 <sup>d</sup>	0,7 <sup>d</sup>	71,8 <sup>fg</sup>	
	Tejo	E23	27,7 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15,4 <sup>fg</sup>	11,5 <sup>jk</sup>	n.d.	2,0 <sup>b</sup>	8,4 <sup>k</sup>	<b>10,0<sup>i</sup></b>	3,0 <sup>l</sup>	<b>107,2<sup>j</sup></b>	
		E25	20,1 <sup>f</sup>	0,2 <sup>b</sup>	11,0 <sup>d</sup>	12,2 <sup>k</sup>	n.d.	1,9 <sup>b</sup>	8,3 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,6 <sup>i</sup>	71,1 <sup>fg</sup>	
	Dão	H10	5,0 <sup>a</sup>	<b>6,3<sup>g</sup></b>	3,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	3,2 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	26,7 <sup>a</sup>	
		H18	24,2 <sup>h</sup>	6,2 <sup>fg</sup>	6,3 <sup>b</sup>	4,7 <sup>c</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	1,8 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	55,7 <sup>d</sup>	
	Média			19,6	1,5	15,4	8,7	0,0	2,9	4,4	1,8	1,1	67,4
	Máximo			39,9	6,3	35,1	14,4	0,0	5,9	12,9	10,0	3,3	107,2
	Mínimo			5,0	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,7

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



Tabela 4.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Acido trans-caftárico	Acido cis-caftárico	Acido trans-coutárico	Acido cis-coutárico	Acido trans-cafeico	Acido trans-fertárico	Acido trans-p-coumárico	Acido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios	
Cabernet Sauvignon	Alentejo	A5	4,0 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,2 <sup>b</sup>	<b>30,1<sup>m</sup></b>	<b>4,8<sup>m</sup></b>	<b>15,9<sup>k</sup></b>	2,5 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	74,2 <sup>i</sup>	
		A24	18,9 <sup>l</sup>	3,2 <sup>e</sup>	7,6 <sup>k</sup>	6,4 <sup>ef</sup>	0,4 <sup>a</sup>	2,5 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	49,3 <sup>c</sup>	
		A28	39,6 <sup>m</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,5 <sup>i</sup>	20,6 <sup>l</sup>	4,3 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,9 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,2 <sup>f</sup>	76,7 <sup>i</sup>	
		A37	18,3 <sup>ij</sup>	<b>3,6<sup>f</sup></b>	0,9 <sup>cd</sup>	8,8 <sup>hi</sup>	9,2 <sup>fg</sup>	2,0 <sup>l</sup>	1,2 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,2 <sup>gh</sup>	64,2 <sup>gh</sup>	
	Algarve	B11	14,3 <sup>efg</sup>	3,0 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,6 <sup>e</sup>	10,6 <sup>hi</sup>	2,6 <sup>l</sup>	2,9 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	42,5 <sup>b</sup>
		C11	16,6 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,0 <sup>g</sup>	7,4 <sup>g</sup>	11,3 <sup>ij</sup>	1,2 <sup>f</sup>	6,9 <sup>h</sup>	0,9 <sup>b</sup>	0,8 <sup>e</sup>	59,2 <sup>efg</sup>	
	P. Setúbal	C14	17,1 <sup>hi</sup>	2,0 <sup>c</sup>	1,5 <sup>ef</sup>	8,1 <sup>gh</sup>	3,4 <sup>b</sup>	0,4 <sup>c</sup>	0,6 <sup>bc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	55,7 <sup>de</sup>
		C15	14,8 <sup>g</sup>	0,8 <sup>b</sup>	0,8 <sup>bc</sup>	6,2 <sup>ef</sup>	13,8 <sup>k</sup>	0,2 <sup>b</sup>	2,1 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,8 <sup>d</sup>	64,3 <sup>gh</sup>	
		C34	30,5 <sup>i</sup>	3,1 <sup>e</sup>	3,6 <sup>i</sup>	18,2 <sup>k</sup>	12,2 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	92,7 <sup>i</sup>
		C40	13,9 <sup>def</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,3 <sup>g</sup>	4,5 <sup>d</sup>	7,8 <sup>de</sup>	0,6 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	49,7 <sup>c</sup>
	Tejo	E7	15,6 <sup>gh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,4 <sup>e</sup>	6,5 <sup>f</sup>	7,3 <sup>d</sup>	1,0 <sup>e</sup>	9,4 <sup>l</sup>	1,1 <sup>bc</sup>	0,6 <sup>b</sup>	61,8 <sup>fgh</sup>	
		E10	12,3 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>12,3<sup>l</sup></b>	4,3 <sup>d</sup>	8,3 <sup>ef</sup>	0,4 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,3 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	55,1 <sup>de</sup>	
		E11	16,9 <sup>hi</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>b</sup>	9,4 <sup>i</sup>	7,2 <sup>d</sup>	0,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	0,8 <sup>d</sup>	53,5 <sup>cd</sup>	
		E17	8,8 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,2 <sup>de</sup>	3,3 <sup>c</sup>	20,0 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	6,0 <sup>f</sup>	1,2 <sup>fg</sup>	66,2 <sup>h</sup>	
		E18	24,6 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,9 <sup>h</sup>	13,0 <sup>l</sup>	14,6 <sup>k</sup>	1,4 <sup>h</sup>	7,0 <sup>h</sup>	<b>10,1<sup>h</sup></b>	<b>1,3<sup>h</sup></b>	100,8 <sup>k</sup>	
		E27	12,7 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,7 <sup>f</sup>	6,4 <sup>ef</sup>	8,3 <sup>e</sup>	1,8 <sup>l</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,7 <sup>g</sup>	1,2 <sup>gh</sup>	58,9 <sup>ef</sup>	
		E28	6,9 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,2 <sup>g</sup>	2,5 <sup>b</sup>	4,2 <sup>b</sup>	1,3 <sup>fg</sup>	5,0 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	31,1 <sup>a</sup>	
		E43	5,8 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,0 <sup>cd</sup>	0,9 <sup>a</sup>	6,1 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,8 <sup>i</sup>	2,9 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	40,9 <sup>b</sup>	
	E50	<b>50,3<sup>n</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	3,9 <sup>j</sup>	<b>24,1<sup>m</sup></b>	9,9 <sup>gh</sup>	1,4 <sup>gh</sup>	5,2 <sup>g</sup>	2,6 <sup>d</sup>	0,7 <sup>c</sup>	<b>124,7<sup>l</sup></b>		
	Média		18,0	0,8	2,6	8,3	9,9	1,1	3,5	1,9	0,5	64,3	
	Máximo		50,3	3,6	12,3	24,1	30,1	4,8	15,9	10,1	1,3	124,7	
	Mínimo		4,0	0,0	0,0	0,9	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	31,1	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido trans-caftárico	Ácido cis-caftárico	Ácido trans-coutárico	Ácido cis-coutárico	Ácido trans-cafeico	Ácido trans-ferfárico	Ácido trans-p-coumárico	Ácido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios	
Castelão	Alentejo	A38	47,4 <sup>k</sup>	n.d.	3,7 <sup>i</sup>	27,0 <sup>j</sup>	11,5 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,2 <sup>c</sup>	1,5 <sup>a</sup>	3,1 <sup>l</sup>	106,7 <sup>h</sup>	
	P. Setúbal	C1	22,1 <sup>bc</sup>	n.d.	2,5 <sup>h</sup>	9,9 <sup>d</sup>	7,5 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,9 <sup>ef</sup>	3,7 <sup>d</sup>	1,3 <sup>f</sup>	64,9 <sup>b</sup>	
		C2	20,7 <sup>ab</sup>	n.d.	2,1 <sup>ef</sup>	7,8 <sup>bc</sup>	13,6 <sup>gh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	10,0 <sup>k</sup>	3,2 <sup>cd</sup>	1,6 <sup>gh</sup>	72,0 <sup>cd</sup>	
		C3	24,0 <sup>cde</sup>	n.d.	2,1 <sup>e</sup>	11,6 <sup>e</sup>	8,7 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	7,8 <sup>h</sup>	3,2 <sup>cd</sup>	2,3 <sup>j</sup>	73,5 <sup>cd</sup>	
		C4	22,4 <sup>bcd</sup>	n.d.	1,8 <sup>d</sup>	8,0 <sup>c</sup>	13,7 <sup>gh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	9,5 <sup>i</sup>	3,0 <sup>c</sup>	1,6 <sup>g</sup>	76,9 <sup>def</sup>	
		C7	28,1 <sup>gh</sup>	n.d.	3,6 <sup>i</sup>	12,1 <sup>elg</sup>	10,3 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,9 <sup>c</sup>	1,8 <sup>ab</sup>	1,0 <sup>e</sup>	69,7 <sup>bc</sup>	
		C20	32,2 <sup>i</sup>	n.d.	1,4 <sup>c</sup>	12,6 <sup>gh</sup>	11,7 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	7,1 <sup>g</sup>	7,8 <sup>i</sup>	3,3 <sup>m</sup>	84,7 <sup>g</sup>	
		C29	26,6 <sup>fg</sup>	n.d.	1,9 <sup>d</sup>	12,8 <sup>gh</sup>	10,2 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,1 <sup>d</sup>	2,9 <sup>c</sup>	1,7 <sup>h</sup>	72,7 <sup>cd</sup>	
		C30	22,5 <sup>bcd</sup>	n.d.	2,5 <sup>h</sup>	9,6 <sup>d</sup>	17,2 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,4 <sup>i</sup>	3,4 <sup>cd</sup>	1,3 <sup>f</sup>	83,8 <sup>g</sup>	
		C31	25,2 <sup>ef</sup>	n.d.	2,4 <sup>gh</sup>	13,2 <sup>h</sup>	6,5 <sup>b</sup>	5,5 <sup>d</sup>	3,7 <sup>d</sup>	4,9 <sup>e</sup>	2,0 <sup>l</sup>	81,5 <sup>fg</sup>	
	C37	21,4 <sup>b</sup>	n.d.	2,2 <sup>ef</sup>	11,7 <sup>ef</sup>	13,9 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,1 <sup>ef</sup>	1,5 <sup>a</sup>	0,8 <sup>d</sup>	71,0 <sup>bcd</sup>		
	C38	21,4 <sup>b</sup>	n.d.	2,2 <sup>fg</sup>	11,8 <sup>ef</sup>	14,0 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,3 <sup>f</sup>	1,5 <sup>a</sup>	0,9 <sup>de</sup>	72,9 <sup>cd</sup>		
	Lisboa	D8	41,9 <sup>j</sup>	n.d.	0,4 <sup>b</sup>	6,0 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	5,0 <sup>e</sup>	0,1 <sup>a</sup>	54,3 <sup>a</sup>	
		D9	46,2 <sup>k</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	18,9 <sup>i</sup>	5,8 <sup>b</sup>	7,0 <sup>f</sup>	2,1 <sup>b</sup>	4,8 <sup>e</sup>	1,7 <sup>gh</sup>	107,5 <sup>h</sup>	
		D15	29,4 <sup>h</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	13,4 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	6,2 <sup>e</sup>	2,0 <sup>b</sup>	4,7 <sup>e</sup>	0,3 <sup>b</sup>	65,5 <sup>b</sup>	
	Tejo	E3	19,0 <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	7,0 <sup>ab</sup>	13,0 <sup>g</sup>	2,5 <sup>c</sup>	10,2 <sup>k</sup>	3,2 <sup>cd</sup>	3,9 <sup>n</sup>	74,6 <sup>cde</sup>	
		E6	26,8 <sup>fg</sup>	n.d.	1,9 <sup>d</sup>	9,2 <sup>d</sup>	0,7 <sup>a</sup>	7,9 <sup>g</sup>	4,7 <sup>e</sup>	16,8 <sup>g</sup>	2,9 <sup>k</sup>	80,7 <sup>efg</sup>	
		E15	33,2 <sup>i</sup>	n.d.	1,9 <sup>d</sup>	11,4 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	12,1 <sup>h</sup>	5,1 <sup>ef</sup>	22,0 <sup>h</sup>	2,4 <sup>l</sup>	103,0 <sup>h</sup>	
		E26	24,6 <sup>def</sup>	n.d.	2,2 <sup>ef</sup>	13,6 <sup>h</sup>	9,9 <sup>e</sup>	1,5 <sup>b</sup>	7,1 <sup>g</sup>	2,3 <sup>b</sup>	0,5 <sup>c</sup>	80,6 <sup>efg</sup>	
		Média		28,2	0,0	1,8	12,0	8,9	2,2	5,4	5,1	1,7	78,8
	Máximo		47,4	0,0	3,7	27,0	17,2	12,1	10,2	22,0	3,9	107,5	
	Mínimo		19,0	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	0,2	1,5	0,1	54,3	
Merlot	P. Setúbal	C13	13,3 <sup>b</sup>	1,8 <sup>b</sup>	3,8 <sup>c</sup>	8,5 <sup>c</sup>	3,5 <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	46,4 <sup>a</sup>	
		C44	8,7 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,1 <sup>a</sup>	15,5 <sup>c</sup>	n.d.	4,5 <sup>b</sup>	5,5 <sup>c</sup>	1,3 <sup>b</sup>	50,2 <sup>b</sup>	
	Tejo	E38	17,7 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,5 <sup>b</sup>	5,7 <sup>b</sup>	10,6 <sup>b</sup>	n.d.	5,5 <sup>c</sup>	4,0 <sup>b</sup>	1,4 <sup>c</sup>	59,0 <sup>c</sup>	
		Média		13,2	0,6	1,8	5,5	9,8	0,0	3,3	3,2	0,9	51,9
		Máximo		17,7	1,8	3,8	8,5	15,5	0,0	5,5	5,5	1,4	59,0
		Mínimo		8,7	0,0	0,0	2,1	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	46,4

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido trans-caftárico	Ácido cis-caftárico	Ácido trans-coutárico	Ácido cis-coutárico	Ácido trans-cafeico	Ácido trans-fertárico	Ácido trans-p-coumárico	Ácido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios	
Petit Verdot	Alentejo	A29	46,2 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	27,4 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,1 <sup>a</sup>	1,8 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	89,5 <sup>c</sup>	
		A31	37,2 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	26,5 <sup>e</sup>	<b>2,4<sup>g</sup></b>	1,8 <sup>b</sup>	1,4 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	83,0 <sup>c</sup>	
		A36	47,2 <sup>e</sup>	<b>6,1<sup>b</sup></b>	<b>2,6<sup>c</sup></b>	19,4 <sup>d</sup>	14,2 <sup>b</sup>	0,4 <sup>c</sup>	2,0 <sup>b</sup>	<b>3,2<sup>e</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	104,7 <sup>d</sup>	
	Algarve	B1	<b>63,3<sup>f</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>29,9<sup>e</sup></b>	18,4 <sup>c</sup>	0,9 <sup>d</sup>	5,6 <sup>d</sup>	2,9 <sup>d</sup>	<b>1,8<sup>f</sup></b>	<b>136,5<sup>e</sup></b>	
		B5	46,1 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	18,9 <sup>d</sup>	21,2 <sup>d</sup>	1,3 <sup>e</sup>	10,3 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,7 <sup>e</sup>	109,0 <sup>d</sup>	
	P. Setúbal	C33	15,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,8 <sup>b</sup>	9,8 <sup>a</sup>	1,7 <sup>f</sup>	3,6 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,8 <sup>d</sup>	47,1 <sup>a</sup>	
		C43	18,7 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,1 <sup>b</sup>	8,2 <sup>c</sup>	15,3 <sup>b</sup>	0,3 <sup>b</sup>	7,5 <sup>e</sup>	1,9 <sup>c</sup>	0,6 <sup>c</sup>	73,1 <sup>b</sup>	
		C45	2,1 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>43,6<sup>f</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	<b>16,2<sup>g</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>	73,6 <sup>b</sup>	
	Média			34,5	0,8	0,6	10,3	22,1	0,9	6,0	1,4	0,7	89,6
	Máximo			63,3	6,1	2,6	29,9	43,6	2,4	16,2	3,2	1,8	136,5
Mínimo			2,1	0,0	0,0	0,0	9,8	0,0	1,1	0,0	0,0	47,1	
Syrah	Alentejo	A1	30,2 <sup>m</sup>	n.d.	n.d.	13,5 <sup>l</sup>	10,1 <sup>gh</sup>	3,6 <sup>ef</sup>	5,1 <sup>fgh</sup>	n.d.	n.d.	67,1 <sup>ijk</sup>	
		A2	29,4 <sup>lm</sup>	n.d.	n.d.	9,9 <sup>i</sup>	13,4 <sup>m</sup>	2,9 <sup>d</sup>	4,6 <sup>e</sup>	n.d.	n.d.	63,9 <sup>ni</sup>	
		A4	15,6 <sup>ef</sup>	n.d.	n.d.	12,1 <sup>k</sup>	7,3 <sup>ef</sup>	3,7 <sup>f</sup>	2,8 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	43,2 <sup>c</sup>	
		A10	17,3 <sup>fg</sup>	n.d.	n.d.	9,7 <sup>i</sup>	9,8 <sup>g</sup>	4,8 <sup>jk</sup>	4,3 <sup>cde</sup>	n.d.	n.d.	48,7 <sup>de</sup>	
		A18	7,6 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	4,6 <sup>b</sup>	7,5 <sup>ef</sup>	2,0 <sup>c</sup>	4,4 <sup>de</sup>	n.d.	n.d.	29,3 <sup>a</sup>	
	Algarve	A41	28,9 <sup>lm</sup>	n.d.	n.d.	18,3 <sup>p</sup>	16,3 <sup>o</sup>	6,1 <sup>o</sup>	5,6 <sup>hi</sup>	n.d.	n.d.	<b>84,4<sup>n</sup></b>	
		B6	12,6 <sup>d</sup>	n.d.	n.d.	7,1 <sup>ef</sup>	6,2 <sup>cd</sup>	3,3 <sup>e</sup>	2,1 <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	37,1 <sup>b</sup>	
	P. Setúbal	B10	11,2 <sup>cd</sup>	n.d.	n.d.	5,6 <sup>c</sup>	14,6 <sup>n</sup>	5,0 <sup>kl</sup>	3,9 <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	47,4 <sup>cd</sup>	
		C8	18,6 <sup>g</sup>	n.d.	n.d.	8,2 <sup>gh</sup>	11,0 <sup>hi</sup>	5,4 <sup>n</sup>	5,3 <sup>gh</sup>	n.d.	n.d.	53,0 <sup>ef</sup>	
		C39	11,7 <sup>d</sup>	n.d.	n.d.	5,9 <sup>cd</sup>	<b>24,5<sup>p</sup></b>	5,4 <sup>mn</sup>	10,6 <sup>m</sup>	n.d.	n.d.	61,7 <sup>h</sup>	
		C42	21,6 <sup>h</sup>	n.d.	n.d.	9,2 <sup>hi</sup>	12,0 <sup>jk</sup>	4,4 <sup>hi</sup>	5,8 <sup>i</sup>	n.d.	n.d.	56,3 <sup>fg</sup>	
		C49	21,6 <sup>h</sup>	n.d.	n.d.	7,5 <sup>efg</sup>	11,8 <sup>ijk</sup>	6,5 <sup>p</sup>	4,7 <sup>ef</sup>	n.d.	n.d.	60,0 <sup>gh</sup>	
		C50	25,2 <sup>ij</sup>	n.d.	n.d.	10,0 <sup>ij</sup>	14,9 <sup>n</sup>	6,8 <sup>p</sup>	4,5 <sup>de</sup>	n.d.	n.d.	66,5 <sup>ij</sup>	
	Lisboa	C51	24,9 <sup>i</sup>	n.d.	n.d.	10,9 <sup>j</sup>	17,0 <sup>o</sup>	<b>6,9<sup>p</sup></b>	4,6 <sup>e</sup>	n.d.	n.d.	68,9 <sup>k</sup>	
		D1	35,7 <sup>n</sup>	n.d.	n.d.	14,9 <sup>mn</sup>	12,2 <sup>k</sup>	5,1 <sup>ikm</sup>	4,0 <sup>cd</sup>	n.d.	n.d.	78,8 <sup>m</sup>	
		D23	38,7 <sup>o</sup>	n.d.	n.d.	19,0 <sup>p</sup>	5,4 <sup>bc</sup>	4,7 <sup>ij</sup>	3,9 <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	75,8 <sup>lm</sup>	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido trans-caftárico	Ácido cis-caftárico	Ácido trans-coutárico	Ácido cis-coutárico	Ácido trans-cafeico	Ácido trans-fertárico	Ácido trans-p-coumárico	Ácido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios
Syrah	Tejo	E8	15,3 <sup>e</sup>	n.d.	n.d.	6,7 <sup>de</sup>	6,9 <sup>de</sup>	0,8 <sup>b</sup>	<b>13,1<sup>n</sup></b>	n.d.	n.d.	45,3 <sup>cd</sup>
		E19	18,2 <sup>g</sup>	n.d.	n.d.	9,4 <sup>i</sup>	12,7 <sup>klm</sup>	5,2 <sup>lmn</sup>	6,1 <sup>ij</sup>	n.d.	n.d.	61,7 <sup>h</sup>
		E29	17,9 <sup>g</sup>	n.d.	n.d.	7,6 <sup>fg</sup>	13,2 <sup>lm</sup>	4,3 <sup>gh</sup>	5,2 <sup>gh</sup>	n.d.	n.d.	56,3 <sup>fg</sup>
		E36	26,6 <sup>ijk</sup>	n.d.	n.d.	15,7 <sup>n</sup>	12,3 <sup>kl</sup>	5,1 <sup>klmn</sup>	7,3 <sup>k</sup>	n.d.	n.d.	71,8 <sup>kl</sup>
		E37	27,7 <sup>kl</sup>	n.d.	n.d.	9,8 <sup>i</sup>	11,2 <sup>ij</sup>	n.d. <sup>a</sup>	9,8 <sup>i</sup>	n.d.	n.d.	61,4 <sup>n</sup>
		E40	5,5 <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	16,9 <sup>o</sup>	3,0 <sup>a</sup>	3,9 <sup>fg</sup>	4,8 <sup>efg</sup>	n.d.	n.d.	42,7 <sup>c</sup>
		E42	9,7 <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	2,7 <sup>a</sup>	7,9 <sup>f</sup>	1,1 <sup>b</sup>	10,9 <sup>m</sup>	n.d.	n.d.	35,7 <sup>b</sup>
	E51	<b>39,0<sup>o</sup></b>	n.d.	n.d.	<b>22,5<sup>q</sup></b>	4,4 <sup>b</sup>	2,7 <sup>d</sup>	7,6 <sup>k</sup>	n.d.	n.d.	78,0 <sup>m</sup>	
	Dão	H1	27,1 <sup>jk</sup>	n.d.	n.d.	14,7 <sup>m</sup>	11,2 <sup>ij</sup>	5,3 <sup>lmn</sup>	6,4 <sup>i</sup>	n.d.	n.d.	66,6 <sup>ij</sup>
		Média	21,5	0,0	0,0	10,9	11,1	4,4	5,9	0,0	0,0	58,5
	Máximo	39,0	0,0	0,0	22,5	24,5	6,9	13,1	0,0	0,0	84,4	
	Mínimo	5,5	0,0	0,0	2,7	3,0	0,8	2,1	0,0	0,0	29,3	
<b>Tinta Miúda</b>	Lisboa	D24	29,9	3,9	12,3	7,3	0,8	2,9	2,4	0,1	2,0	79,9
Touriga Nacional	Alentejo	A6	52,2 <sup>wx</sup>	n.d. <sup>a</sup>	26,6 <sup>w</sup>	20,2 <sup>s</sup>	3,7 <sup>k</sup>	<b>9,2<sup>x</sup></b>	6,9 <sup>klm</sup>	4,6 <sup>mno</sup>	1,8 <sup>op</sup>	131,9 <sup>wxy</sup>
		A7	49,3 <sup>stuv</sup>	n.d. <sup>a</sup>	21,6 <sup>pqrs</sup>	10,5 <sup>ijk</sup>	1,6 <sup>f</sup>	5,7 <sup>t</sup>	14,8 <sup>v</sup>	9,4 <sup>s</sup>	<b>6,8<sup>y</sup></b>	131,4 <sup>wxy</sup>
		A8	21,9 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	11,9 <sup>fg</sup>	25,6 <sup>v</sup>	1,6 <sup>f</sup>	8,1 <sup>w</sup>	13,8 <sup>u</sup>	0,5 <sup>b</sup>	0,9 <sup>fgh</sup>	88,7 <sup>hi</sup>
		A22	36,5 <sup>ijk</sup>	n.d. <sup>a</sup>	13,4 <sup>ghi</sup>	13,2 <sup>mn</sup>	3,2 <sup>i</sup>	3,3 <sup>ij</sup>	8,4 <sup>p</sup>	1,3 <sup>cd</sup>	1,3 <sup>mn</sup>	89,3 <sup>hi</sup>
		A40	0,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	9,5 <sup>cd</sup>	0,5 <sup>a</sup>	5,0 <sup>m</sup>	0,4 <sup>b</sup>	0,6 <sup>b</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	3,0 <sup>t</sup>	31,5 <sup>b</sup>
	Tejo	E12	53,1 <sup>wx</sup>	n.d. <sup>a</sup>	21,7 <sup>qrs</sup>	14,3 <sup>no</sup>	3,8 <sup>k</sup>	5,4 <sup>st</sup>	9,7 <sup>s</sup>	10,6 <sup>t</sup>	1,3 <sup>mn</sup>	129,3 <sup>uwx</sup>
		E13	40,9 <sup>lmno</sup>	n.d. <sup>a</sup>	25,3 <sup>vw</sup>	12,4 <sup>lm</sup>	2,0 <sup>g</sup>	3,5 <sup>kl</sup>	5,9 <sup>ghi</sup>	9,0 <sup>s</sup>	2,5 <sup>s</sup>	106,6 <sup>nop</sup>
		E14	33,2 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	11,5 <sup>ef</sup>	11,8 <sup>l</sup>	0,4 <sup>b</sup>	2,4 <sup>defg</sup>	5,2 <sup>ef</sup>	<b>22,4<sup>u</sup></b>	2,4 <sup>rs</sup>	96,5 <sup>ijklm</sup>
		E16	23,1 <sup>efg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,9 <sup>c</sup>	11,8 <sup>l</sup>	1,1 <sup>e</sup>	3,0 <sup>hi</sup>	8,4 <sup>p</sup>	1,4 <sup>cde</sup>	1,0 <sup>ghi</sup>	61,3 <sup>e</sup>
		E24	29,1 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,2 <sup>i</sup>	10,1 <sup>ij</sup>	1,5 <sup>f</sup>	2,5 <sup>efg</sup>	8,8 <sup>pq</sup>	2,8 <sup>hi</sup>	2,6 <sup>s</sup>	95,0 <sup>ijkl</sup>
		E39	47,3 <sup>rstu</sup>	n.d. <sup>a</sup>	18,4 <sup>lmn</sup>	15,3 <sup>op</sup>	2,3 <sup>h</sup>	5,2 <sup>rs</sup>	12,1 <sup>t</sup>	2,7 <sup>hi</sup>	1,9 <sup>pq</sup>	124,7 <sup>uvw</sup>
		E41	6,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,2 <sup>a</sup>	6,9 <sup>ef</sup>	0,4 <sup>b</sup>	2,5 <sup>fg</sup>	9,5 <sup>rs</sup>	2,5 <sup>h</sup>	0,4 <sup>bc</sup>	45,0 <sup>c</sup>
		E44	40,6 <sup>lmno</sup>	n.d. <sup>a</sup>	16,7 <sup>kl</sup>	13,2 <sup>mn</sup>	1,9 <sup>g</sup>	4,1 <sup>opq</sup>	6,3 <sup>ijk</sup>	9,3 <sup>s</sup>	4,7 <sup>w</sup>	114,7 <sup>pqrs</sup>
		E45	43,9 <sup>opqr</sup>	n.d.	17,9 <sup>lm</sup>	14,2 <sup>no</sup>	1,6 <sup>f</sup>	3,6 <sup>klm</sup>	6,8 <sup>klm</sup>	4,7 <sup>no</sup>	1,2 <sup>klm</sup>	104,0 <sup>mno</sup>
E48	46,1 <sup>pqrs</sup>	n.d. <sup>a</sup>	17,7 <sup>lm</sup>	13,1 <sup>mn</sup>	0,6 <sup>bc</sup>	4,4 <sup>q</sup>	6,8 <sup>klm</sup>	8,3 <sup>r</sup>	1,9 <sup>p</sup>	115,9 <sup>qrst</sup>		
E49	37,5 <sup>kl</sup>	n.d. <sup>a</sup>	19,7 <sup>no</sup>	5,9 <sup>e</sup>	0,6 <sup>bc</sup>	5,0 <sup>f</sup>	5,8 <sup>ghi</sup>	1,5 <sup>cdef</sup>	1,7 <sup>o</sup>	92,7 <sup>ijk</sup>		

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Acido trans-caftárico	Acido cis-caftárico	Acido trans-coutárico	Acido cis-coutárico	Acido trans-cafeico	Acido trans-fertárico	Acido trans-p-coumárico	Acido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios
Touriga Nacional	Dão	H2	12,2 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,4 <sup>b</sup>	15,1 <sup>op</sup>	0,4 <sup>b</sup>	2,6 <sup>fg</sup>	8,9 <sup>pqr</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	n.d. <sup>a</sup>	49,0 <sup>cd</sup>
		H3	11,8 <sup>c</sup>	0,2 <sup>ab</sup>	5,7 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,3 <sup>ab</sup>	0,1 <sup>ab</sup>	1,6 <sup>defg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	22,5 <sup>a</sup>
		H4	43,5 <sup>nopq</sup>	13,1 <sup>o</sup>	17,3 <sup>kl</sup>	18,2 <sup>r</sup>	6,7 <sup>o</sup>	3,4 <sup>jk</sup>	7,7 <sup>o</sup>	3,5 <sup>jk</sup>	1,1 <sup>ijkl</sup>	122,5 <sup>rstuv</sup>
		H6	47,1 <sup>rst</sup>	5,9 <sup>k</sup>	20,1 <sup>nop</sup>	21,5 <sup>t</sup>	4,5 <sup>l</sup>	6,4 <sup>u</sup>	6,3 <sup>ijk</sup>	6,0 <sup>p</sup>	2,2 <sup>qr</sup>	129,3 <sup>uwv</sup>
		H7	78,9 <sup>z</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>39,7<sup>a</sup></b>	3,5 <sup>bcd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,2 <sup>pq</sup>	4,7 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>	147,6 <sup>z</sup>
		H9	6,5 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	23,4 <sup>tu</sup>	16,6 <sup>q</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,3 <sup>def</sup>	7,7 <sup>o</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,4 <sup>n</sup>	70,4 <sup>f</sup>
		H11	76,8 <sup>z</sup>	n.d. <sup>a</sup>	20,5 <sup>nopq</sup>	4,3 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,3 <sup>ij</sup>	5,4 <sup>fg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>def</sup>	122,2 <sup>rstu</sup>
		H12	37,3 <sup>ijkl</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15,9 <sup>jk</sup>	2,4 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,8 <sup>lmno</sup>	4,7 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>	76,1 <sup>fg</sup>
		H13	40,0 <sup>klmn</sup>	n.d. <sup>a</sup>	19,5 <sup>no</sup>	3,0 <sup>bc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,4 <sup>c</sup>	9,9 <sup>s</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>bcd</sup>	80,6 <sup>gh</sup>
		H15	43,1 <sup>nop</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,6 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,8 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>ab</sup>	0,3 <sup>ab</sup>	0,8 <sup>efg</sup>	70,3 <sup>f</sup>
		H16	50,5 <sup>tuwv</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,2 <sup>i</sup>	9,4 <sup>hi</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,4 <sup>j</sup>	5,1 <sup>ef</sup>	3,9 <sup>kl</sup>	0,8 <sup>fg</sup>	99,0 <sup>klmn</sup>
		H17	42,8 <sup>mnop</sup>	0,2 <sup>ab</sup>	5,9 <sup>b</sup>	1,2 <sup>a</sup>	0,7 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,0 <sup>c</sup>	1,1 <sup>c</sup>	0,1 <sup>a</sup>	59,6 <sup>e</sup>
		H19	69,1 <sup>y</sup>	n.d. <sup>a</sup>	24,2 <sup>uv</sup>	7,7 <sup>fg</sup>	<b>9,9<sup>p</sup></b>	2,7 <sup>gh</sup>	7,0 <sup>lmn</sup>	5,1 <sup>o</sup>	0,9 <sup>ghi</sup>	138,9 <sup>yz</sup>
		H21	40,0 <sup>klmn</sup>	5,4 <sup>k</sup>	13,1 <sup>fgh</sup>	30,5 <sup>w</sup>	5,5 <sup>n</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,8 <sup>pq</sup>	4,1 <sup>lm</sup>	1,6 <sup>no</sup>	120,6 <sup>rst</sup>
		H22	49,2 <sup>stuv</sup>	7,0 <sup>l</sup>	20,2 <sup>nopq</sup>	9,6 <sup>i</sup>	3,8 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	6,2 <sup>hij</sup>	4,4 <sup>mn</sup>	4,4 <sup>v</sup>	121,8 <sup>rstu</sup>
		H23	34,7 <sup>ij</sup>	3,9 <sup>h</sup>	15,9 <sup>jk</sup>	3,7 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,4 <sup>jk</sup>	5,5 <sup>fg</sup>	4,7 <sup>no</sup>	2,4 <sup>rs</sup>	92,3 <sup>ijk</sup>
		H24	47,0 <sup>qrst</sup>	5,9 <sup>k</sup>	21,0 <sup>opqr</sup>	13,2 <sup>mn</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,0 <sup>nop</sup>	5,6 <sup>fgh</sup>	4,7 <sup>mno</sup>	3,9 <sup>u</sup>	123,7 <sup>tuwv</sup>
	H25	54,5 <sup>x</sup>	5,6 <sup>k</sup>	22,2 <sup>rst</sup>	20,3 <sup>s</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,7 <sup>t</sup>	6,6 <sup>kl</sup>	3,0 <sup>i</sup>	3,2 <sup>t</sup>	134,9 <sup>xy</sup>	
	H26	71,5 <sup>y</sup>	7,5 <sup>m</sup>	29,2 <sup>x</sup>	20,9 <sup>st</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,8 <sup>r</sup>	13,9 <sup>u</sup>	2,9 <sup>hi</sup>	6,2 <sup>x</sup>	<b>183,0<sup>β</sup></b>	
	H27	26,1 <sup>gh</sup>	2,5 <sup>f</sup>	6,7 <sup>b</sup>	24,3 <sup>u</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,9 <sup>lmnop</sup>	<b>15,4<sup>w</sup></b>	1,3 <sup>cd</sup>	1,8 <sup>op</sup>	97,4 <sup>ijklm</sup>	
	Algarve	B2	<b>79,5<sup>z</sup></b>	2,2 <sup>f</sup>	35,8 <sup>z</sup>	17,8 <sup>qr</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,8 <sup>t</sup>	3,3 <sup>d</sup>	6,9 <sup>q</sup>	3,1 <sup>t</sup>	169,6 <sup>α</sup>
		B3	39,3 <sup>klm</sup>	1,5 <sup>e</sup>	13,7 <sup>hi</sup>	9,8 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,2 <sup>de</sup>	4,6 <sup>e</sup>	1,7 <sup>defg</sup>	2,1 <sup>q</sup>	95,1 <sup>ijklm</sup>
		B8	37,3 <sup>ijkl</sup>	3,5 <sup>gh</sup>	12,2 <sup>fgh</sup>	20,5 <sup>st</sup>	n.d. <sup>a</sup>	7,4 <sup>v</sup>	4,7 <sup>e</sup>	2,0 <sup>g</sup>	0,8 <sup>efg</sup>	100,9 <sup>klmn</sup>
	P. Setúbal	C5	43,5 <sup>nopq</sup>	3,2 <sup>g</sup>	17,1 <sup>kl</sup>	18,0 <sup>r</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,6 <sup>t</sup>	7,4 <sup>mno</sup>	5,0 <sup>o</sup>	1,0 <sup>hijk</sup>	122,1 <sup>rstu</sup>
		C9	25,1 <sup>fg</sup>	0,5 <sup>bc</sup>	10,8 <sup>def</sup>	24,5 <sup>uv</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,9 <sup>r</sup>	7,6 <sup>no</sup>	4,3 <sup>lm</sup>	1,3 <sup>mn</sup>	91,3 <sup>ij</sup>
		C10	22,2 <sup>ef</sup>	1,1 <sup>d</sup>	8,9 <sup>c</sup>	<b>34,3<sup>x</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	7,5 <sup>v</sup>	7,2 <sup>lmno</sup>	1,1 <sup>c</sup>	0,1 <sup>a</sup>	91,5 <sup>ij</sup>
		C18	51,0 <sup>uwvx</sup>	0,8 <sup>cd</sup>	19,0 <sup>mn</sup>	13,5 <sup>mn</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,2 <sup>rs</sup>	9,3 <sup>qrs</sup>	9,3 <sup>s</sup>	1,1 <sup>ijk</sup>	123,4 <sup>stuvw</sup>
C19		48,5 <sup>stu</sup>	0,5 <sup>bc</sup>	20,9 <sup>opqr</sup>	15,6 <sup>pq</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,6 <sup>t</sup>	6,3 <sup>ijk</sup>	3,4 <sup>j</sup>	0,9 <sup>fgh</sup>	120,0 <sup>rst</sup>	
C28		43,5 <sup>nopqr</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,4 <sup>ij</sup>	6,3 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,1 <sup>d</sup>	6,6 <sup>kl</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,2 <sup>klm</sup>	93,5 <sup>ijk</sup>	
C52		53,4 <sup>wx</sup>	4,3 <sup>i</sup>	21,7 <sup>qrs</sup>	9,5 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	6,3 <sup>u</sup>	7,1 <sup>lmno</sup>	1,9 <sup>fg</sup>	1,3 <sup>lmn</sup>	129,6 <sup>uwvx</sup>	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido trans-caftárico	Ácido cis-caftárico	Ácido trans-coutárico	Ácido cis-coutárico	Ácido trans-cafeico	Ácido trans-fertárico	Ácido trans-p-coumárico	Ácido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios
Touriga Nacional	Lisboa	D2	19,7 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,6 <sup>c</sup>	9,6 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,9 <sup>mnop</sup>	3,4 <sup>d</sup>	1,8 <sup>efg</sup>	1,0 <sup>hij</sup>	57,9 <sup>e</sup>
		D11	70,6 <sup>v</sup>	<b>24,2<sup>p</sup></b>	32,5 <sup>v</sup>	8,2 <sup>gh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,8 <sup>klmn</sup>	n.d. <sup>a</sup>	9,0 <sup>s</sup>	2,4 <sup>rs</sup>	174,3 <sup>a</sup>
		D12	29,5 <sup>h</sup>	10,2 <sup>n</sup>	14,4 <sup>i</sup>	11,2 <sup>kl</sup>	5,5 <sup>n</sup>	3,6 <sup>kl</sup>	5,5 <sup>fg</sup>	4,4 <sup>lmn</sup>	1,3 <sup>mn</sup>	113,7 <sup>pqr</sup>
		D20	33,6 <sup>l</sup>	4,7 <sup>j</sup>	17,1 <sup>kl</sup>	11,3 <sup>kl</sup>	3,8 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,6 <sup>delg</sup>	1,0 <sup>hijk</sup>	103,0 <sup>lmno</sup>
		D26	34,9 <sup>l</sup>	2,3 <sup>f</sup>	22,7 <sup>stu</sup>	11,5 <sup>kl</sup>	3,7 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,3 <sup>cd</sup>	1,2 <sup>klm</sup>	110,8 <sup>opq</sup>
	Trás-os-	J1	18,0 <sup>d</sup>	0,7 <sup>cd</sup>	10,0 <sup>cde</sup>	9,7 <sup>i</sup>	3,4 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,5 <sup>cde</sup>	0,6 <sup>cde</sup>	56,1 <sup>de</sup>
	Média		40,3	2,2	16,9	12,6	1,5	3,6	6,4	3,7	1,7	103,3
	Máximo		79,5	24,2	39,7	34,3	9,9	9,2	15,4	22,4	6,8	183,0
Mínimo		0,3	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	22,5	
Trincadeira	Alentejo	A14	13,2 <sup>c</sup>	1,5 <sup>c</sup>	1,1 <sup>b</sup>	7,5 <sup>f</sup>	9,0 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,7 <sup>f</sup>	2,3 <sup>e</sup>	0,6 <sup>d</sup>	48,6 <sup>d</sup>
		A19	12,9 <sup>c</sup>	1,3 <sup>c</sup>	0,9 <sup>a</sup>	6,4 <sup>e</sup>	9,4 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,5 <sup>h</sup>	<b>3,8<sup>g</sup></b>	<b>1,6<sup>f</sup></b>	56,0 <sup>e</sup>
		A20	8,2 <sup>b</sup>	3,2 <sup>d</sup>	2,3 <sup>e</sup>	1,7 <sup>b</sup>	11,3 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>b</sup>	1,5 <sup>d</sup>	0,5 <sup>c</sup>	40,7 <sup>c</sup>
		A21	1,1 <sup>a</sup>	0,7 <sup>b</sup>	1,5 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,6 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,7 <sup>e</sup>	1,3 <sup>c</sup>	0,4 <sup>b</sup>	27,5 <sup>a</sup>
		A25	<b>46,6<sup>e</sup></b>	3,2 <sup>d</sup>	3,9 <sup>g</sup>	<b>19,0<sup>h</sup></b>	7,6 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>bc</sup>	<b>93,0<sup>g</sup></b>
		A30	0,7 <sup>a</sup>	<b>17,4<sup>e</sup></b>	<b>4,0<sup>g</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	1,1 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,1 <sup>b</sup>	0,6 <sup>d</sup>	27,0 <sup>a</sup>
	Península de Setúbal	C46	13,8 <sup>c</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	2,2 <sup>e</sup>	5,2 <sup>d</sup>	4,8 <sup>b</sup>	<b>5,3<sup>c</sup></b>	2,3 <sup>d</sup>	3,0 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	48,9 <sup>d</sup>
		C47	7,7 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>	1,9 <sup>d</sup>	2,0 <sup>b</sup>	4,3 <sup>b</sup>	2,7 <sup>b</sup>	1,0 <sup>c</sup>	1,5 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	32,3 <sup>b</sup>
		C48	20,3 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,8 <sup>f</sup>	9,0 <sup>g</sup>	10,4 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,2 <sup>g</sup>	2,3 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	64,3 <sup>f</sup>
	Tejo	E9	7,6 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,8 <sup>a</sup>	2,8 <sup>c</sup>	<b>13,9<sup>h</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	<b>8,8<sup>i</sup></b>	1,4 <sup>d</sup>	0,8 <sup>e</sup>	47,7 <sup>d</sup>
	Média		13,2	2,8	2,1	5,4	8,1	0,8	2,8	1,8	0,5	48,6
	Máximo		46,6	17,4	4,0	19,0	13,9	5,3	8,8	3,8	1,6	93,0
Mínimo		0,7	0,0	0,8	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	27,0	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.5 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido trans-caftárico	Ácido cis-caftárico	Ácido trans-coutárico	Ácido cis-coutárico	Ácido trans-cafeico	Ácido trans-fertárico	Ácido trans-p-coumárico	Ácido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios	
Vinhão	Vinhos Verdes	F7	7,8 <sup>b</sup>	0,2 <sup>b</sup>	2,8 <sup>a</sup>	4,7 <sup>c</sup>	1,1 <sup>d</sup>	3,2 <sup>g</sup>	1,4 <sup>c</sup>	1,9 <sup>d</sup>	n.d.	38,7 <sup>b</sup>	
		F8	27,4 <sup>gh</sup>	0,6 <sup>d</sup>	8,5 <sup>d</sup>	1,2 <sup>b</sup>	3,0 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,9 <sup>d</sup>	2,7 <sup>g</sup>	n.d.	73,1 <sup>g</sup>	
		F9	2,3 <sup>a</sup>	<b>1,2<sup>h</sup></b>	2,1 <sup>a</sup>	1,3 <sup>b</sup>	0,6 <sup>b</sup>	1,3 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	10,4 <sup>a</sup>	
		F10	23,4 <sup>f</sup>	0,6 <sup>d</sup>	7,4 <sup>c</sup>	0,4 <sup>a</sup>	<b>3,4<sup>h</sup></b>	0,8 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,5 <sup>h</sup>	n.d.	78,6 <sup>h</sup>	
		F11	26,0 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	13,2 <sup>h</sup>	8,4 <sup>i</sup>	0,8 <sup>c</sup>	2,0 <sup>d</sup>	0,4 <sup>b</sup>	2,5 <sup>i</sup>	n.d.	62,0 <sup>d</sup>	
		F12	22,9 <sup>f</sup>	0,8 <sup>e</sup>	6,1 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	62,6 <sup>de</sup>	
		F13	20,8 <sup>e</sup>	0,9 <sup>f</sup>	7,6 <sup>c</sup>	1,6 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>4,2<sup>j</sup></b>	3,1 <sup>f</sup>	0,7 <sup>b</sup>	n.d.	66,2 <sup>def</sup>	
		F14	18,3 <sup>d</sup>	0,9 <sup>g</sup>	12,0 <sup>g</sup>	7,4 <sup>e</sup>	2,1 <sup>f</sup>	3,7 <sup>i</sup>	2,1 <sup>e</sup>	2,1 <sup>e</sup>	n.d.	66,9 <sup>ef</sup>	
		F15	28,0 <sup>h</sup>	0,4 <sup>c</sup>	14,2 <sup>i</sup>	8,4 <sup>f</sup>	0,8 <sup>c</sup>	3,0 <sup>f</sup>	3,0 <sup>f</sup>	2,8 <sup>g</sup>	n.d.	66,6 <sup>def</sup>	
		F16	<b>33,5<sup>i</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	<b>17,8<sup>j</sup></b>	<b>15,5<sup>g</sup></b>	1,5 <sup>e</sup>	2,6 <sup>e</sup>	<b>4,6<sup>g</sup></b>	<b>6,3<sup>i</sup></b>	n.d.	<b>101,5<sup>i</sup></b>	
	F17	17,4 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	11,0 <sup>f</sup>	6,2 <sup>d</sup>	2,0 <sup>f</sup>	2,8 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	49,4 <sup>c</sup>		
	F18	16,3 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	9,3 <sup>e</sup>	6,7 <sup>d</sup>	1,1 <sup>d</sup>	3,4 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,6 <sup>c</sup>	n.d.	70,0 <sup>g</sup>		
		Média		20,3	0,5	9,3	5,1	1,4	2,3	1,4	2,1	0,0	62,2
		Máximo		33,5	1,2	17,8	15,5	3,4	4,2	4,6	6,3	0,0	101,5
	Mínimo		2,3	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,4	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.6: Teor de compostos flavonóis, identificados a 360 nm (mg/L), nos vinhos tintos incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios	
Alfrocheiro	Lisboa	D17	n.d.	6,4 <sup>b</sup>	4,8 <sup>b</sup>	3,4 <sup>b</sup>	1,4 <sup>a</sup>	n.d.	0,4 <sup>a</sup>	16,4 <sup>a</sup>	
	Dão	H5	n.d.	4,5 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	11,7 <sup>b</sup>	n.d.	1,7 <sup>b</sup>	22,0 <sup>b</sup>	
		H14	n.d.	4,4 <sup>a</sup>	3,8 <sup>a</sup>	6,2 <sup>c</sup>	12,1 <sup>b</sup>	n.d.	1,6 <sup>b</sup>	28,1 <sup>c</sup>	
	Média			0,0	5,1	4,2	3,3	8,4	0,0	1,2	22,2
	Máximo			0,0	6,4	4,8	6,2	12,1	0,0	1,7	28,1
	Mínimo			0,0	4,4	3,8	0,2	1,4	0,0	0,4	16,4
Alicante Bouschet	Alentejo	A11	14,2 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	12,9 <sup>j</sup>	11,7 <sup>k</sup>	11,6 <sup>j</sup>	2,0 <sup>f</sup>	2,8 <sup>i</sup>	55,0 <sup>i</sup>	
		A23	4,8 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,9 <sup>d</sup>	3,2 <sup>d</sup>	2,9 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>b</sup>	17,3 <sup>ab</sup>	
		A27	14,3 <sup>k</sup>	14,7 <sup>l</sup>	8,5 <sup>f</sup>	3,4 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	40,8 <sup>g</sup>	
		A33	3,8 <sup>cd</sup>	8,9 <sup>ef</sup>	11,3 <sup>i</sup>	2,5 <sup>c</sup>	2,6 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	29,0 <sup>c</sup>	
		A39	8,7 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,9 <sup>k</sup>	9,0 <sup>j</sup>	4,6 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	37,2 <sup>f</sup>	
	Algarve	B7	17,8 <sup>l</sup>	12,7 <sup>h</sup>	18,7 <sup>l</sup>	5,3 <sup>h</sup>	4,5 <sup>h</sup>	0,6 <sup>e</sup>	1,3 <sup>h</sup>	60,7 <sup>j</sup>	
		B9	19,4 <sup>m</sup>	38,0 <sup>k</sup>	21,6 <sup>m</sup>	3,8 <sup>f</sup>	2,4 <sup>bc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	85,2 <sup>k</sup>	
	P. Setúbal	C16	6,6 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,9 <sup>c</sup>	1,8 <sup>b</sup>	2,6 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>de</sup>	16,6 <sup>ab</sup>	
		C17	12,7 <sup>l</sup>	17,2 <sup>l</sup>	10,4 <sup>h</sup>	3,1 <sup>d</sup>	3,3 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>cd</sup>	47,3 <sup>h</sup>	
		C24	4,6 <sup>de</sup>	8,1 <sup>de</sup>	7,0 <sup>e</sup>	3,7 <sup>ef</sup>	2,9 <sup>e</sup>	0,5 <sup>d</sup>	1,0 <sup>g</sup>	27,8 <sup>c</sup>	
		C25	7,8 <sup>g</sup>	6,7 <sup>c</sup>	11,1 <sup>hi</sup>	2,0 <sup>b</sup>	2,1 <sup>b</sup>	0,3 <sup>c</sup>	0,6 <sup>c</sup>	30,5 <sup>cd</sup>	
		C26	10,0 <sup>i</sup>	16,9 <sup>j</sup>	13,4 <sup>j</sup>	2,0 <sup>b</sup>	2,4 <sup>bc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>c</sup>	45,3 <sup>h</sup>	
		C27	2,2 <sup>b</sup>	9,8 <sup>g</sup>	1,9 <sup>a</sup>	0,8 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,7 <sup>a</sup>	
		C36	2,3 <sup>b</sup>	7,3 <sup>cd</sup>	9,4 <sup>g</sup>	5,9 <sup>i</sup>	3,4 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>e</sup>	29,0 <sup>c</sup>	
	Lisboa	D4	n.d. <sup>a</sup>	4,9 <sup>b</sup>	3,4 <sup>b</sup>	4,3 <sup>g</sup>	3,0 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>de</sup>	16,4 <sup>ab</sup>	
		D7	3,8 <sup>c</sup>	6,8 <sup>c</sup>	9,2 <sup>g</sup>	9,1 <sup>i</sup>	5,2 <sup>i</sup>	0,1 <sup>b</sup>	0,7 <sup>e</sup>	35,0 <sup>ef</sup>	
		D21	3,2 <sup>c</sup>	12,2 <sup>h</sup>	6,3 <sup>de</sup>	5,2 <sup>h</sup>	4,3 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,9 <sup>f</sup>	32,2 <sup>de</sup>	
	Tejo	E35	n.d. <sup>a</sup>	10,2 <sup>g</sup>	4,5 <sup>c</sup>	3,1 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	17,7 <sup>b</sup>	
	Média			7,6	9,7	9,7	4,4	3,2	0,2	0,6	35,4
	Mínimo			0,0	0,0	1,9	0,8	0,0	0,0	0,0	14,7
Máximo			19,4	38,0	21,6	11,7	11,6	2,0	2,8	85,2	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



Tabela 4.6 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios	
Aragonez/Tinta Roriz	Alentejo	A3	14,0 <sup>f</sup>	15,4 <sup>ij</sup>	7,9 <sup>j</sup>	4,3 <sup>e</sup>	3,8 <sup>fg</sup>	1,1 <sup>f</sup>	1,0 <sup>i</sup>	47,5 <sup>h</sup>	
		A9	11,9 <sup>e</sup>	13,0 <sup>h</sup>	6,1 <sup>h</sup>	4,8 <sup>ef</sup>	3,6 <sup>ef</sup>	0,6 <sup>d</sup>	0,7 <sup>h</sup>	40,6 <sup>g</sup>	
		A12	4,3 <sup>c</sup>	4,1 <sup>b</sup>	4,5 <sup>ef</sup>	11,7 <sup>i</sup>	1,5 <sup>b</sup>	0,2 <sup>b</sup>	0,5 <sup>g</sup>	26,8 <sup>ef</sup>	
		A16	3,9 <sup>bc</sup>	5,5 <sup>cd</sup>	4,5 <sup>f</sup>	5,6 <sup>g</sup>	2,7 <sup>d</sup>	0,4 <sup>c</sup>	0,5 <sup>e</sup>	23,2 <sup>bcd</sup>	
		A26	<b>33,5<sup>l</sup></b>	26,5 <sup>l</sup>	5,3 <sup>g</sup>	3,6 <sup>d</sup>	3,3 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>h</sup>	72,8 <sup>jk</sup>	
		A32	23,5 <sup>i</sup>	15,4 <sup>ij</sup>	8,9 <sup>k</sup>	<b>15,4<sup>m</sup></b>	<b>7,4<sup>l</sup></b>	1,6 <sup>h</sup>	0,6 <sup>g</sup>	72,8 <sup>jk</sup>	
	A42	3,4 <sup>abc</sup>	4,0 <sup>b</sup>	5,2 <sup>g</sup>	11,7 <sup>i</sup>	2,6 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>b</sup>	27,2 <sup>ef</sup>		
	Algarve	B4	28,4 <sup>k</sup>	<b>28,8<sup>m</sup></b>	6,3 <sup>hi</sup>	4,9 <sup>f</sup>	5,4 <sup>i</sup>	<b>1,9<sup>i</sup></b>	0,4 <sup>d</sup>	<b>76,2<sup>k</sup></b>	
	P. Setúbal	C22	17,5 <sup>h</sup>	16,2 <sup>j</sup>	<b>15,0<sup>m</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	4,6 <sup>h</sup>	0,7 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	54,2 <sup>i</sup>	
		C23	14,3 <sup>f</sup>	12,7 <sup>h</sup>	6,0 <sup>h</sup>	3,4 <sup>d</sup>	2,1 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	38,5 <sup>g</sup>	
		C32	26,4 <sup>l</sup>	25,3 <sup>k</sup>	6,7 <sup>i</sup>	6,0 <sup>g</sup>	5,0 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>1,4<sup>k</sup></b>	70,7 <sup>j</sup>	
	Lisboa	D3	2,6 <sup>a</sup>	6,5 <sup>de</sup>	4,0 <sup>e</sup>	7,4 <sup>i</sup>	2,0 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	22,5 <sup>bc</sup>	
		D6	16,2 <sup>g</sup>	12,5 <sup>h</sup>	3,2 <sup>d</sup>	6,7 <sup>h</sup>	5,4 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,2 <sup>j</sup>	45,2 <sup>h</sup>	
		D10	3,9 <sup>bc</sup>	5,3 <sup>c</sup>	8,8 <sup>k</sup>	1,7 <sup>b</sup>	3,4 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,0 <sup>i</sup>	24,1 <sup>cde</sup>	
		D16	2,8 <sup>ab</sup>	7,7 <sup>i</sup>	2,1 <sup>c</sup>	10,5 <sup>k</sup>	3,9 <sup>g</sup>	0,7 <sup>d</sup>	0,3 <sup>c</sup>	28,1 <sup>f</sup>	
		D19	7,3 <sup>d</sup>	7,1 <sup>ef</sup>	2,4 <sup>c</sup>	2,7 <sup>c</sup>	1,5 <sup>b</sup>	0,4 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	21,4 <sup>bc</sup>	
	Tejo	E23	6,9 <sup>d</sup>	14,9 <sup>i</sup>	7,4 <sup>j</sup>	7,8 <sup>i</sup>	6,4 <sup>k</sup>	1,2 <sup>g</sup>	1,2 <sup>j</sup>	45,7 <sup>h</sup>	
		E25	2,9 <sup>ab</sup>	11,1 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,5 <sup>i</sup>	3,4 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>ef</sup>	26,5 <sup>def</sup>	
	Dão	H10	3,3 <sup>abc</sup>	5,5 <sup>cd</sup>	1,3 <sup>b</sup>	4,3 <sup>e</sup>	0,5 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,9 <sup>a</sup>	
		H18	4,3 <sup>c</sup>	0,2 <sup>a</sup>	12,4 <sup>l</sup>	1,6 <sup>b</sup>	1,4 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	19,9 <sup>b</sup>	
	Média			11,6	11,9	5,9	6,1	3,5	0,4	0,5	39,9
	Máximo			33,5	28,8	15,0	15,4	7,4	1,9	1,4	76,2
	Mínimo			2,6	0,2	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	14,9

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.6 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios	
Cabernet Sauvignon	Alentejo	A5	10,2 <sup>fg</sup>	15,2 <sup>d</sup>	9,6 <sup>g</sup>	9,0 <sup>l</sup>	5,8 <sup>l</sup>	<b>0,9<sup>d</sup></b>	1,3 <sup>g</sup>	52,0 <sup>g</sup>	
		A24	6,7 <sup>cd</sup>	8,8 <sup>b</sup>	7,8 <sup>f</sup>	3,8 <sup>cd</sup>	2,2 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	29,3 <sup>bc</sup>	
		A28	4,9 <sup>bc</sup>	2,6 <sup>a</sup>	7,7 <sup>f</sup>	8,1 <sup>i</sup>	6,3 <sup>l</sup>	0,7 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	30,2 <sup>bc</sup>	
		A37	5,0 <sup>bc</sup>	9,2 <sup>b</sup>	10,7 <sup>h</sup>	10,0 <sup>k</sup>	6,8 <sup>k</sup>	<b>0,9<sup>d</sup></b>	0,7 <sup>e</sup>	43,3 <sup>e</sup>	
	Algarve	B11	26,5 <sup>l</sup>	<b>38,7<sup>i</sup></b>	14,5 <sup>i</sup>	2,4 <sup>b</sup>	1,7 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	83,8 <sup>l</sup>	
		C11	15,6 <sup>l</sup>	21,7 <sup>fg</sup>	<b>16,4<sup>l</sup></b>	4,2 <sup>de</sup>	3,9 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>d</sup>	62,5 <sup>i</sup>	
	P.Setúbal	C14	9,3 <sup>ef</sup>	16,3 <sup>d</sup>	7,3 <sup>ef</sup>	8,5 <sup>jl</sup>	4,1 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>c</sup>	46,1 <sup>e</sup>	
		C15	13,1 <sup>h</sup>	20,7 <sup>f</sup>	9,5 <sup>g</sup>	3,4 <sup>c</sup>	3,3 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>	50,4 <sup>fg</sup>	
		C34	11,5 <sup>gh</sup>	17,9 <sup>e</sup>	9,2 <sup>g</sup>	3,9 <sup>cd</sup>	3,4 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	45,8 <sup>e</sup>	
		C40	5,8 <sup>c</sup>	9,0 <sup>b</sup>	9,3 <sup>g</sup>	5,9 <sup>f</sup>	3,2 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	33,3 <sup>cd</sup>	
	Tejo	E7	4,9 <sup>bc</sup>	9,2 <sup>b</sup>	6,8 <sup>de</sup>	6,9 <sup>h</sup>	3,9 <sup>g</sup>	0,5 <sup>b</sup>	0,6 <sup>d</sup>	32,8 <sup>bcd</sup>	
		E10	8,2 <sup>de</sup>	11,2 <sup>c</sup>	4,5 <sup>b</sup>	4,5 <sup>e</sup>	3,0 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>	31,8 <sup>bc</sup>	
		E11	2,3 <sup>a</sup>	16,2 <sup>d</sup>	5,9 <sup>c</sup>	6,1 <sup>fg</sup>	6,0 <sup>jl</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>c</sup>	36,9 <sup>d</sup>	
		E17	5,0 <sup>bc</sup>	16,3 <sup>d</sup>	5,8 <sup>c</sup>	11,3 <sup>l</sup>	<b>7,8<sup>m</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	1,1 <sup>f</sup>	47,3 <sup>ef</sup>	
		E18	6,0 <sup>c</sup>	22,2 <sup>g</sup>	7,9 <sup>f</sup>	<b>11,4<sup>l</sup></b>	7,4 <sup>l</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>2,1<sup>i</sup></b>	56,9 <sup>h</sup>	
		E27	1,7 <sup>a</sup>	8,7 <sup>b</sup>	3,8 <sup>a</sup>	1,8 <sup>a</sup>	5,2 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>bc</sup>	21,7 <sup>a</sup>	
		E28	3,0 <sup>ab</sup>	10,0 <sup>bc</sup>	3,4 <sup>a</sup>	2,5 <sup>b</sup>	1,2 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	20,1 <sup>a</sup>	
		E43	2,1 <sup>a</sup>	9,2 <sup>b</sup>	6,3 <sup>cd</sup>	6,5 <sup>gh</sup>	4,0 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>d</sup>	28,8 <sup>b</sup>	
	E50	<b>103,1<sup>k</sup></b>	24,4 <sup>h</sup>	9,5 <sup>g</sup>	1,4 <sup>a</sup>	2,6 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,6 <sup>h</sup>	<b>142,6<sup>k</sup></b>		
	Média			12,9	15,1	8,2	5,9	4,3	0,2	0,6	47,1
	Máximo			103,1	38,7	16,4	11,4	7,8	0,9	2,1	142,6
	Mínimo			1,7	2,6	3,4	1,4	1,2	0,0	0,0	20,1

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.6 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios	
Castelão	Alentejo	A38	10,8 <sup>hi</sup>	17,7 <sup>h</sup>	6,0 <sup>e</sup>	<b>12,9<sup>i</sup></b>	<b>9,6<sup>l</sup></b>	<b>2,4<sup>l</sup></b>	0,8 <sup>f</sup>	<b>60,2<sup>k</sup></b>	
		C1	n.d. <sup>a</sup>	<b>23,2<sup>j</sup></b>	7,8 <sup>g</sup>	5,4 <sup>de</sup>	5,4 <sup>e</sup>	1,1 <sup>g</sup>	0,7 <sup>e</sup>	43,5 <sup>g</sup>	
	P. Setúbal	C2	9,0 <sup>f</sup>	14,6 <sup>f</sup>	9,1 <sup>ij</sup>	10,8 <sup>h</sup>	7,9 <sup>i</sup>	1,5 <sup>k</sup>	<b>1,8<sup>j</sup></b>	54,6 <sup>ij</sup>	
		C3	2,0 <sup>b</sup>	11,3 <sup>de</sup>	7,5 <sup>f</sup>	11,0 <sup>h</sup>	3,4 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	35,2 <sup>d</sup>	
		C4	8,2 <sup>e</sup>	15,1 <sup>f</sup>	<b>9,5<sup>j</sup></b>	10,7 <sup>h</sup>	7,7 <sup>i</sup>	1,4 <sup>ij</sup>	<b>1,8<sup>j</sup></b>	54,3 <sup>ij</sup>	
		C7	n.d. <sup>a</sup>	5,8 <sup>b</sup>	5,1 <sup>d</sup>	6,5 <sup>f</sup>	5,8 <sup>ef</sup>	0,8 <sup>e</sup>	0,3 <sup>b</sup>	24,3 <sup>b</sup>	
		C20	n.d. <sup>a</sup>	10,3 <sup>cd</sup>	3,5 <sup>b</sup>	6,7 <sup>i</sup>	7,4 <sup>hi</sup>	1,3 <sup>i</sup>	0,1 <sup>a</sup>	29,3 <sup>c</sup>	
		C29	8,0 <sup>e</sup>	15,1 <sup>f</sup>	8,7 <sup>hi</sup>	6,5 <sup>f</sup>	6,3 <sup>gh</sup>	1,1 <sup>g</sup>	0,8 <sup>fg</sup>	46,6 <sup>gh</sup>	
		C30	<b>11,3<sup>l</sup></b>	21,1 <sup>i</sup>	8,7 <sup>hi</sup>	6,5 <sup>f</sup>	6,8 <sup>h</sup>	1,5 <sup>k</sup>	0,9 <sup>g</sup>	56,7 <sup>j</sup>	
		C31	9,8 <sup>g</sup>	16,4 <sup>g</sup>	9,3 <sup>j</sup>	8,3 <sup>g</sup>	6,1 <sup>fg</sup>	1,4 <sup>ij</sup>	1,0 <sup>h</sup>	52,2 <sup>i</sup>	
		C37	8,8 <sup>f</sup>	18,6 <sup>h</sup>	6,4 <sup>e</sup>	6,6 <sup>f</sup>	5,7 <sup>ef</sup>	1,2 <sup>h</sup>	0,7 <sup>e</sup>	48,0 <sup>h</sup>	
		C38	8,8 <sup>f</sup>	18,7 <sup>h</sup>	6,4 <sup>e</sup>	6,5 <sup>f</sup>	5,6 <sup>ef</sup>	1,1 <sup>g</sup>	0,6 <sup>cde</sup>	47,7 <sup>h</sup>	
	Lisboa	D8	6,0 <sup>c</sup>	12,3 <sup>e</sup>	3,9 <sup>bc</sup>	5,0 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>ab</sup>	n.d. <sup>a</sup>	27,3 <sup>bc</sup>	
		D9	6,8 <sup>d</sup>	10,9 <sup>d</sup>	4,1 <sup>c</sup>	5,5 <sup>de</sup>	9,6 <sup>l</sup>	1,5 <sup>k</sup>	1,1 <sup>hi</sup>	39,4 <sup>e</sup>	
		D15	10,5 <sup>h</sup>	8,9 <sup>c</sup>	3,4 <sup>b</sup>	3,6 <sup>b</sup>	4,7 <sup>d</sup>	0,8 <sup>e</sup>	0,6 <sup>c</sup>	32,6 <sup>d</sup>	
	Tejo	E3	1,8 <sup>b</sup>	9,2 <sup>c</sup>	7,7 <sup>i</sup>	8,5 <sup>g</sup>	4,1 <sup>c</sup>	0,3 <sup>c</sup>	0,4 <sup>b</sup>	32,0 <sup>d</sup>	
		E6	1,7 <sup>b</sup>	6,4 <sup>b</sup>	3,9 <sup>bc</sup>	5,8 <sup>e</sup>	8,0 <sup>i</sup>	0,9 <sup>i</sup>	1,1 <sup>i</sup>	27,8 <sup>c</sup>	
		E15	n.d. <sup>a</sup>	9,6 <sup>c</sup>	3,9 <sup>bc</sup>	5,1 <sup>cd</sup>	8,1 <sup>i</sup>	0,8 <sup>ef</sup>	1,1 <sup>i</sup>	28,6 <sup>c</sup>	
		E26	8,5 <sup>ef</sup>	14,1 <sup>f</sup>	8,3 <sup>gh</sup>	4,6 <sup>c</sup>	4,2 <sup>cd</sup>	0,6 <sup>d</sup>	0,7 <sup>de</sup>	41,0 <sup>ef</sup>	
	Média			5,9	13,7	6,5	7,2	6,1	1,0	0,8	41,1
	Máximo			11,3	23,2	9,5	12,9	9,6	2,4	1,8	60,2
	Mínimo			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
	Merlot	P. Setúbal	C13	7,1 <sup>a</sup>	14,8 <sup>a</sup>	<b>8,1<sup>c</sup></b>	2,1 <sup>a</sup>	2,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	34,4 <sup>a</sup>
C44			7,7 <sup>a</sup>	17,1 <sup>b</sup>	6,8 <sup>b</sup>	<b>4,8<sup>c</sup></b>	<b>7,4<sup>b</sup></b>	<b>0,7<sup>b</sup></b>	<b>0,9<sup>c</sup></b>	<b>45,4<sup>c</sup></b>	
Tejo		E38	<b>13,3<sup>b</sup></b>	<b>20,5<sup>c</sup></b>	3,6 <sup>a</sup>	2,6 <sup>b</sup>	2,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>	42,7 <sup>b</sup>	
Média			9,4	17,5	6,2	3,2	4,0	0,2	0,4	40,8	
Máximo			13,3	20,5	8,1	4,8	7,4	0,7	0,9	45,4	
Mínimo			7,1	14,8	3,6	2,1	2,3	0,0	0,0	34,4	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.6 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios	
Petit verdot	Alentejo	A29	6,4 <sup>b</sup>	6,9 <sup>a</sup>	9,2 <sup>b</sup>	2,3 <sup>a</sup>	0,8 <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	25,7 <sup>a</sup>	
		A31	9,1 <sup>c</sup>	7,7 <sup>ab</sup>	9,1 <sup>b</sup>	5,0 <sup>de</sup>	1,7 <sup>b</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	32,7 <sup>b</sup>	
		A36	2,3 <sup>a</sup>	7,3 <sup>a</sup>	15,1 <sup>e</sup>	<b>6,8<sup>f</sup></b>	5,3 <sup>e</sup>	n.d.	0,8 <sup>b</sup>	37,6 <sup>c</sup>	
	Algarve	B1	13,2 <sup>e</sup>	9,1 <sup>bc</sup>	10,4 <sup>c</sup>	4,9 <sup>d</sup>	1,7 <sup>b</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	39,2 <sup>c</sup>	
		B5	<b>36,2<sup>f</sup></b>	<b>54,1<sup>f</sup></b>	<b>16,6<sup>f</sup></b>	3,6 <sup>b</sup>	4,5 <sup>d</sup>	n.d.	0,8 <sup>b</sup>	<b>115,8<sup>e</sup></b>	
	P. Setúbal	C33	11,8 <sup>d</sup>	10,3 <sup>c</sup>	4,2 <sup>a</sup>	4,1 <sup>c</sup>	2,1 <sup>c</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	32,4 <sup>b</sup>	
		C43	13,0 <sup>e</sup>	19,6 <sup>d</sup>	11,7 <sup>d</sup>	5,3 <sup>e</sup>	<b>6,2<sup>f</sup></b>	n.d.	<b>1,5<sup>d</sup></b>	57,3 <sup>d</sup>	
		C45	10,8 <sup>d</sup>	23,6 <sup>e</sup>	14,4 <sup>e</sup>	4,8 <sup>d</sup>	4,3 <sup>d</sup>	n.d.	0,9 <sup>c</sup>	58,7 <sup>d</sup>	
	Média			12,9	17,3	11,4	4,6	3,3	0,0	0,5	49,9
	Máximo			36,2	54,1	16,6	6,8	6,2	0,0	1,5	115,8
Mínimo			2,3	6,9	4,2	2,3	0,8	0,0	0,0	25,7	
Syrah	Alentejo	A1	2,3 <sup>b</sup>	6,9 <sup>bc</sup>	6,5 <sup>efg</sup>	5,7 <sup>ij</sup>	2,9 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	24,1 <sup>bc</sup>	
		A2	5,1 <sup>cd</sup>	9,0 <sup>de</sup>	4,6 <sup>bc</sup>	6,7 <sup>k</sup>	4,7 <sup>l</sup>	0,7 <sup>t</sup>	1,1 <sup>k</sup>	31,9 <sup>d</sup>	
		A4	15,0 <sup>h</sup>	22,0 <sup>j</sup>	7,9 <sup>h</sup>	3,5 <sup>cdef</sup>	6,0 <sup>n</sup>	1,2 <sup>i</sup>	1,2 <sup>k</sup>	56,9 <sup>i</sup>	
		A10	6,8 <sup>ef</sup>	18,2 <sup>i</sup>	9,0 <sup>i</sup>	4,5 <sup>g</sup>	4,3 <sup>kl</sup>	0,7 <sup>f</sup>	0,9 <sup>j</sup>	44,5 <sup>f</sup>	
		A18	7,8 <sup>f</sup>	9,5 <sup>de</sup>	4,7 <sup>bc</sup>	3,9 <sup>f</sup>	3,1 <sup>efg</sup>	1,0 <sup>h</sup>	0,4 <sup>cd</sup>	30,4 <sup>d</sup>	
	Algarve	A41	4,0 <sup>c</sup>	3,3 <sup>a</sup>	14,0 <sup>lm</sup>	<b>19,5<sup>n</sup></b>	9,4 <sup>p</sup>	0,7 <sup>g</sup>	<b>3,3<sup>n</sup></b>	54,2 <sup>hi</sup>	
		B6	14,8 <sup>h</sup>	8,0 <sup>cd</sup>	10,3 <sup>j</sup>	1,8 <sup>a</sup>	3,0 <sup>ef</sup>	0,6 <sup>e</sup>	0,7 <sup>gh</sup>	39,1 <sup>e</sup>	
	P. Setúbal	B10	27,7 <sup>i</sup>	44,2 <sup>p</sup>	20,4 <sup>p</sup>	3,3 <sup>bcde</sup>	2,0 <sup>b</sup>	0,5 <sup>e</sup>	0,1 <sup>a</sup>	98,1 <sup>n</sup>	
		C8	19,2 <sup>i</sup>	14,2 <sup>g</sup>	15,5 <sup>n</sup>	3,0 <sup>bc</sup>	3,6 <sup>hij</sup>	0,6 <sup>e</sup>	0,7 <sup>gh</sup>	56,8 <sup>i</sup>	
		C39	26,0 <sup>k</sup>	40,1 <sup>o</sup>	17,0 <sup>o</sup>	4,9 <sup>gh</sup>	5,7 <sup>n</sup>	0,7 <sup>g</sup>	1,0 <sup>j</sup>	95,4 <sup>n</sup>	
		C42	14,8 <sup>h</sup>	29,6 <sup>m</sup>	11,5 <sup>k</sup>	5,2 <sup>hi</sup>	7,2 <sup>o</sup>	0,8 <sup>g</sup>	1,2 <sup>k</sup>	70,3 <sup>k</sup>	
		C49	11,3 <sup>g</sup>	16,7 <sup>i</sup>	14,8 <sup>mn</sup>	3,3 <sup>bcde</sup>	2,6 <sup>cde</sup>	0,2 <sup>bc</sup>	0,6 <sup>fg</sup>	49,6 <sup>gh</sup>	
		C50	18,9 <sup>i</sup>	34,1 <sup>n</sup>	17,6 <sup>o</sup>	3,0 <sup>b</sup>	3,7 <sup>hij</sup>	0,4 <sup>d</sup>	0,8 <sup>i</sup>	78,4 <sup>l</sup>	
	C51	18,1 <sup>i</sup>	24,0 <sup>k</sup>	13,5 <sup>l</sup>	4,4 <sup>g</sup>	3,3 <sup>fgh</sup>	0,4 <sup>d</sup>	0,8 <sup>hi</sup>	64,6 <sup>j</sup>		

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.6 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios
Syrah	Lisboa	D1	6,0 <sup>de</sup>	14,8 <sup>gh</sup>	6,0 <sup>def</sup>	3,2 <sup>bcd</sup>	2,5 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	32,6 <sup>d</sup>
		D23	2,1 <sup>b</sup>	8,5 <sup>cde</sup>	3,9 <sup>ab</sup>	3,2 <sup>bcd</sup>	2,3 <sup>bc</sup>	0,2 <sup>bc</sup>	0,4 <sup>d</sup>	20,7 <sup>b</sup>
	Tejo	E8	0,4 <sup>a</sup>	2,1 <sup>a</sup>	3,4 <sup>a</sup>	3,5 <sup>def</sup>	3,5 <sup>ghi</sup>	0,3 <sup>c</sup>	0,5 <sup>de</sup>	13,7 <sup>a</sup>
		E19	1,9 <sup>b</sup>	8,4 <sup>cde</sup>	7,8 <sup>h</sup>	10,2 <sup>m</sup>	3,8 <sup>ij</sup>	0,2 <sup>b</sup>	0,3 <sup>b</sup>	32,5 <sup>d</sup>
		E29	2,2 <sup>b</sup>	10,2 <sup>e</sup>	7,4 <sup>gh</sup>	4,9 <sup>gh</sup>	0,8 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	25,4 <sup>c</sup>
		E36	21,2 <sup>l</sup>	25,5 <sup>kl</sup>	10,7 <sup>jk</sup>	9,9 <sup>m</sup>	<b>12,8<sup>r</sup></b>	<b>2,5<sup>l</sup></b>	1,6 <sup>l</sup>	84,3 <sup>m</sup>
		E37	n.d. <sup>a</sup>	5,7 <sup>b</sup>	5,7 <sup>de</sup>	4,7 <sup>g</sup>	4,0 <sup>jk</sup>	0,4 <sup>d</sup>	0,9 <sup>j</sup>	21,5 <sup>bc</sup>
		E40	7,9 <sup>f</sup>	16,6 <sup>hi</sup>	6,6 <sup>g</sup>	6,7 <sup>k</sup>	7,6 <sup>o</sup>	1,5 <sup>l</sup>	0,7 <sup>h</sup>	47,7 <sup>g</sup>
		E42	2,8 <sup>b</sup>	12,0 <sup>f</sup>	5,3 <sup>cd</sup>	7,7 <sup>l</sup>	5,2 <sup>m</sup>	0,5 <sup>e</sup>	0,6 <sup>ef</sup>	34,1 <sup>d</sup>
	E51	<b>32,1<sup>m</sup></b>	<b>60,1<sup>q</sup></b>	<b>21,6<sup>q</sup></b>	3,7 <sup>ef</sup>	5,9 <sup>n</sup>	1,1 <sup>i</sup>	0,3 <sup>bc</sup>	<b>124,9<sup>o</sup></b>	
	Dão	H1	19,2 <sup>l</sup>	26,0 <sup>l</sup>	17,7 <sup>o</sup>	5,8 <sup>l</sup>	11,8 <sup>q</sup>	2,4 <sup>k</sup>	2,8 <sup>m</sup>	85,7 <sup>m</sup>
	Média		11,5	18,8	10,5	5,4	4,9	0,7	0,8	52,7
	Máximo		32,1	60,1	21,6	19,5	12,8	2,5	3,3	124,9
Mínimo		0,0	2,1	3,4	1,8	0,8	0,0	0,0	13,7	
Tinta Miúda	Lisboa	D24	5,5	21,8	7,7	1,7	6,4	1,2	0,7	45,0
Touriga Nacional	Alentejo	A6	12,2 <sup>t</sup>	23,6 <sup>z</sup>	16,4 <sup>w</sup>	7,8 <sup>qr</sup>	6,7 <sup>vw</sup>	1,7 <sup>n</sup>	1,6 <sup>v</sup>	70,1 <sup>y</sup>
		A7	1,0 <sup>cd</sup>	5,3 <sup>ghi</sup>	15,3 <sup>v</sup>	11,0 <sup>u</sup>	6,5 <sup>v</sup>	0,6 <sup>hi</sup>	1,1 <sup>r</sup>	40,8 <sup>rs</sup>
		A8	3,3 <sup>i</sup>	23,4 <sup>z</sup>	9,3 <sup>pq</sup>	5,3 <sup>j</sup>	7,2 <sup>y</sup>	0,9 <sup>l</sup>	0,6 <sup>ij</sup>	50,1 <sup>uv</sup>
		A22	n.d. <sup>a</sup>	3,0 <sup>bcd</sup>	8,5 <sup>no</sup>	4,7 <sup>i</sup>	5,9 <sup>u</sup>	0,4 <sup>d</sup>	1,0 <sup>p</sup>	23,5 <sup>gh</sup>
		A40	0,5 <sup>abc</sup>	8,2 <sup>mn</sup>	5,6 <sup>i</sup>	3,5 <sup>fg</sup>	2,5 <sup>hi</sup>	<b>3,7<sup>o</sup></b>	0,1 <sup>b</sup>	24,1 <sup>gh</sup>
	Tejo	E12	1,9 <sup>ef</sup>	5,3 <sup>ghi</sup>	10,4 <sup>st</sup>	6,0 <sup>kl</sup>	4,2 <sup>lm</sup>	0,2 <sup>b</sup>	0,4 <sup>def</sup>	28,4 <sup>ijk</sup>
		E13	9,7 <sup>r</sup>	17,8 <sup>w</sup>	4,8 <sup>gh</sup>	7,6 <sup>pq</sup>	5,3 <sup>rs</sup>	0,9 <sup>k</sup>	0,8 <sup>n</sup>	46,8 <sup>t</sup>
		E14	1,1 <sup>cd</sup>	5,8 <sup>hij</sup>	8,0 <sup>mn</sup>	6,1 <sup>klm</sup>	4,9 <sup>pq</sup>	0,6 <sup>hi</sup>	1,4 <sup>t</sup>	27,9 <sup>ij</sup>
		E16	12,9 <sup>u</sup>	19,0 <sup>x</sup>	8,5 <sup>no</sup>	9,6 <sup>t</sup>	6,0 <sup>u</sup>	0,5 <sup>g</sup>	1,0 <sup>q</sup>	57,6 <sup>x</sup>
		E24	6,3 <sup>o</sup>	23,3 <sup>z</sup>	8,9 <sup>op</sup>	6,3 <sup>lm</sup>	7,2 <sup>xy</sup>	0,4 <sup>t</sup>	1,0 <sup>op</sup>	53,4 <sup>w</sup>
		E39	7,6 <sup>p</sup>	20,9 <sup>y</sup>	12,6 <sup>u</sup>	8,7 <sup>s</sup>	6,0 <sup>u</sup>	0,3 <sup>c</sup>	1,5 <sup>u</sup>	57,5 <sup>x</sup>
		E41	4,4 <sup>jk</sup>	12,8 <sup>st</sup>	6,5 <sup>kl</sup>	8,1 <sup>r</sup>	5,0 <sup>qr</sup>	0,4 <sup>de</sup>	1,0 <sup>p</sup>	38,2 <sup>qr</sup>
		E44	3,3 <sup>i</sup>	11,2 <sup>pq</sup>	6,5 <sup>kl</sup>	6,9 <sup>no</sup>	4,6 <sup>nop</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,0 <sup>p</sup>	33,5 <sup>mno</sup>
		E45	3,0 <sup>hi</sup>	9,4 <sup>o</sup>	6,5 <sup>l</sup>	4,8 <sup>i</sup>	0,8 <sup>bc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup>	24,7 <sup>gh</sup>
		E48	0,4 <sup>ab</sup>	0,6 <sup>a</sup>	2,6 <sup>b</sup>	0,6 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,3 <sup>b</sup>
		E49	<b>30,7<sup>w</sup></b>	<b>48,0<sup>b</sup></b>	<b>19,5<sup>x</sup></b>	4,3 <sup>hi</sup>	5,8 <sup>tu</sup>	0,4 <sup>d</sup>	1,1 <sup>q</sup>	<b>109,7<sup>a</sup></b>

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.6 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios
Touriga Nacional	Dão	H2	5,7 <sup>mn</sup>	11,1 <sup>pq</sup>	11,9 <sup>u</sup>	9,2 <sup>t</sup>	3,7 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,1 <sup>qr</sup>	42,7 <sup>s</sup>
		H3	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,3 <sup>fg</sup>	2,4 <sup>d</sup>	2,1 <sup>g</sup>	0,4 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	9,3 <sup>c</sup>
		H4	n.d. <sup>a</sup>	3,7 <sup>cde</sup>	5,7 <sup>ij</sup>	6,1 <sup>klm</sup>	3,9 <sup>kl</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>hij</sup>	20,1 <sup>ef</sup>
		H6	10,9 <sup>s</sup>	12,5 <sup>rst</sup>	5,7 <sup>ij</sup>	4,4 <sup>hi</sup>	3,9 <sup>kl</sup>	0,7 <sup>j</sup>	0,1 <sup>b</sup>	38,2 <sup>qr</sup>
		H7	8,7 <sup>q</sup>	7,5 <sup>lm</sup>	9,3 <sup>pq</sup>	4,4 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>mn</sup>	30,6 <sup>klm</sup>
		H9	9,5 <sup>r</sup>	6,8 <sup>kl</sup>	10,0 <sup>rs</sup>	9,3 <sup>t</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,0 <sup>q</sup>	36,7 <sup>pq</sup>
		H11	4,2 <sup>j</sup>	5,4 <sup>hi</sup>	3,5 <sup>cd</sup>	7,1 <sup>op</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	20,3 <sup>ef</sup>
		H12	4,9 <sup>kl</sup>	3,2 <sup>bcd</sup>	9,7 <sup>qr</sup>	10,6 <sup>u</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>kl</sup>	29,0 <sup>kl</sup>
		H13	n.d. <sup>a</sup>	4,4 <sup>efg</sup>	3,3 <sup>c</sup>	2,6 <sup>de</sup>	1,4 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>c</sup>	11,9 <sup>c</sup>
		H15	6,6 <sup>o</sup>	4,9 <sup>fgh</sup>	3,6 <sup>cde</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>hij</sup>	15,7 <sup>d</sup>
		H16	2,6 <sup>gh</sup>	5,5 <sup>hi</sup>	6,4 <sup>kl</sup>	3,3 <sup>i</sup>	2,0 <sup>fg</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,3 <sup>de</sup>	20,1 <sup>ef</sup>
		H17	5,2 <sup>lm</sup>	n.d. <sup>a</sup>	10,5 <sup>st</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,8 <sup>n</sup>	16,5 <sup>d</sup>
		H19	n.d. <sup>a</sup>	3,5 <sup>cde</sup>	5,1 <sup>hi</sup>	4,4 <sup>hi</sup>	4,7 <sup>opq</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>hij</sup>	18,3 <sup>de</sup>
		H21	5,9 <sup>no</sup>	16,4 <sup>v</sup>	6,1 <sup>jk</sup>	4,7 <sup>i</sup>	5,7 <sup>tu</sup>	0,6 <sup>hi</sup>	1,3 <sup>s</sup>	40,6 <sup>rs</sup>
		H22	0,8 <sup>bc</sup>	5,1 <sup>ghi</sup>	4,0 <sup>cdef</sup>	5,5 <sup>j</sup>	5,5 <sup>s</sup>	0,4 <sup>f</sup>	0,6 <sup>hij</sup>	21,8 <sup>fg</sup>
		H23	1,6 <sup>de</sup>	7,4 <sup>lm</sup>	4,1 <sup>def</sup>	6,5 <sup>mn</sup>	4,9 <sup>pq</sup>	0,7 <sup>i</sup>	0,7 <sup>lm</sup>	25,9 <sup>hi</sup>
		H24	n.d. <sup>a</sup>	6,1 <sup>ijk</sup>	4,2 <sup>efg</sup>	6,1 <sup>klm</sup>	5,3 <sup>rs</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>jk</sup>	22,4 <sup>fg</sup>
		H25	4,6 <sup>kl</sup>	9,0 <sup>no</sup>	5,1 <sup>hi</sup>	7,1 <sup>op</sup>	3,9 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>lm</sup>	30,4 <sup>kl</sup>
	H26	3,3 <sup>i</sup>	10,7 <sup>p</sup>	8,8 <sup>op</sup>	<b>13,5<sup>v</sup></b>	5,5 <sup>st</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,0 <sup>q</sup>	42,8 <sup>s</sup>	
	H27	n.d. <sup>a</sup>	2,8 <sup>bc</sup>	7,7 <sup>m</sup>	0,4 <sup>ab</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>g</sup>	11,3 <sup>c</sup>	
	Algarve	B2	27,2 <sup>v</sup>	41,3 <sup>a</sup>	15,8 <sup>ww</sup>	1,7 <sup>cd</sup>	4,5 <sup>mno</sup>	0,9 <sup>k</sup>	0,5 <sup>hi</sup>	91,9 <sup>z</sup>
		B3	11,3 <sup>s</sup>	11,4 <sup>pqr</sup>	12,3 <sup>u</sup>	5,7 <sup>jk</sup>	<b>8,1<sup>z</sup></b>	0,9 <sup>l</sup>	<b>1,9<sup>w</sup></b>	51,7 <sup>ww</sup>
		B8	8,0 <sup>p</sup>	11,2 <sup>pq</sup>	9,7 <sup>qr</sup>	1,3 <sup>c</sup>	1,1 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>c</sup>	31,6 <sup>lmn</sup>
	P. Setúbal	C5	n.d. <sup>a</sup>	2,4 <sup>b</sup>	9,7 <sup>qr</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,3 <sup>mn</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,9 <sup>o</sup>	17,3 <sup>de</sup>
		C9	7,8 <sup>p</sup>	12,9 <sup>st</sup>	10,8 <sup>t</sup>	2,2 <sup>d</sup>	1,7 <sup>ef</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>efg</sup>	35,6 <sup>opq</sup>
		C10	12,0 <sup>t</sup>	19,5 <sup>x</sup>	10,5 <sup>st</sup>	3,0 <sup>ef</sup>	3,0 <sup>l</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,3 <sup>d</sup>	48,3 <sup>tu</sup>
		C18	6,0 <sup>no</sup>	14,5 <sup>u</sup>	9,2 <sup>pq</sup>	2,2 <sup>d</sup>	2,1 <sup>gh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>efg</sup>	34,5 <sup>nop</sup>
		C19	4,5 <sup>jk</sup>	13,4 <sup>t</sup>	9,4 <sup>pqr</sup>	2,3 <sup>d</sup>	1,7 <sup>t</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	31,4 <sup>klm</sup>
		C28	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,7 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,8 <sup>a</sup>
		C52	6,3 <sup>o</sup>	11,0 <sup>pq</sup>	6,4 <sup>kl</sup>	0,1 <sup>a</sup>	2,1 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	25,8 <sup>hi</sup>

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.6 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios
Touriga Nacional	Lisboa	D2	0,2 <sup>ab</sup>	0,2 <sup>a</sup>	4,8 <sup>gh</sup>	0,2 <sup>ab</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup>	5,6 <sup>b</sup>
		D11	9,2 <sup>qr</sup>	11,9 <sup>qrs</sup>	5,8 <sup>ijk</sup>	6,6 <sup>mn</sup>	7,5 <sup>y</sup>	1,0 <sup>m</sup>	1,1 <sup>qr</sup>	43,1 <sup>s</sup>
		D12	2,2 <sup>fg</sup>	3,9 <sup>def</sup>	3,8 <sup>cdef</sup>	3,4 <sup>f</sup>	3,3 <sup>l</sup>	0,6 <sup>gh</sup>	0,5 <sup>hi</sup>	17,7 <sup>de</sup>
		D20	2,7 <sup>gh</sup>	7,0 <sup>kl</sup>	2,6 <sup>b</sup>	3,9 <sup>gh</sup>	2,6 <sup>i</sup>	0,3 <sup>c</sup>	0,4 <sup>fg</sup>	19,5 <sup>ef</sup>
		D26	4,1 <sup>j</sup>	11,5 <sup>pqr</sup>	5,7 <sup>ij</sup>	7,9 <sup>qr</sup>	6,8 <sup>wx</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	36,1 <sup>opq</sup>
	Trás-os-Montes	J1	1,9 <sup>ef</sup>	7,3 <sup>lm</sup>	4,0 <sup>cdef</sup>	7,2 <sup>op</sup>	4,4 <sup>mno</sup>	0,3 <sup>c</sup>	0,5 <sup>h</sup>	25,6 <sup>hi</sup>
	Média		5,4	10,5	7,7	5,0	3,6	0,3	0,6	33,1
	Máximo		30,7	48,0	19,5	13,5	8,1	1,7	1,9	109,7
Mínimo		0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	
Trincadeira	Alentejo	A14	0,6 <sup>a</sup>	10,9 <sup>c</sup>	3,6 <sup>a</sup>	5,4 <sup>e</sup>	3,1 <sup>d</sup>	0,6 <sup>e</sup>	0,6 <sup>c</sup>	24,7 <sup>b</sup>
		A19	4,4 <sup>b</sup>	14,1 <sup>t</sup>	7,8 <sup>t</sup>	7,6 <sup>g</sup>	4,0 <sup>t</sup>	0,6 <sup>e</sup>	0,9 <sup>d</sup>	39,5 <sup>e</sup>
		A20	8,4 <sup>c</sup>	13,1 <sup>e</sup>	4,4 <sup>b</sup>	<b>11,0<sup>h</sup></b>	<b>5,0<sup>g</sup></b>	<b>0,9<sup>g</sup></b>	0,9 <sup>d</sup>	43,7 <sup>f</sup>
		A21	4,3 <sup>b</sup>	7,0 <sup>a</sup>	4,9 <sup>bc</sup>	5,9 <sup>t</sup>	3,7 <sup>e</sup>	0,5 <sup>d</sup>	<b>1,0<sup>e</sup></b>	27,3 <sup>b</sup>
		A25	11,0 <sup>d</sup>	16,3 <sup>g</sup>	6,8 <sup>e</sup>	3,2 <sup>d</sup>	2,7 <sup>c</sup>	0,4 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	40,5 <sup>e</sup>
		A30	<b>23,3<sup>g</sup></b>	12,4 <sup>de</sup>	5,6 <sup>d</sup>	2,1 <sup>bc</sup>	2,2 <sup>b</sup>	0,7 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	46,4 <sup>f</sup>
	P. Setúbal	C46	3,8 <sup>b</sup>	8,2 <sup>b</sup>	4,9 <sup>c</sup>	1,7 <sup>a</sup>	2,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	20,8 <sup>a</sup>
		C47	12,9 <sup>e</sup>	12,8 <sup>e</sup>	4,9 <sup>c</sup>	1,9 <sup>ab</sup>	0,9 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	33,4 <sup>c</sup>
		C48	16,2 <sup>f</sup>	<b>21,0<sup>h</sup></b>	<b>11,2<sup>g</sup></b>	2,5 <sup>c</sup>	3,0 <sup>d</sup>	0,3 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>	<b>54,7<sup>g</sup></b>
	Tejo	E9	11,3 <sup>d</sup>	11,6 <sup>cd</sup>	7,2 <sup>e</sup>	2,9 <sup>d</sup>	2,4 <sup>b</sup>	0,4 <sup>c</sup>	0,6 <sup>c</sup>	36,4 <sup>d</sup>
	Média		9,6	12,8	6,1	4,4	2,9	0,4	0,4	36,7
Máximo		23,3	21,0	11,2	11,0	5,0	0,9	1,0	54,7	
Mínimo		0,6	7,0	3,6	1,7	0,9	0,0	0,0	20,8	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.6 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios	
Vinhão	Vinhos Verdes	F7	8,4 <sup>de</sup>	8,6 <sup>e</sup>	4,5 <sup>c</sup>	4,7 <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	26,7 <sup>c</sup>	
		F8	10,5 <sup>f</sup>	11,2 <sup>f</sup>	5,5 <sup>d</sup>	12,6 <sup>e</sup>	2,4 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	42,1 <sup>f</sup>	
		F9	2,5 <sup>b</sup>	6,9 <sup>d</sup>	6,4 <sup>e</sup>	12,3 <sup>de</sup>	2,0 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>e</sup>	30,5 <sup>de</sup>	
		F10	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	7,8 <sup>t</sup>	<b>19,2<sup>t</sup></b>	1,3 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	28,3 <sup>cd</sup>	
		F11	8,8 <sup>e</sup>	6,7 <sup>d</sup>	4,9 <sup>c</sup>	10,3 <sup>c</sup>	1,1 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup>	31,8 <sup>e</sup>	
		F12	n.d. <sup>a</sup>	1,0 <sup>b</sup>	3,9 <sup>b</sup>	6,8 <sup>b</sup>	3,3 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,9 <sup>a</sup>	
		F13	16,1 <sup>g</sup>	<b>14,4<sup>h</sup></b>	9,2 <sup>g</sup>	11,4 <sup>d</sup>	2,2 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>53,3<sup>g</sup></b>	
		F14	<b>16,7<sup>g</sup></b>	11,9 <sup>g</sup>	<b>10,5<sup>h</sup></b>	10,2 <sup>c</sup>	2,0 <sup>c</sup>	<b>0,2<sup>b</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	51,6 <sup>g</sup>	
		F15	8,0 <sup>d</sup>	9,2 <sup>e</sup>	0,5 <sup>a</sup>	12,8 <sup>e</sup>	2,1 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup>	32,7 <sup>e</sup>	
		F16	n.d. <sup>a</sup>	3,1 <sup>c</sup>	6,0 <sup>e</sup>	12,6 <sup>e</sup>	<b>5,6<sup>h</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	<b>1,5<sup>f</sup></b>	28,8 <sup>cd</sup>	
		F17	7,2 <sup>c</sup>	11,7 <sup>tg</sup>	7,9 <sup>t</sup>	12,3 <sup>e</sup>	3,5 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>c</sup>	42,8 <sup>t</sup>	
	F18	n.d. <sup>a</sup>	0,8 <sup>b</sup>	8,2 <sup>t</sup>	9,4 <sup>c</sup>	2,7 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,3 <sup>d</sup>	21,4 <sup>b</sup>		
		Média		6,5	7,1	6,3	11,2	2,4	0,0	0,2	33,7
		Máximo		16,7	14,4	10,5	19,2	5,6	0,2	1,5	53,3
	Mínimo		0,0	0,0	0,5	4,7	0,4	0,0	0,0	14,9	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



#### 4.6.1.1 Alfrocheiro

O somatório dos teores de ácidos hidroxibenzóicos e outros compostos detectados a 280 nm nos três vinhos da casta Alfrocheiro situou-se entre 123,4 mg/L e 258,1 mg/L, destacando-se a amostra H5, da região do Dão (Tabela 4.4, Figura 4.5a).

O perfil de compostos detectados a 280 nm é dominado pelo ácido gálico para qualquer destes três vinhos enquanto a procianidina B1 e a epicatequina apresentaram concentrações acima de 40 mg/L mas apenas no vinho H5.

As concentrações dos compostos individuais detectados a 280 nm nestes vinhos são significativamente inferiores aos valores médios destas concentrações para todos os vinhos estudados.

Os somatórios das concentrações de ácidos hidroxicinâmicos e resveratrol oscilaram entre 83,7 mg/L e 116 mg/L, destacando-se as amostras H5 e H14, ambas da região do Dão (Tabela 4.5, Figura 4.5b).

A amostra H14 apresenta concentrações significativamente superiores dos ácidos cis-caftárico, cis-coutárico e trans-p-coumárico.

A amostra H5 apresenta concentrações significativamente superiores de ácidos trans-cafeico e transferúlico e de resveratrol; este último apresenta mesmo uma concentração superior ao valor médio observado para todos os vinhos analisados (3,5 mg/L).

Estes resultados parecem indicar uma maior presença de ácidos hidroxicinâmicos e resveratrol nas amostras da região do Dão por comparação com amostra da região de Lisboa, mas uma amostragem mais representativa é necessária para testar esta hipótese.

Estes três vinhos da casta Alfrocheiro apresentaram valores relativamente baixos da concentração de flavonóis totais (16,4 mg/L a 28,1 mg/L) e flavonóis individuais (Tabela 4.6, Figura 4.5c) quando comparados com os restantes vinhos analisados, excepto no caso da quercetina que apresenta concentrações elevadas (~ 12 mg/L) nos dois vinhos Alfrocheiro da região do Dão aproximando-se mesmo do valor máximo registado para este composto (13,1 mg/L).

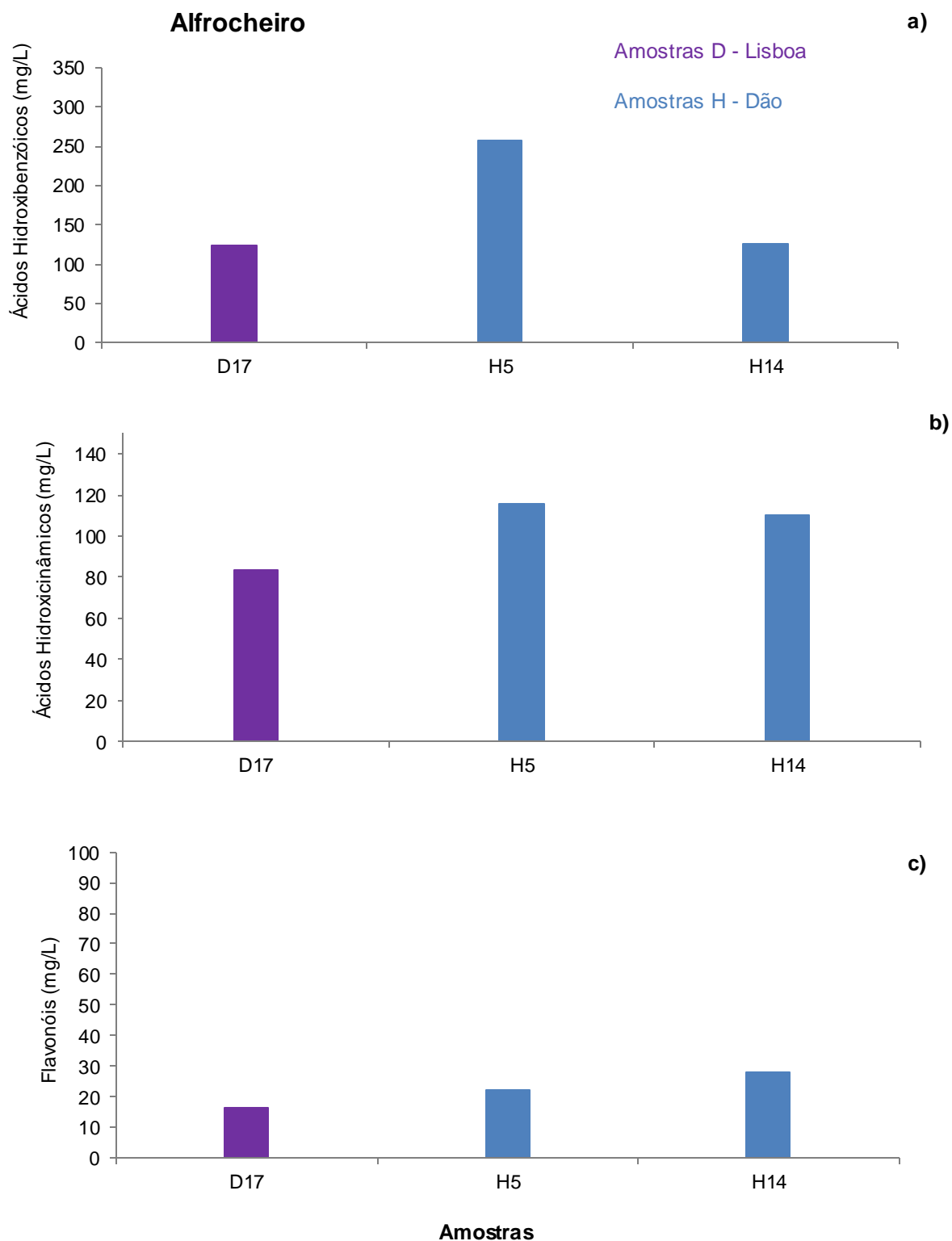


Figura 4.5: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Alfrocheiro: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis

#### 4.6.1.2 Alicante Bouschet

Os vinhos da casta Alicante Bouschet apresentaram concentrações relativamente elevadas de ácidos hidroxibenzóicos e outros compostos detectados ao mesmo comprimento de onda, destacando-se o vinho A33 que apresenta um teor de hidroxitirosol de 13,4 mg/L, próximo do valor máximo registado para este composto (13,7 mg/L) e os vinhos B9 que apresentou teores de ácidos quínico e gálico acima dos respectivos valores médios, bem como os vinhos A11, D4, C17 e B9 que apresentaram valores elevados de respectivamente ácido síringico, catequina, procianidina B1 e epicatequina.

As concentrações dos compostos individuais detectados a 280 nm apresentam uma variabilidade ( $CV_a$ ) superior a 50% excepto para o ácido gálico (26,6%), o que reflecte as diferenças de composição resultantes das condições edafoclimáticas e do processo de vinificação.

As concentrações totais de compostos detectados a 280 nm, em vinhos Alicante Bouschet variou entre 34,8 mg/L e 328 mg/L (Tabela 4.4), gama semelhante à observada para a totalidade dos vinhos analisados (32,0 mg/L a 344,7 mg/L), destacando-se com valores mais elevados os vinhos D21 (Lisboa), B9 (Algarve), A11 e A33 (Alentejo) como se pode observar na Figura 4.6a.

No caso dos ácidos hidroxicinâmicos observaram-se concentrações elevadas de ácidos trans-caftárico e trans-coutárico na amostra A27 (81,4 mg/L e 52,4 mg/L) atingindo valores próximos dos máximos registados para estes compostos (83,5 mg/L e 53,7 mg/L, respectivamente). Também os ácidos trans fertárico e trans-p-coumárico apresentaram valores elevados em amostras de vinho Alicante Buschet, respectivamente, nas amostras A33 (11,4 mg/L) e A11 (18,2 mg/L) aproximando-se dos valores máximos registados (12,4 mg/L e 18,6 mg/L).

Relativamente aos ácidos cis-caftárico e cis-coutárico observaram-se para as amostras D4 e A33 concentrações superiores aos valores médios determinados para estes compostos (24,8 mg/L e 35,1 mg/L).

O resveratrol apresentou concentrações entre 0 e 5 mg/L, tendo sido este último valor obtido para a amostra A11 da região do Alentejo.

As concentrações globais de ácidos hidroxicinâmicos e resveratrol oscilaram entre 10,1 mg/L e 189,7 mg/L (Tabela 4.5) com valores mais altos observados para os vinhos D21 (140,2 mg/L) da região de Lisboa e A27 (155,1 mg/L) e A39 (185,1 mg/L) da região do Alentejo (Figura 4.6b).

Quanto à concentração de flavonoides distinguiram-se os vinhos B9 da região do Algarve e A11 da região do Alentejo (Tabela 4.6). O vinho B9 apresentou as concentrações mais elevadas de miricetina glucosídeo, rutina e laricitrina glucosídeo de entre os vinhos Alicante Bouschet analisados, sendo no caso da rutina (38,0 mg/L) e da laricitrina glucosídeo (21,6 mg/L) estas concentrações foram superiores

aos valores médios observados para estes compostos. O vinho A11 apresentou os valores mais elevados de miricetina, quercetina, campferol e laricitrina no conjunto dos vinhos desta casta.

O somatório das concentrações de flavonóis nos vinhos Alicante Bouschet apresentou um valor médio de 35,4 mg/L destacando-se o vinho B9 da região algarvia com um valor de 85,2 mg/L (Figura 4.6c).

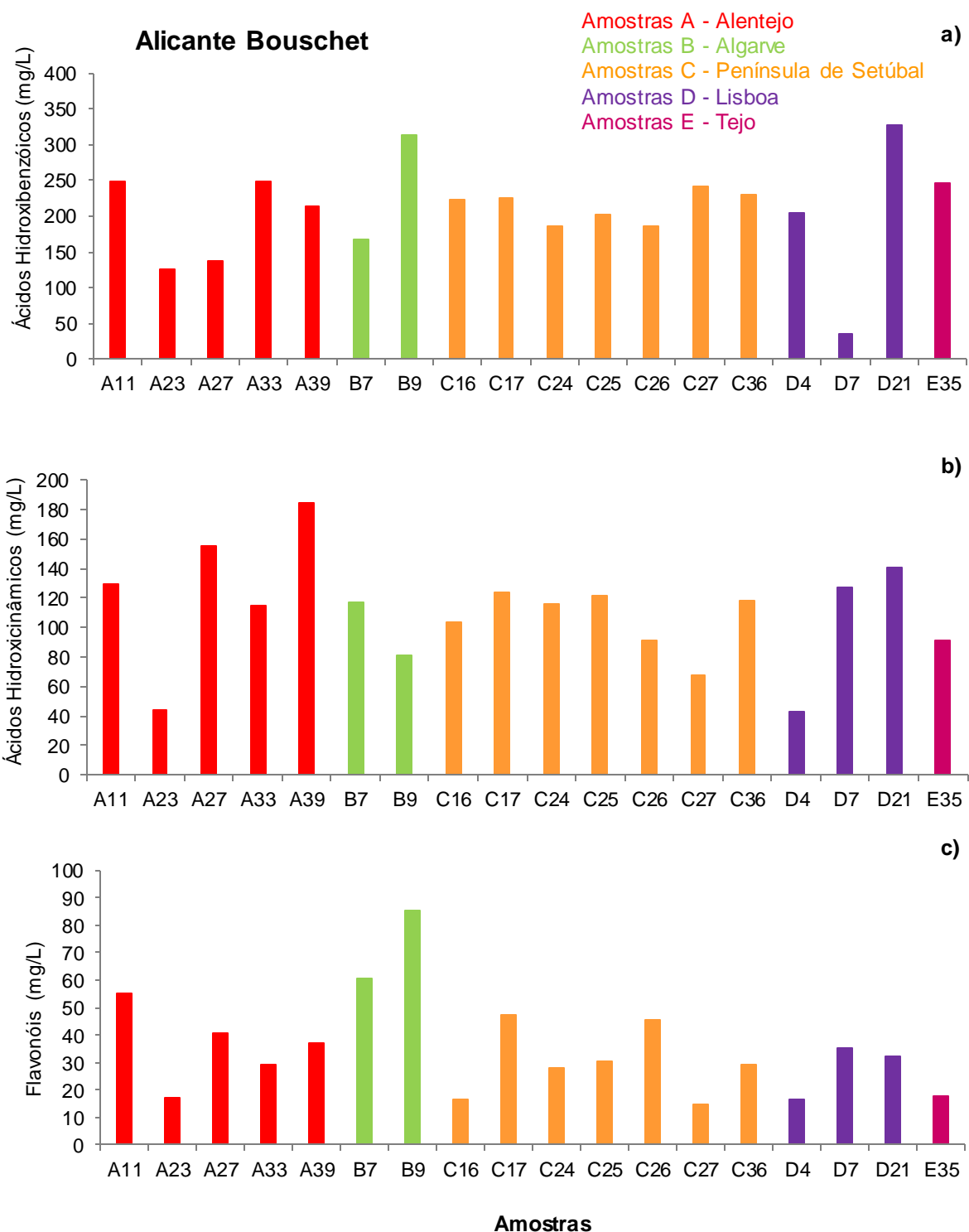


Figura 4.6: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Alicante Bouschet: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.1.3 Aragonez/Tinta Roriz

Os vinhos da casta Aragonez/Tinta Roriz não apresentaram concentrações muito elevadas de compostos detectados a 280 nm com excepção dos vinhos D10 e E23 que apresentaram concentrações de ácido gálico e ácido sirígico próximas das medianas das concentrações destes compostos (Tabela 4.4, Figura 4.7a). Também o vinho A32 se distinguiu por apresentar uma concentração de galato de etilo próxima da mediana para este composto mas os restantes vinhos desta casta apresentaram concentrações de ácidos hidroxibenzóicos inferiores às medianas das concentrações determinadas para estes compostos.

Os somatórios dos compostos determinados a 280 nm variaram de 72,1 mg/L a 205,9 mg/L, sendo este último valor observado para o vinho E23.

As concentrações de ácidos hidroxicinâmicos e resveratrol dos vinhos Aragonez/Tinta Roriz apresentaram, de uma forma geral, valores 50% inferiores aos máximos registados para cada composto (Tabela 4.5). Observaram-se algumas excepções, em particular as amostras A26 e B4 que apresentaram valores mais elevados respectivamente para os ácidos trans-coutárico (35,1 mg/L) e trans-p-coumárico (12,9 mg/L) e a amostra C22 que apresentou uma concentração de resveratrol de 3,9 mg/L, valor superior à mediana das concentrações deste composto (Figura 4.7b).

No conjunto dos vinhos Aragonez/Tinta Roriz observaram-se concentrações de flavonóis com valores mais altos nos vinhos das regiões do Algarve, Alentejo e Península de Setúbal (Tabela 4.6), em particular o vinho B4 que apresentou o valor mais elevado para o somatório das concentrações de flavonóis 876,2 mg/L bem como as concentrações mais elevadas de rutina (28,8 mg/L) e de campferol (1,9 mg/L).

O vinho A32 da região do Alentejo apresentou concentrações de miricetina (15,4 mg/L) e de quercetina (7,4 mg/L) superiores às medianas observadas para estes compostos e o vinho C22 apresentou um teor de 15,0 mg/L para a laricitrina glucosídeo (Figura 4.7c).

Os vinhos Aragonez/Tinta Roriz não apresentaram concentrações muito elevadas de flavonóis mas aproximaram-se mais das medianas registadas para estes compostos do que no caso dos ácidos hidroxibenzóicos ou dos ácidos hidroxicinâmicos.

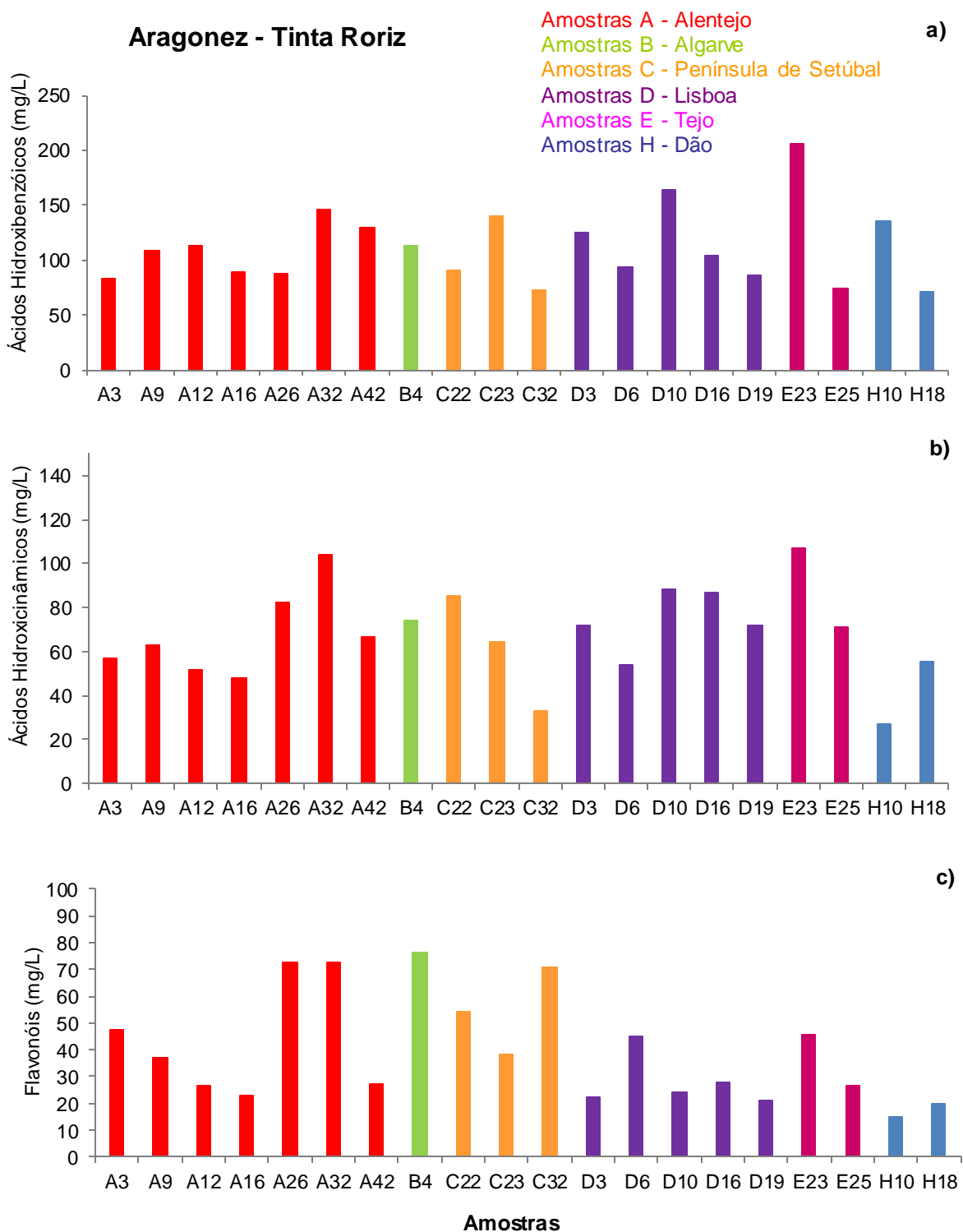


Figura 4.7: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Aragonez/Tinta Roriz: a) ácidos hidroxibenzoícos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.1.4 Cabernet Sauvignon

Os vinhos Cabernet Sauvignon apresentaram concentrações elevadas de ácido gálico, numa gama de 14,9 mg/L (E10) a 90,2 mg/L (C34) com vários vinhos a ultrapassarem o valor da mediana para este composto (65,9 mg/L). Estes valores são comparáveis ou superiores às concentrações de ácido gálico encontradas na literatura (20,78 mg/L a 68,43 mg/L), para vinhos Cabernet Sauvignon (Ertan Anli e Vural, 2009; Bai *et al.*, 2013).

Os compostos catequina e procianidina B1 não apresentaram valores consistentemente elevados nos vinhos desta casta mas observaram-se teores particularmente elevados em duas amostras: 141,9 mg/L de catequina na amostra A28 e 104,2 mg/L de procianidina B1 na amostra C34.

As restantes amostras apresentaram concentrações de catequina e procianidina B1 comparáveis ou superiores (Tabela 4.4), às referidas na literatura para vinhos desta casta e que foram de 20,23 mg/L a 74,93 mg/L para a catequina e de 13,68 mg/L a 58,93 mg/L para a procianidina B1 (Ertan Anli e Vural, 2009; Bai *et al.*, 2013; Van Leeuw *et al.*, 2014).

O ácido siríngico foi detectado nos vinhos Cabernet Sauvignon numa gama de 0,9 mg/L a 22,4 mg/L que abrangeu os valores referidos na literatura (5,0 mg/L a 5,2 mg/L) para vinhos da mesma casta (Ertan Anli e Vural, 2009) e ultrapassou o valor máximo (12,6 mg/L) referido para este composto em vinhos tintos (Tabela 4.4).

Outros compostos deste grupo, cuja concentração foi estudada por outros autores em vinhos Cabernet Sauvignon foram o galato de etilo (com concentrações de 4,31 mg/L a 8,21 mg/L) e a epicatequina (com concentrações de 13,1 mg/L a 58,9 mg/L). Os vinhos desta casta incluídos neste trabalho apresentaram concentrações comparáveis ou superiores destes compostos atingindo o valor de 11,3 mg/L (A24) para o galato de etilo e o valor de 51,6 mg/L (A24) para a epicatequina, apesar de este último composto apenas ter sido detectado em duas amostras.

O perfil de ácidos hidroxicinâmicos dos vinhos Cabernet Sauvignon é dominado pelos ácidos trans-cafárico e cafeico que apresentaram as concentrações mais elevadas neste grupo de compostos destacando-se o vinho E50 (Tejo) que apresentou 50 mg/L de ácido trans-cafárico e o vinho A5 (Alentejo) que apresentou 30,1 mg/L de ácido cafeico (Tabela 4.5), valores estes bastante superiores aos referidos na literatura para estes compostos e para esta casta (Bai *et al.*, 2013).

Também relativamente ao ácido trans-p-coumárico se obtiveram para os vinhos Cabernet Sauvignon valores comparáveis aos encontrados por outros autores (Bai *et al.*, 2013), em particular o vinho E18 (Tejo) que apresentou uma concentração de 10,1 mg/L deste composto, aproximando-se do valor máximo referido na literatura (10,8 mg/L).



No caso do resveratrol, as concentrações encontradas nos vinhos Cabernet Sauvignon variaram numa gama de 0 a 1,3 mg/L, valores relativamente baixos quando comparados com a gama referida na literatura (0,44 a 5,25 mg/L; Sun *et al.*, 2003; Bai *et al.*, 2013) bem como com a gama obtida neste trabalho para todos os vinhos analisados (0 a 7 mg/L).

Comparando as concentrações de ácidos hidroxicinâmicos nos vinhos Cabernet Sauvignon com os vinhos das outras castas analisadas verifica-se que se atingiram valores relativamente elevados para alguns vinhos, e alguns compostos nomeadamente, os ácidos trans-cafárico e cis-coutárico no vinho E50 e os ácidos cafeico, trans-p-coumárico e trans-fertárico no vinho A5, apresentaram concentrações acima das medianas para estes compostos.

O vinho E50 apresentou também um somatório de ácidos hidroxicinâmicos superior à mediana deste somatório para a totalidade das amostras (Figura 4.8b).

Quanto às concentrações de flavonóis nos vinhos Cabernet Sauvignon analisados obtiveram-se alguns valores individuais elevados apesar de, tal como observado para os restantes vinhos, a variabilidade entre amostras resultar numa gama ampla de concentrações (Tabela 4.6).

Destaca-se o vinho E50 (Figura 4.8c), que já tinha apresentado concentrações elevadas de ácidos hidroxicinâmicos e que apresenta também valores significativamente superiores de miricetina glucosídeo e do somatório de flavonóis. A concentração de miricetina glucosídeo encontrada (103,1 mg/L), foi bastante superior a qualquer dos outros vinhos analisados, e é também muito superior à gama referida na literatura (Bai *et al.*, 2013).

Também o vinho B11 apresentou um teor elevado de flavonóis totais (83,8 mg/L) e uma concentração de rutina superior à mediana deste composto para todos os vinhos. Os flavonóis totais dos vinhos Cabernet Sauvignon oscilaram entre 20,1 mg/L e 142,6 mg/L, uma gama relativamente elevada quando comparada com outras castas analisadas.

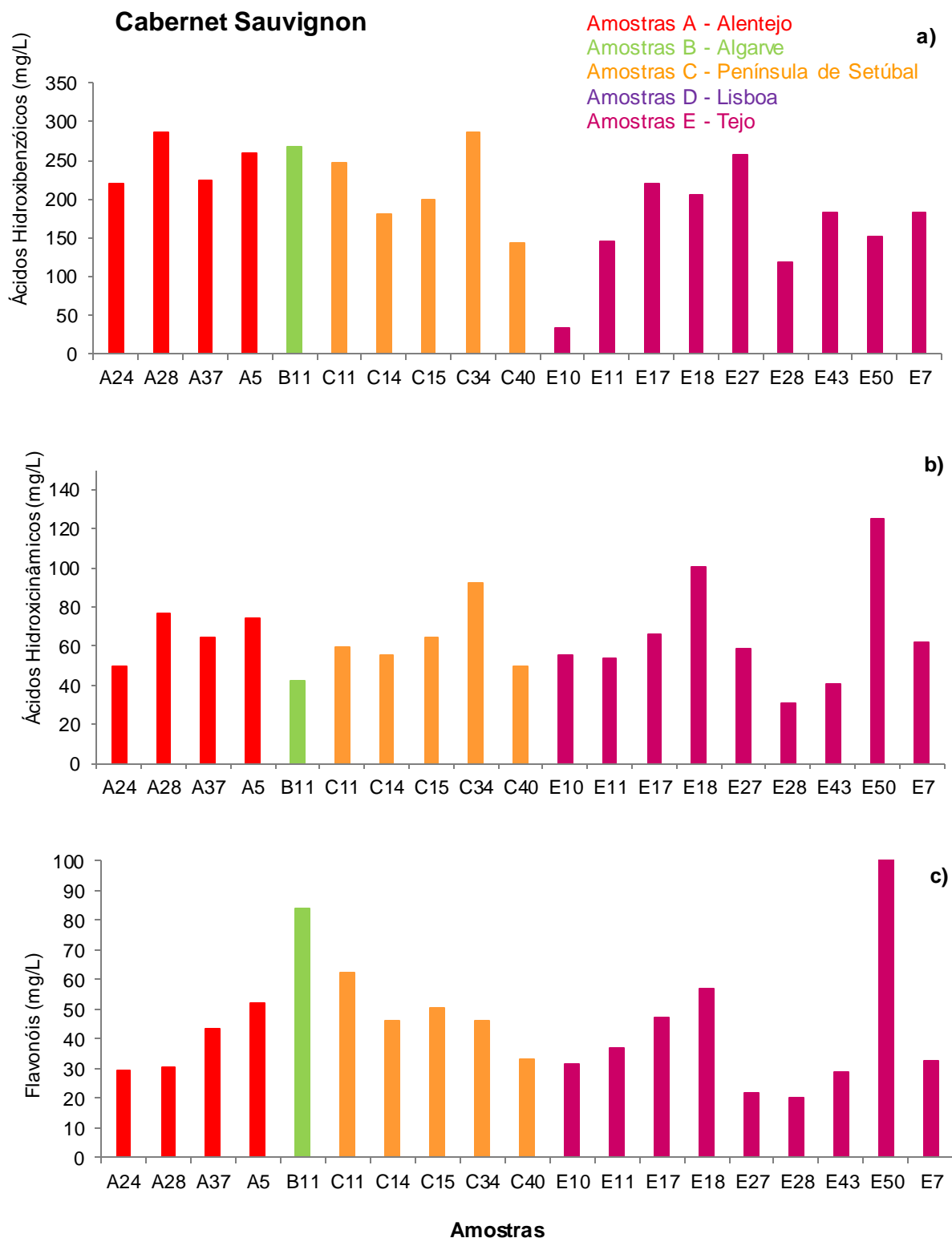


Figura 4.8: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Cabernet Sauvignon: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.1.5 Castelão

O ácido gálico e a procianidina B1 foram componentes dominantes do grupo de compostos determinados a 280 nm, em vinhos da casta Castelão, aliás como se verificou na maior parte dos vinhos analisados (Tabela 4.4).

A casta Castelão apresentou também valores consistentemente altos de epicatequina, atingindo uma concentração de 54,5 mg/L no vinho C31 (Península de Setúbal) e sobretudo apresentando teores superiores a 10 mg/L para a maior parte dos vinhos Castelão ao contrário de outras castas nas quais alguns vinhos apresentaram concentrações elevadas de epicatequina mas muitos outros registaram valores vestigiais deste composto.

Também o hidroxitirosol foi detectado na maior parte dos vinhos desta casta e a sua concentração atingiu o valor de 8,1 mg/L, na amostra C30 (Península de Setúbal), ultrapassando o valor da mediana para este composto.

O ácido siríngico, apesar de ausente nos vinhos Castelão das regiões do Alentejo e Península de Setúbal, apresentou valores elevados na região do Tejo, destacando-se a amostra E15 com o valor de 16,5 mg/L, superior à mediana para este ácido.

A amostra C31 foi também a que apresentou um valor mais elevado do somatório de compostos detectados a 280 nm (189,6 mg/L), superior à mediana para este parâmetro, destacando-se também as amostras C29 e E15 (Figura 4.9a).

As concentrações totais de ácidos hidroxicinâmicos na casta Castelão variaram entre 54,3 mg/L e 107,5 mg/L, valores relativamente elevados quando comparados as concentrações destes ácidos no conjunto dos vinhos estudados que oscilaram entre 10,1 mg/L e 189,7 mg/L (Tabela 4.5).

Neste conjunto de vinhos destacam-se as amostras A38, D9 e E15 que além de apresentarem valores elevados do somatório de ácidos hidroxicinâmicos (Figura 4.9b) foram também as que apresentaram as concentrações mais elevadas de trans-cafárico e cis-coutárico (A38 e D9), e de trans-fertárico e trans-ferúlicos (E15).

A amostra E3 apresentou também valores de alguns compostos específicos (ácidos trans-p-coumárico e resveratrol), superiores às medianas para estes componentes.

Apesar de se terem observado algumas das concentrações elevadas de ácidos hidroxicinâmicos em vinhos Castelão de outras regiões, parece haver nos vinhos da região do Tejo uma tendência para apresentarem concentrações relevantes e sobretudo diferentes de zero para ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos.

Não se encontraram nos vinhos da casta Castelão concentrações muito significativas de flavonóis totais situando-se as suas concentrações numa gama de 24,3 mg/L a 60,2 mg/L, tipicamente abaixo das medianas para este grupo de compostos (Tabela 4.6).

No entanto alguns vinhos em particular apresentaram concentrações relevantes de alguns flavonóis em particular a amostra A38 da região do Alentejo, que apresentou o maior valor do somatório de flavonoides (60,2 mg/L) e foi ainda a amostra onde se verificaram os teores mais elevados de miricetina, quercetina e campferol; no entanto tratando-se da única amostra de vinho Castelão da região do Alentejo não foi possível avaliar se um teor mais elevado de flavonoides é uma característica dos vinhos Castelão desta região. Por outro lado, observaram-se também valores mais elevados e homogêneos de flavonoides nos vinhos Castelão da região da Península de Setúbal o que poderá indicar alguma influência das condições edafoclimáticas nos teores destes compostos em vinhos desta casta (Figura 4.9c).

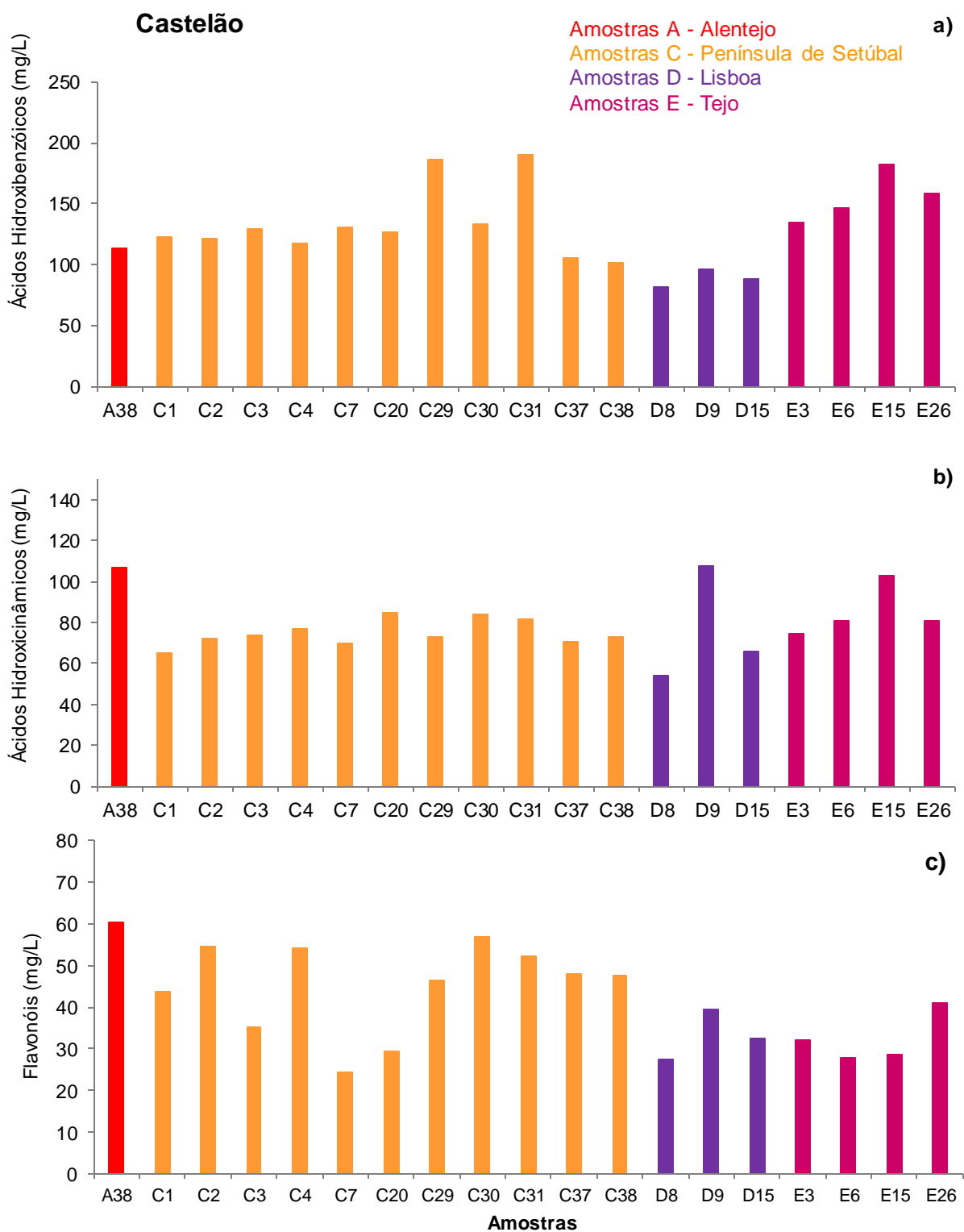


Figura 4.9: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Castelão: a) ácidos hidroxibenzoícos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.1.6 Merlot

Os três vinhos da casta Merlot incluídos neste estudo, foram provenientes das regiões de Península de Setúbal e Tejo, e apresentaram teores relativamente semelhantes dos vários grupos de compostos fenólicos analisados, com a excepção da amostra C13 que teve uma concentração de compostos detectados a 280 nm um pouco superior aos outros dois vinhos, bem como os teores mais elevados de ácido gálico, hidroxitirosol e ácido sirínico, neste grupo de vinhos (Tabela 4.4, Figura 4.10a).

Esta uniformidade pode ser apenas resultante do pequeno número de amostras recolhidas que são insuficientes para reflectir características desta casta ou das regiões de produção dos vinhos. Tal como no caso das castas Alfocheiro e Tinta Miúda, os resultados obtidos traduzem as características do vinho analisado e não se podem efectuar análises mais globais com representatividade.

Os teores de ácido gálico, hidroxitirosol, ácido sirínico, catequina e procianidina B1, encontrados na literatura para vinhos Merlot foram comparáveis ou inferiores aos obtidos neste trabalho (Ertan Anli e Vural, 2009; Suárez *et al.*, 2007; Fortes Gris *et al.*, 2011; Van Leeuw *et al.*, 2014).

As concentrações de ácidos hidroxicinâmicos e resveratrol encontradas nos três vinhos da casta Merlot foram relativamente baixas quando comparadas com os restantes vinhos analisados, sendo sempre inferiores às medianas para cada composto (Tabela 4.5).

A amostra E38 apresentou o valor mais elevado para a concentração de ácidos hidroxicinâmicos totais bem como para a concentração de ácido trans-cafárico mas as outras duas amostras (C13 e C44), não diferiram muito destes valores (Figura 4.10b).

A concentração de ácido trans-cafárico encontrada nas três amostras de vinhos Merlot variou entre 8,7 mg/L e 17,7 mg/L, valores baixos mas comparáveis com os teores reportados por Van Leeuw e colaboradores (Van Leeuw *et al.*, 2014), para vinhos da mesma casta (10,44 a 49,80 mg/L).

As concentrações de resveratrol encontradas por Sun e colaboradores (Sun *et al.*, 2003) em dois vinhos Merlot da Península de Setúbal foram de 3,7 mg/L e 10,2 mg/L, valores bastante superiores aos encontrados neste trabalho e que variaram entre 0 e 1,4 mg/L. Esta diferença pode ser resultado das características específicas dos vinhos analisados uma vez que se trataram de amostragens reduzidas. Por outro lado, tanto para o resveratrol como para outros compostos fenólicos individuais, observaram-se variações desta ordem e por vezes superiores em vinhos da mesma casta e até da mesma região.

Os vinhos da casta Merlot apresentaram concentrações de flavonóis comparáveis com a literatura, nomeadamente valores de miricetina, quercetina e campferol dentro das gamas descritas por Van Van

Leeuw e colaboradores, e valores de rotina superiores aos apresentados por estes autores (Van Leeuw *et al.*, 2014).

Comparando com as concentrações de flavonóis medidas no conjunto dos vinhos analisados verificou-se que os valores obtidos para a casta Merlot foram tipicamente inferiores às medianas para estes compostos (Tabela 4.6).

Apesar de muito semelhantes as amostras C44 e E38 apresentaram teores de flavonóis totais ligeiramente superiores à amostra C13 (Figura 4.10c).

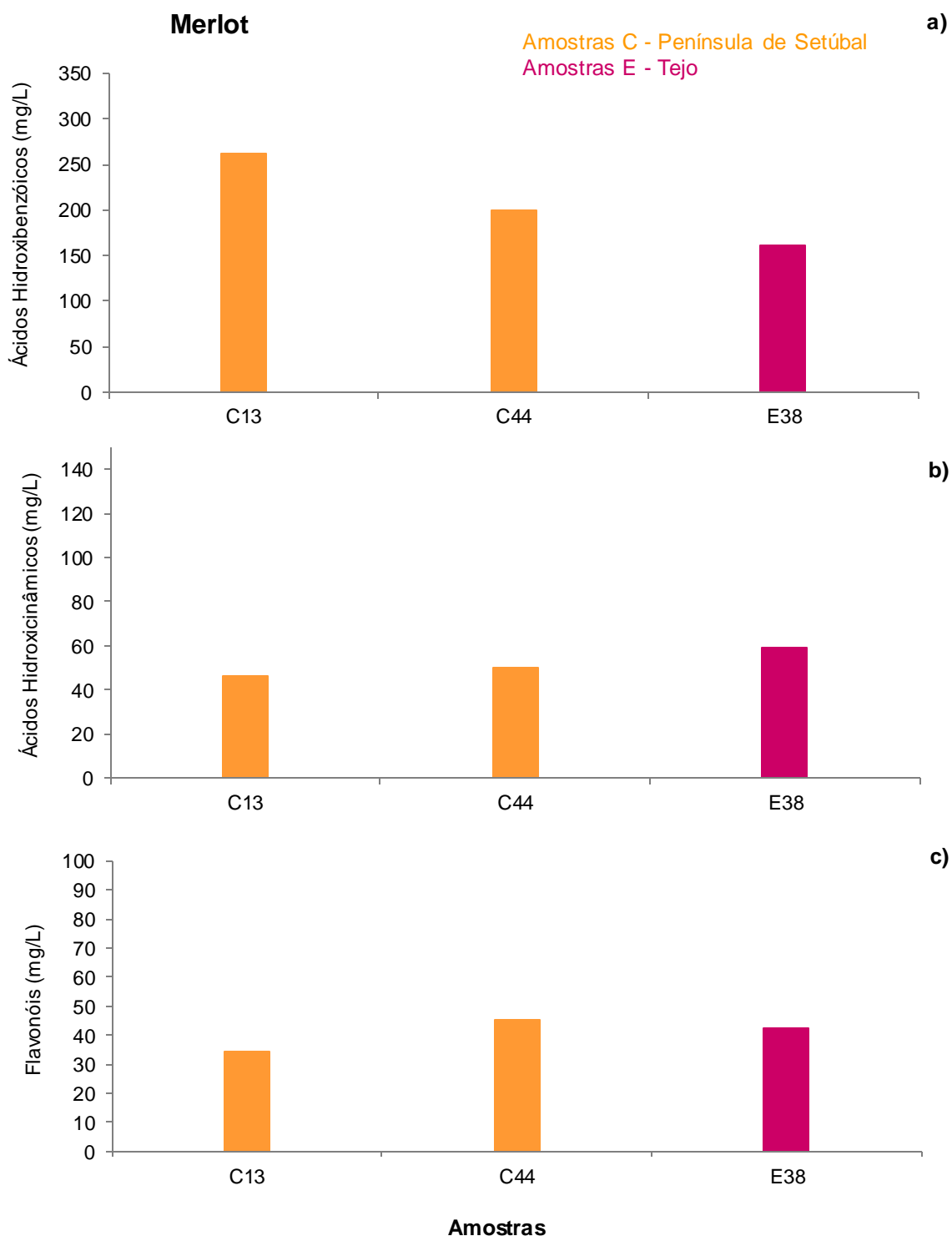


Figura 4.10: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Merlot: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.



#### 4.6.1.7 Petit Verdot

As vinhos da casta Petit Verdot apresentaram concentrações elevadas de ácidos hidroxibenzóicos e outros compostos detectados a 280 nm, variando os respectivos somatórios entre 156,2 mg/L (C33) e 336,3 mg/L (A29), (Tabela 4.4).

Os compostos com maior contribuição para este somatório foram os ácidos quínico (18,9 mg/L, A29), gálico (123,6 mg/L, A29), siríngico (24,3 mg/L, A31), a catequina (84,0 mg/L, B5) e a procianidina B1 (133,6 mg/L, A29); estes componentes fenólicos apresentaram nestes vinhos (Figura 4.11a), as concentrações referidas atrás, próximas das suas concentrações máximas mas estiveram presentes nos restantes vinhos da casta Petit Verdot em teores igualmente relevantes, em geral superiores às medianas para cada componente.

O galato de etilo e a epicatequina apresentaram concentrações elevadas no vinho A36 mas não foram detectados em vários vinhos desta casta. O hidroxitirosol não foi detectado em nenhum vinho Petit Verdot.

No caso dos ácidos hidroxicinâmicos e resveratrol não se observaram teores tão elevados nos vinhos desta casta e sobretudo observou-se uma maior variabilidade entre amostras (Tabela 4.5). No entanto alguns vinhos apresentaram concentrações relevantes de componentes deste grupo, em particular a amostra B1 (Algarve) que teve concentrações de trans-caftárico (63,3 mg/L) e cis-coutárico (29,9 mg/L) acima da mediana para estes compostos bem como o somatório de concentrações mais elevado deste grupo (136,5 mg/L).

Também a amostra C45 apresentou concentrações relevantes dos ácidos cafeico (43,6 mg/L) e trans-p-coumárico (16,2 mg/L), aproximando-se dos valores máximos para estes compostos.

Globalmente as amostras B1, B5 e A36 apresentaram as concentrações totais mais elevadas para os compostos deste grupo, confirmando esta tendência nos vinhos da região Sul (Figura 4.11b).

Os vinhos Petit Verdot apresentaram concentrações consistentes de flavonóis excepto o campferol e a laricitrina que não foram detectados na maior parte destes vinhos (Tabela 4.6).

Os restantes flavonóis apresentaram concentrações não vestigiais nos vinhos desta casta e destacou-se o vinho B5 (Figura 4.11c) que teve concentrações de rutina e laricitrina glucosídeo próximas dos valores máximos para estes compostos, apresentando também um teor total de flavonóis superior à mediana para todos os vinhos.

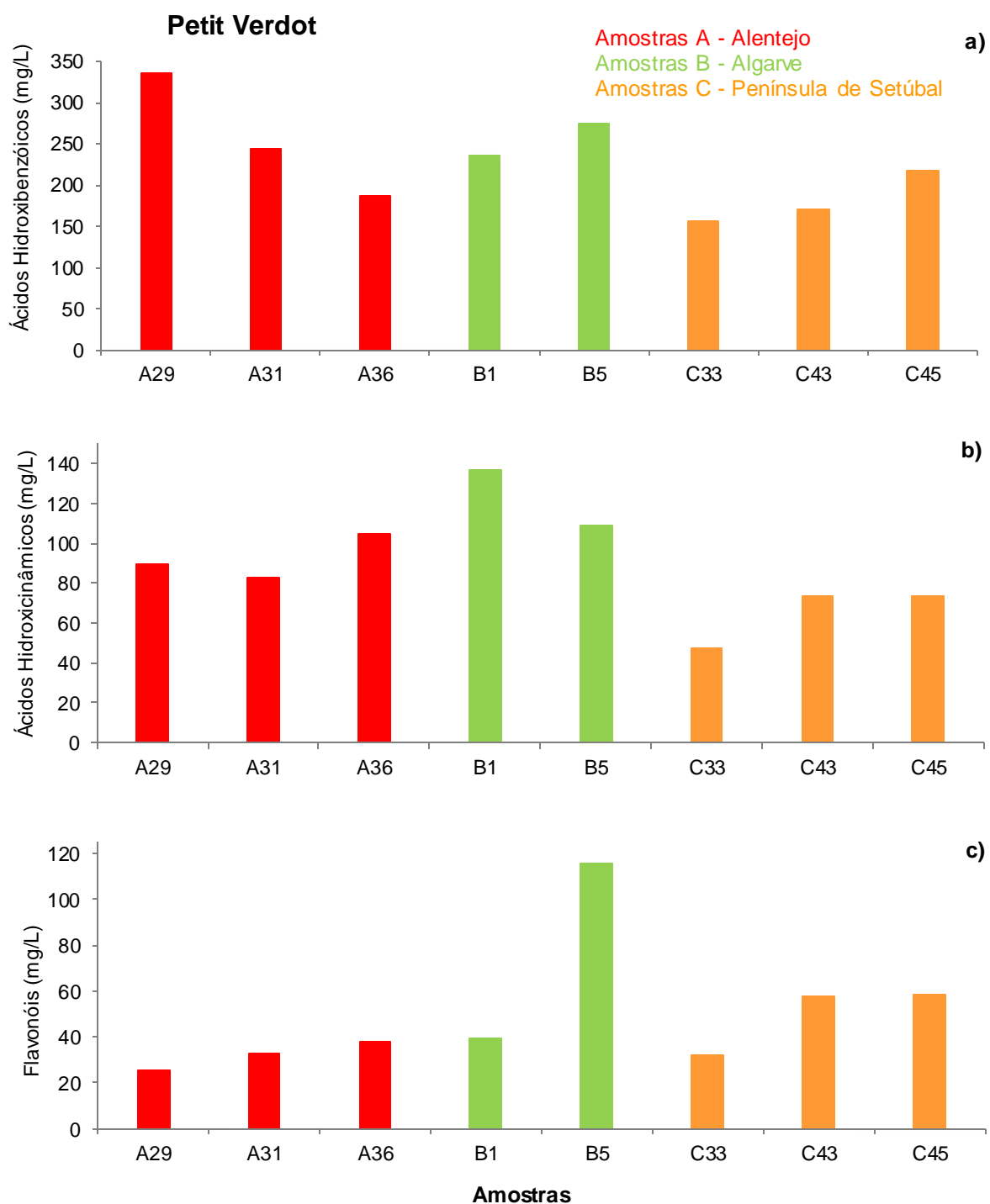


Figura 4.11: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Petit Verdot: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.1.8 Syrah

Os vinhos da casta Syrah apresentaram teores relativamente elevados de ácidos hidroxibenzóicos e outros fenólicos detectados ao mesmo comprimento de onda, variando o respectivo somatório entre 62,5 mg/L (C39) e 267,2 mg/L para a amostra H1 (Tabela 4.4); valores elevados deste somatório foram também registados para as amostras A1, A4 e A41 da região do Alentejo (Figura 4.12a).

A amostra C50 (Península de Setúbal) apresentou os valores mais elevados de ácido gálico (79,6 mg/L) e galato de etilo (18,6 mg/L), ambos acima das respectivas medianas e dos valores máximos referidos na literatura para estes dois compostos em vinhos desta casta, respectivamente 69,64 mg/L e 8,86 mg/L (Sanz *et al.*, 2012; Fernandez de Simón *et al.*, 2014).

A amostra A10 apresentou teores de ácido siríngico (15,2 mg/L) acima da respectiva mediana e superiores ao valor máximo referido na literatura para esta casta (Sanz *et al.*, 2012; Fernandez de Simón *et al.*, 2014).

A procianidina B1 também foi detectada em concentrações relevantes nesta casta, em particular na amostra H1 (70,2 mg/L), valor superior à mediana para os restantes vinhos e próximo do máximo referido por outros autores para vinhos Syrah (Van Leeuw *et al.*, 2014).

A catequina não foi detectada nos vinhos Syrah analisados apesar de a sua presença ser referida em trabalhos publicados sobre esta casta (Fortes Gris *et al.*, 2011; Sanz *et al.*, 2012; Fernandez de Simón *et al.*, 2014; Van Leeuw *et al.*, 2014).

A epicatequina foi detectada na maior parte dos vinhos Syrah, numa concentração média de 17,8 mg/L, inserida na gama referida na literatura (Fortes Gris *et al.*, 2011; Sanz *et al.*, 2012; Fernandez de Simón *et al.*, 2014; Van Leeuw *et al.*, 2014), para este composto em vinhos desta casta (3,14 a 39,39 mg/L), mas nas amostras A4 e H1 apresentou concentrações superiores a 100 mg/L.

Estas diferenças acentuadas nas concentrações de compostos fenólicos individuais, em vinhos da mesma casta e da mesma região evidenciam como características do microclima e parâmetros do processo de vinificação podem influenciar de forma decisiva a produção destes compostos na uva e/ou a sua transferência para o vinho.

Os vinhos Syrah não apresentaram concentrações muito elevadas de ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos não tendo sido detectados os ácidos cis-cafárico, trans-coutárico e trans-ferúlico nem o resveratrol (Tabela 4.5).

No entanto algumas amostras apresentaram concentrações relevantes de ácidos hidroxicinâmicos individuais, nomeadamente, os vinhos E51, C39, C51 e E8 que tiveram concentrações acima da mediana para os ácidos cis-coutárico (22,5 mg/L), trans-cafeico (24,5 mg/L), trans-ferúlico (6,9 mg/L)

e trans-p-coumárico (13,1 mg/L). Estas concentrações são comparáveis ou superiores às referidas na literatura (Sanz *et al.*, 2012; Fernandez de Simón *et al.*, 2014), para vinhos Syrah, excepto no caso do ácido trans-p-coumárico para ao qual é atribuída uma concentração máxima de 46,68 mg/L (Fernandez de Simón *et al.*, 2014).

De notar que para os ácidos trans-coutárico e trans-fertárico, não detectados nos vinhos Syrah analisados neste trabalho, são atribuídas na literatura gamas de concentração baixas com valores máximos inferiores a 5 mg/L, pelo que esta poderá ser uma característica da casta.

Em termos de somatório de ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos destacam-se as amostras A41, D1, D23, E51 e H1 (Figura 4.12b), pelo que não parece existir uma influência clara da região de produção nos teores destes compostos na casta Syrah.

Os vinhos Syrah apresentaram concentrações elevadas de flavonóis totais (Tabela 4.6), situadas numa gama de 13,7 mg/L a 124,9 mg/L, sendo este último valor obtido para a amostra E51 (Região Tejo). Este vinho foi também o que se destacou pelas concentrações mais elevadas de rutina (60,1 mg/L) e laricitrina glucosídeo (21,6 mg/L), aproximando-se dos valores máximos registados para estes compostos.

A amostra A41 destacou-se pelos valores elevados de miricetina (19,5 mg/L) e laricitrina (3,3 mg/L), respectivamente próximo e coincidente com os valores máximos registados para estes compostos. Também a quercetina foi detectada em concentrações próximas das máximas num vinho desta casta, em particular a amostra A36 (12,8 mg/L).

As concentrações de flavonóis individuais encontradas neste trabalho para vinhos Syrah foram comparáveis ou superiores às gamas referidas na literatura para todos os compostos considerados neste grupo (Sanz *et al.*, 2012; Fernandez de Simón *et al.*, 2014; Van Leeuw *et al.*, 2014).

As concentrações de compostos fenólicos encontradas em alguns dos vinhos analisados neste trabalho foram frequentemente mais elevadas do que os valores obtidos por outros autores para vinhos da mesma casta; esta característica pode ser influenciada pela região de produção uma vez que em regiões mais a Norte, a temperatura ambiente e a irradiação solar são geralmente mais baixas e estes parâmetros podem influenciar o teor de fenólicos das uvas (Song *et al.*, 2015).

Em termos de flavonóis totais destacaram-se as amostras B10, C39, E36, E51 e H1 e observou-se uma maior homogeneidade de concentrações nas regiões do Alentejo e Península de Setúbal. Já a região do Tejo, apesar de ser a região de produção de duas das amostras deste grupo mais ricas em flavonóis (E36 e E51), apresentou uma maior variabilidade quanto a este parâmetro evidenciando uma vez mais a importância das condições microclimáticas e de solo bem como os parâmetros do processo de produção (Figura 4.12c).

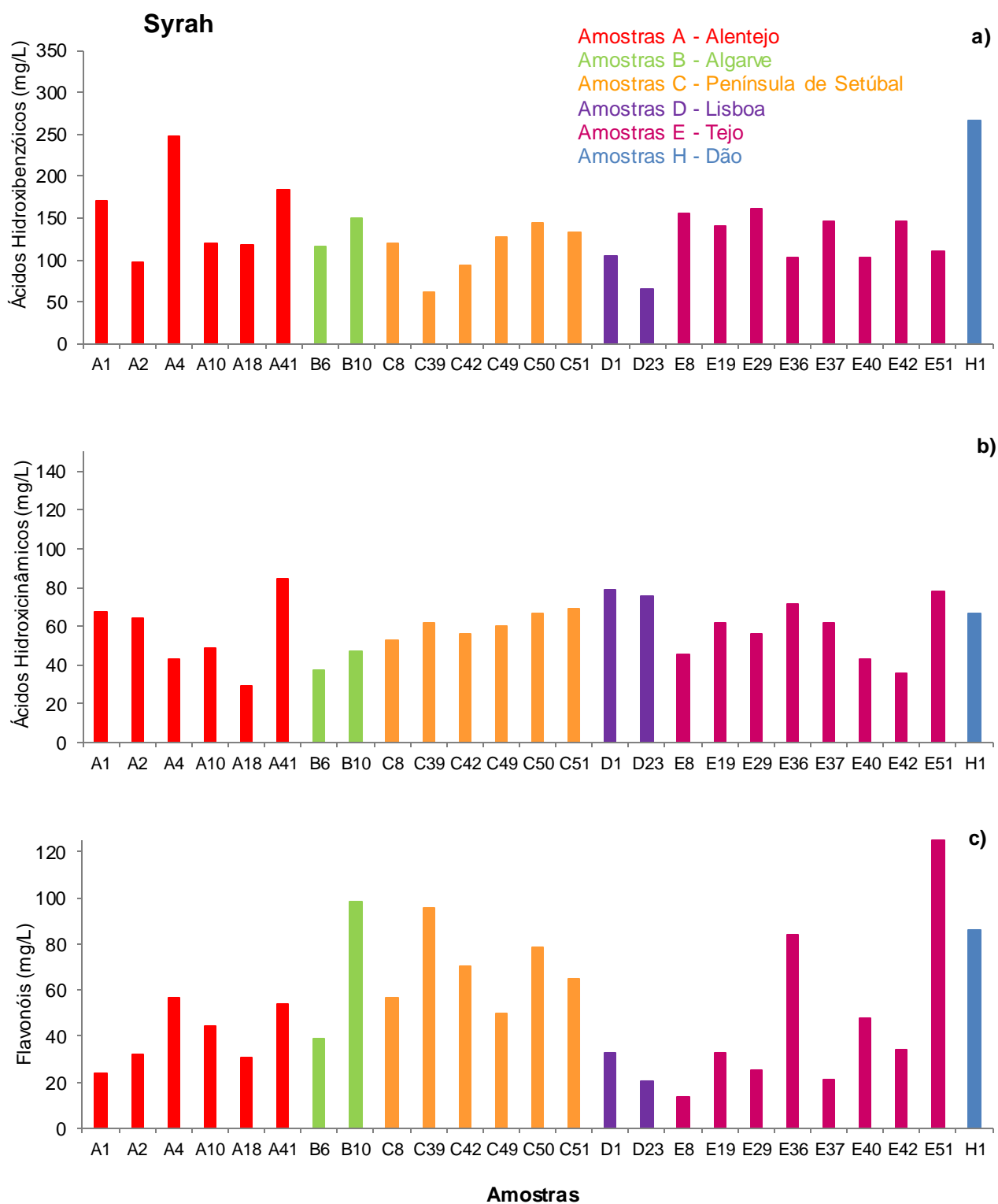


Figura 4.12: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Syrah: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.1.9 Tinta Miúda

Da casta Tinta Miúda, uma casta tradicional portuguesa com uma expressão reduzida actualmente, só foi possível obter uma amostra de vinho. Assim, os resultados obtidos referem-se particularmente a esta amostra e poderão não reflectir as características típicas da generalidade dos vinhos desta casta.

O vinho Tinta Miúda analisado mostrou ter concentrações relativamente baixas dos três grupos de compostos fenólicos analisados, apresentando somatórios dos compostos detectados a 280 nm, 320 nm e 360 nm claramente inferiores às medianas destes somatórios no conjunto dos vinhos incluídos neste trabalho.

O ácido gálico e a catequina foram os componentes com maior concentração no grupo dos compostos determinados a 280 nm que atingiu uma concentração total de 125,1 mg/L.

O ácido trans-cafatarico foi o componente dominante do perfil de compostos detectados a 320 nm, cujo somatório foi de 79,9 mg/L.

Sun e colaboradores (Sun *et al.*, 2003) encontraram valores bastante elevados de resveratrol (7,5 a 24,9 mg/L) para dois vinhos da casta Tinta Miúda, provenientes da região de Setúbal, numa gama superior à encontrada na literatura (Goldberg *et al.*, 1996; Paulo *et al.*, 2011; Tauchen *et al.*, 2015) para outros vinhos.

No vinho Tinta Miúda analisado neste trabalho a concentração de resveratrol foi de 2 mg/L, um valor mais baixo mas enquadrado na gama tipicamente referida para vinhos tintos (Goldberg *et al.*, 1996; Paulo *et al.*, 2011; Tauchen *et al.*, 2015).

Os flavonóis totais do vinho Tinta Miúda analisado atingiram uma concentração 45,0 mg/L, abaixo da mediana para os restantes vinhos. Estes valores relativamente reduzidos de compostos fenólicos determinados por HPLC são coerentes com o valor de compostos fenólicos totais determinados pela reacção de Folin-Ciocalteu, que foi de 2385 EAG, mg/L, valor inferior às médias deste parâmetro para todas as outras castas.

Por outro lado, este vinho Tinta Miúda apresentou, na avaliação cromática, o valor mais elevado da % de Vermelho, o que indica que deverá ser rico em antocianinas e compostos análogos, que poderão ser os responsáveis pelas fortes actividades antirradicalar e redutora avaliadas pelos testes de DPPH e FRAP e que foram superiores às médias para a maior parte das castas avaliadas.

#### 4.6.1.10 Touriga Nacional

A casta Touriga Nacional foi a casta mais extensamente representada na amostragem, pois a sua utilização frequente pelos produtores permitiu obter 52 amostras de vinhos tintos desta casta. Estes vinhos apresentaram teores relativamente elevados de ácidos hidroxicinâmicos e outros compostos detectados a 280 nm, na gama de 68,6 a 305,9 mg/L, ultrapassando muitas amostras a mediana destes somatórios para todos os vinhos estudados e sendo o valor máximo obtido para a amostra C19 (Tabela 4.4).

Os compostos com maior relevância neste grupo foram o ácido gálico, a catequina e a procianidina B1 que atingiram concentrações acima da mediana para estes compostos e apresentaram valores máximos para as amostras C10, C28 e C18, da Península de Setúbal.

Os ácidos quínico e sirínico apresentaram valores máximos para as amostras H3 e E12, sendo neste último caso um valor próximo do máximo registado para este composto.

Apesar dos valores elevados obtidos neste grupo de compostos, o hidroxitirosol e a epicatequina não foram detectados em nenhum vinho desta casta o que poderá constituir uma sua característica específica.

Algumas amostras de diferentes regiões apresentaram valores particularmente elevados do somatório de compostos detectados a 280 nm, nomeadamente os vinhos C10, C19, A8, E24 e H11, com concentrações totais superiores a 240 mg/L (Figura 4.13a).

Os vinhos Touriga Nacional da península de Setúbal encontram-se mais frequentemente incluídas no grupo dos vinhos com concentrações máximas de ácidos hidroxibenzóicos totais ou individuais, do que vinhos Touriga Nacional de outras regiões e observou-se uma maior consistência de concentrações nos vinhos desta região o que poderá resultar da influenciadas suas características edafo-climáticas específicas.

Os vinhos Touriga Nacional apresentaram concentrações bastante elevadas de ácidos hidroxicinâmicos e estibenos (Tabela 4.5) aproximando-se dos valores máximos registados para diversos compostos deste grupo em particular os ácidos trans-cafárico (B2, 79,5 mg/L), cis-cafárico (D11, 24,2 mg/L), cis-coutárico (C10, 34,3 mg/L) e trans-ferúlico (E14, 22,4 mg/L) e o resveratrol (A7, 6,8 mg/L).

As concentrações dos ácidos trans-coutárico (H7, 39,7 mg/L), trans-fertárico (A6, 9,2 mg/L) e trans-p-coumárico (H27, 15,4 mg/L) foram também elevadas, com valores máximos que ultrapassaram as medianas para estes compostos.

O somatório dos ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos foi particularmente elevado para as amostras H26, B2 e D11 (Figura 4.13b), sendo o valor mais alto (183,0 mg/L), registado para a amostra H26, próximo do máximo registado para todos os vinhos estudados (189,7 mg/L).

Para além de apresentar concentrações máximas elevadas para compostos deste grupo, os vinhos Touriga Nacional revelaram alguma consistência nos teores de ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos entre os vários vinhos das diferentes regiões, com pelo menos duas amostras de cada região a ultrapassar uma concentração total de 120 mg/L. No caso da região do Dão, 10 vinhos Touriga Nacional apresentaram concentrações totais de compostos deste grupo superiores a 120 mg/L, o que poderá indiciar a influência das características específicas desta região nas concentrações destes metabolitos.

No que diz respeito à presença de flavonóis os vinhos Touriga Nacional (Tabela 4.6) caracterizaram-se por apresentar teores moderados (valor médio de 33,1 mg/L) apesar de para alguns dos vinhos estudados se terem registado concentrações totais de flavonóis particularmente elevadas (E49, 109,7 mg/L; B2, 91,9 mg/L), ou particularmente baixas, na gama de 0,8 a 11,3 mg/L (E48, H3, H27, C28, D2), (Figura 4.13c).

Alguns dos vinhos Touriga Nacional apresentaram concentrações de flavonóis individuais superiores à mediana destes compostos para todos os vinhos analisados, em particular o E49 (rutina, 48,0 mg/L e laricitrina glucosídeo, 14,5 mg/L), o B3 (quercetina, 8,1 mg/L e laricitrina, 1,9 mg/L), o H26 (miricetina, 13,5 mg/L) e o A6 (campferol, 1,7 mg/L).

As concentrações de flavonóis individuais apresentaram alguma variabilidade entre amostras individuais e regiões, de forma mais evidente do que no caso dos ácidos hidroxicinâmicos ou os ácidos hidroxibenzóicos. Esta observação pode indiciar que a presença dos flavonóis poderá ser mais afectada pelos parâmetros do processo de vinificação na medida em que interfiram com as interacções específicas dos flavonóis com a matriz.



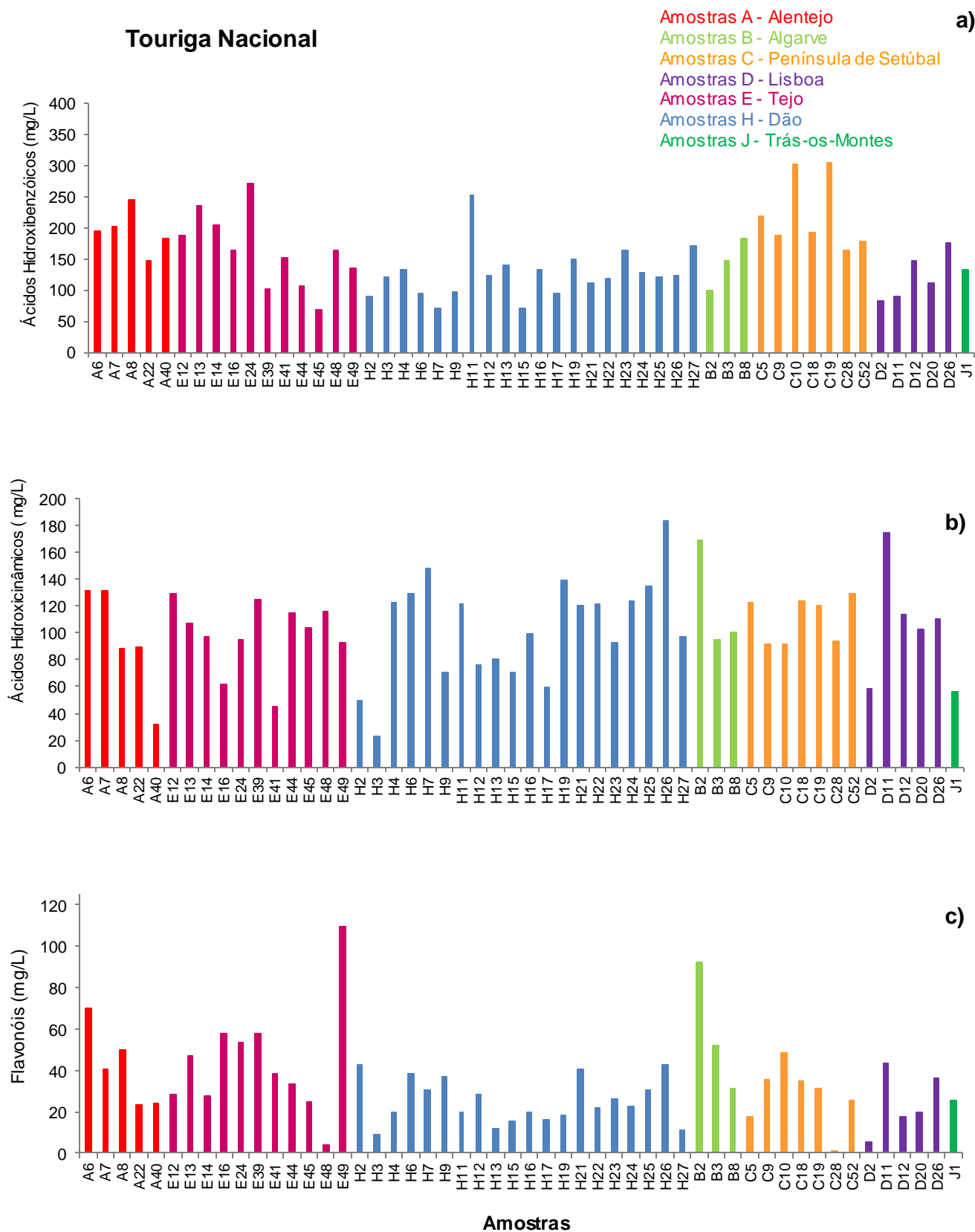


Figura 4.13: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Touriga Nacional: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.1.11 Trincadeira

Os 10 vinhos da casta Trincadeira foram provenientes das regiões Centro e Sul do país (Alentejo, Península de Setúbal e Tejo) e revelaram-se moderadamente ricos em ácidos hidroxibenzóicos mas relativamente pobres em ácidos hidroxicinâmicos e flavonóis.

Os ácidos hidroxibenzóicos e outros compostos determinados a 280 nm apresentaram concentrações totais na gama de 72,8 a 241,6 mg/L, valores superiores à mediana registada para este parâmetro, tendo sido o valor máximo obtido para a amostra A25 (Tabela 4.4).

A amostra A14 também se destacou quanto à concentração de ácidos hidroxibenzóicos totais, tendo registo o valor máximo de ácido gálico (80,1 mg/L), superior à mediana para este composto. As restantes amostras da região do Alentejo apresentam também concentrações relevantes de ácidos hidroxibenzóicos e outros compostos deste grupo, o que indica que esta característica da casta parece ser reforçada nesta região (Figura 4.14a).

Um dos vinhos Trincadeira da região da Península de Setúbal (C48) apresentou teores elevado de galato de etilo, aproximando-se dos valores máximos para este composto fenólico.

Quanto aos ácidos hidroxicinâmicos e estibenos, a gama de concentrações totais registada para os vinhos Trincadeira foi de 27 a 93 mg/L (Tabela 4.5), valores inferiores à mediana para este grupo de compostos e destacando-se apenas o vinho A25 que apresentou a concentração máxima (Figura 4.14b).

As concentrações de flavonóis totais em vinhos Trincadeira variaram entre 20,8 a 54,7 mg/L (Tabela 4.6), valores baixos por comparação com os restantes vinhos analisados (0,1 a 146,2 mg/L), sendo os vinhos C48 e A30 os que apresentaram teores mais elevados para o conjunto de compostos deste grupo (Figura 4.14c). Estes resultados são consistentes com as propriedades antioxidantes bem como o teor de compostos fenólicos totais dos vinhos Trincadeira, que apresentaram valores moderados a baixos, o que evidencia a relevância dos ácidos hidroxicinâmicos, estilbenos e flavonóis para estas propriedades.

Os vinhos Trincadeira apresentaram um valor médio de 47% de Vermelho numa gama de 41% a 54% o que indica tratarem-se de vinhos com concentrações também moderadas de antocianinas ou outros compostos que contribuem para a cor vermelha, o que não deverá contribuir para a existência de propriedades antirradicais e redutoras muito relevantes nestes vinhos.

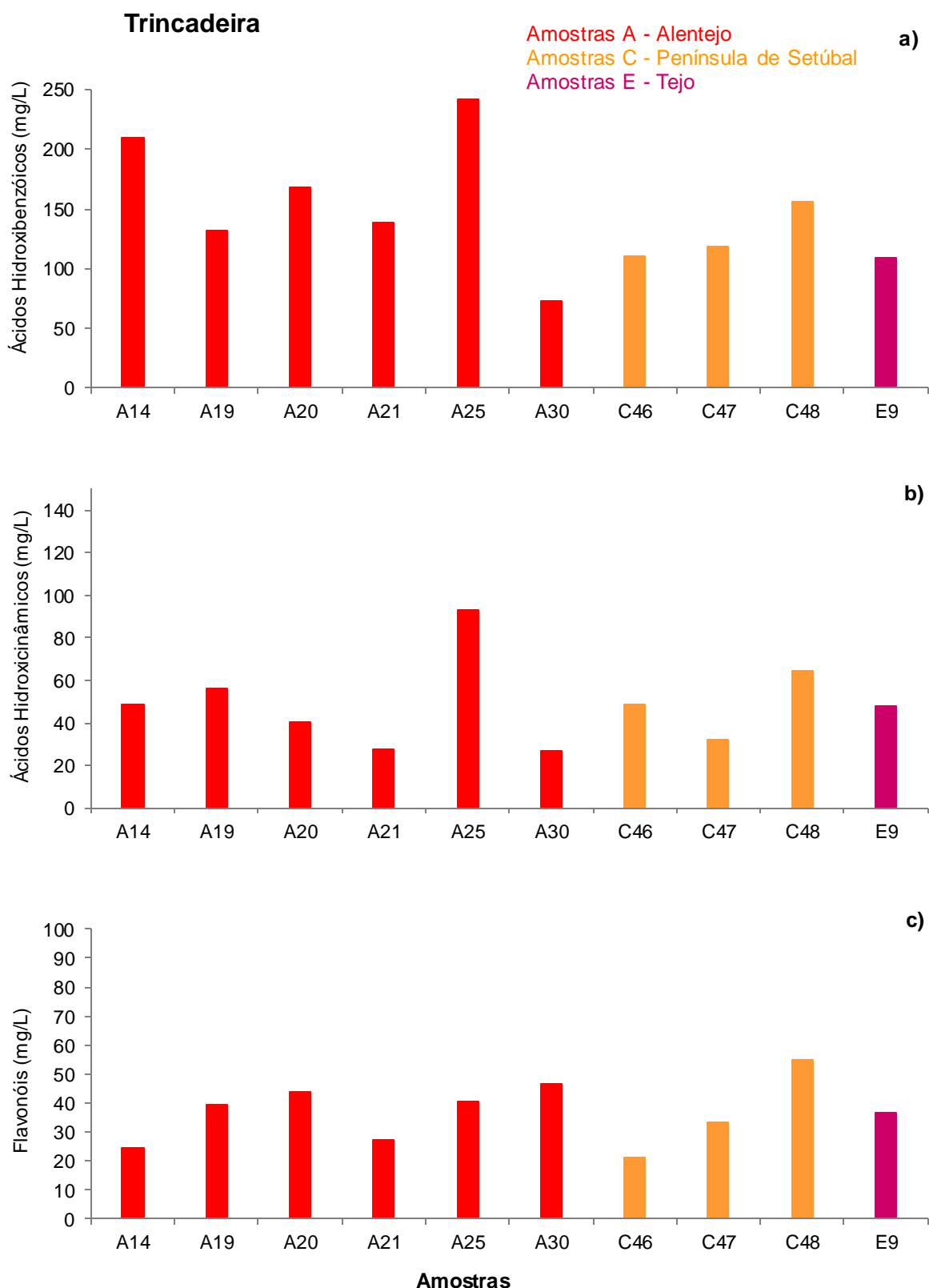


Figura 4.14: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Trincadeira: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.1.12 Vinhão

Os vinhos da casta Vinhão, todos originários da região dos Verdes, apresentaram concentrações relevantes de ácidos hidroxibenzoicos e outros compostos detectados a 280 nm, numa gama de 72,7 a 238,2 mg/L, atingindo para várias amostras (F11, F15 e F16) valores superiores a 180 mg/L (Tabela 4.4, Figura 4.15a).

Alguns vinhos da casta Vinhão apresentaram concentrações elevadas de compostos fenólicos individuais desta família, em particular o ácido síngico (F8, 16,7 mg/L) e o galato de etilo (F11, 16,5 mg/L), que atingiram, para estas amostras, valores superiores às respectivas medianas.

De realçar as concentrações relativamente elevadas de hidroxitirosol que se registaram para diversos vinhos desta casta, ultrapassando a mediana da concentração deste composto no caso de 7 amostras e atingindo um valor próximo do máximo (13,7 mg/L) no caso da amostra F17 (12,7 mg/L).

O hidroxitirosol é um composto fenólico que também existe noutras matrizes alimentares como o azeite e que tem despertado muito interesse pelas suas propriedades biológicas nomeadamente pela sua forte actividade antiradicalar.

A presença de hidroxitirosol nos vinhos da casta Vinhão, em concentrações relevantes, pode constituir um factor de valorização do potencial nutracêutico deste vinho e poderá explicar, em parte, os valores relativamente elevados de actividade antiradicalar e redutora que se encontraram para os vinhos desta casta, apesar de não se terem detectado teores elevados quer de ácidos hidroxicinâmicos quer de flavonóis.

A concentração total de ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos variou entre 10,4 e 101,5 mg/L não se observando valores particularmente elevados de compostos individuais deste grupo para nenhuma das amostras estudadas (Tabela 4.5). Destacam-se quanto ao somatório dos diferentes ácidos hidroxicinâmicos, a amostra F16 que apresentou um valor de 101,5 mg/L, substancialmente superior aos obtidos para as restantes amostras e pelo contrário a amostra F9 com um valor de 10,4 mg/L bastante inferior às concentrações registadas para os outros vinhos desta casta (Figura 4.15b). Não se detectou resveratrol em nenhuma das amostras da casta Vinhão.

O teor de flavonóis totais dos vinhos desta casta oscilou entre 14,9 mg/L e 53,3 mg/L, valores moderados quando comparados com a gama total para os vinhos estudados neste trabalho e que foi de 0,1 a 146,2 mg/L (Tabela 4.6, Figura 4.15c).

Em termos individuais destacam-se os vinhos F13 e F14 com teores de flavonóis totais superiores a 50 mg/L e o vinho F10 que apresentou uma concentração de miricetina de 19,2 mg/L próxima do máximo para este compostos (19,9 mg/L).

Como referido atrás, a actividade antioxidante apresentada pelos vinhos da casta Vinhão foi elevada apesar dos teores moderados a baixos dos compostos fenólicos estudados, o que pode resultar do contributo de alguns compostos individuais com actividade específica muito elevada, bem como do contributo de antocianinas e outros compostos que contribuem para a % de Vermelho uma vez que este parâmetro foi bastante elevado nas amostras de Vinhão, sendo apenas ultrapassado pelos vinhos da casta Tinta Miúda.

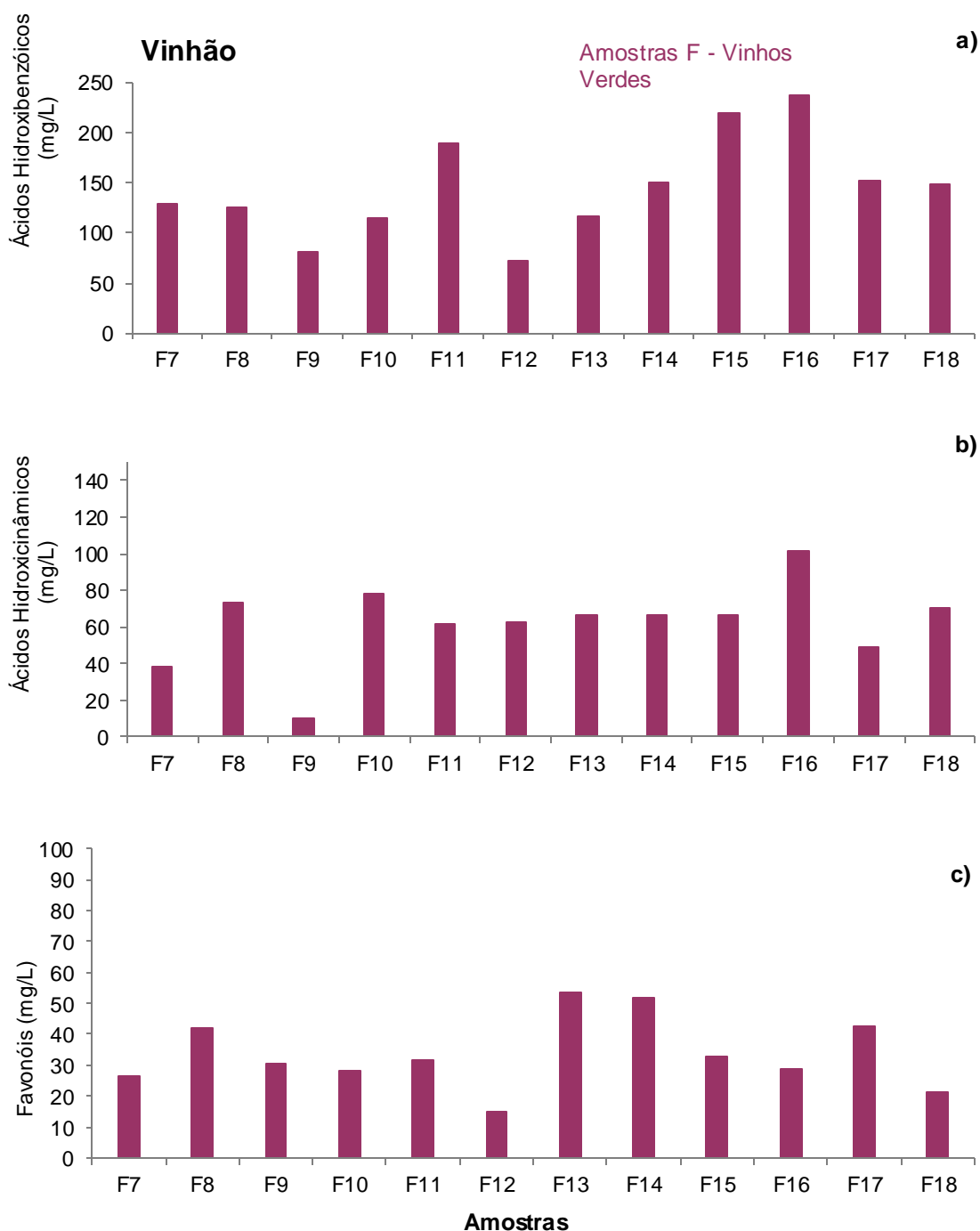


Figura 4.15: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Vinhão: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinnâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.2 Comparação das concentrações de compostos fenólicos em vinhos rosés

As concentrações de compostos fenólicos e outros compostos extraídos das películas e grainhas das uvas são geralmente mais baixas nos vinhos rosés do que nos vinhos tintos, dadas as diferenças acentuadas nos tempos de contacto entre o mosto e as massas, dos dois processos de vinificação.

Neste trabalho procurou-se incluir na amostragem alguns vinhos rosés monovarietais pois pretendeu-se comparar o perfil fenólico de vinhos tintos e rosés das mesmas castas e avaliar de que forma os parâmetros regionais e de processo poderiam afectar as respectivas concentrações. No entanto, a limitação de utilizar apenas vinhos monovarietais restringiu a amostragem dos vinhos rosés uma vez que este tipo de vinhos, que já têm uma expressão minoritária quando comparados com brancos e tintos, são predominantemente produzidos utilizando misturas de diferentes castas.

Ainda assim foi possível obter oito vinhos rosés monovarietais das castas Aragonez/Tinta Roriz (n=1), Castelão (n=3) e Touriga Nacional (n=4), cujo perfil fenólico será discutido a seguir.

A Tabela 4.7 apresenta as gamas com os valores médios dos compostos detectados a 280 nm, 320 nm e 360nm, em todos os vinhos rosés analisados.

Verifica-se que, relativamente aos compostos detectados a 280 nm, o ácido gálico é o composto com maior concentração, seguido da procianidina B1. Este ácido é também o único composto que é sempre detectado no conjunto dos vinhos rosés.

Nos componentes detectados ao comprimento de onda de 320 nm, o ácido trans-caftárico, é o composto com maior média de concentração determinada, 60,8 mg/L, seguido do ácido cis-coutárico, mas este apresenta uma concentração média, muito mais baixa, 15,9 mg/L. Estes dois ácidos são os únicos compostos desta classe, que foram sempre detectados nos vinhos rosés desta amostragem.

As concentrações dos flavonóis, são muito inferiores a qualquer das outras classes de compostos, como seria de esperar, devido ao processo de vinificação deste tipo de vinhos. O campferol e a laricitrina, são os dois flavonóis que não foram detectados nos vinhos rosés. Todavia, os outros flavonóis, atingiram concentrações muito baixas, comparando com os vinhos tintos.

Tabela 4.7: Gamas de concentrações médias totais em (mg/L) de compostos fenólicos, quantificados a 280nm, 230nm, 360nm, nos vinhos rosés analisados.

<b>Compostos</b>	<b>Médias totais (mg/L)</b>
<b>280 nm</b>	
Ácido quínico	0,0-6,2
Ácido gálico	0,0-10,7
Hidroxitirosol	0,0-6,4
Ácido síringico	0,0-4,0
Catequina	0,0-0,0
Procianidina B1	0,0-9,5
Etilgallato	0,0-1,4
Epicatequina	0,0-2,7
Somatórios	1,4-69,0
<b>320 nm</b>	
Ácido trans-caftárico	1,4-60,8
Ácido cis-caftárico	0,0-1,2
Ácido trans-coutárico	0,8-6,1
Ácido cis-coutárico	1,0-15,9
Ácido trans-cafeico	0,0-10,2
Ácido trans-fertárico	0,4-3,1
Ácido trans-p-coumárico	0,6-3,1
Ácido trans-ferúlico	0,0-1,1
Resveratrol	0,0-0,7
Somatórios	17,5-109,3
<b>360 nm</b>	
Miricetina glucosídeo	0,0-3,8
Rutina	0,0-8,10
Laricitrina glucosídeo	0,0-2,5
Miricetina	0,0-2,4
Quercetina	0,0-1,8
Campferol	0,0-0,0
Laricitrina	0,0-0,0
Somatórios	0,0-17,0

As concentrações de compostos fenólicos detectados selectivamente a 280 nm, 320 nm e 360 nm, em vinhos rosés, são apresentadas nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10.

Os compostos fenólicos maioritários, de entre os detectados a 280 nm, em vinhos rosés, foram os ácidos quínico (0 a 6,9 mg/L), gálico (0 a 10,7 mg/L) e síringico (0 a 4 mg/L) bem como a procianidina B1 (0 a 9,5 mg/L), apesar de não terem sido detectados em todos os vinhos rosés analisados estiveram

presentes na maior parte das amostras, contribuindo de forma relevante para o somatório de compostos detectados a este comprimento de onda (Tabela 4.8).

Alguns componentes estão presentes em algumas amostras em concentrações da mesma ordem mas ausentes das restantes. É o caso do galato de etilo e da epicatequina na amostra E31 (Aragonez/Tinta Roriz) com concentrações, respectivamente, de 1,4 mg/L e 2,7 mg/L e do hidroxitirosol, na amostra C35 (Castelão) numa concentração de 6,4 mg/L. Esta concentração é mesmo superior a alguns vinhos da mesma casta, nomeadamente as amostras C30, C37 e C38.

No entanto em termos globais os somatórios de ácidos hidrobenzóicos em vinhos rosés apresentaram valores inferiores aos encontrados nos vinhos tintos, para qualquer das castas consideradas.

Os ácidos hidroxinâmicos e estilbenos mais relevantes nos vinhos rosés foram os ácidos trans-caftárico (E30; 59,4 mg/L), trans-coutárico (E2; 6,0 mg/L), cis-coutárico (E31; 15,5 mg/L), trans-fertárico (E30, C35; 3,0 mg/L), ácido trans-p-coumárico (C12; 3,0 mg/L), que foram detectados em concentrações não vestigiais na maior parte das amostras analisadas (Tabela 4.9). O ácido trans-cafeico apesar de ausente em quase todas as amostras apresentou uma concentração de 10 mg/L na amostra E30 (Touriga Nacional).

Observaram-se concentrações bastante reduzidas de flavonóis nos vinhos rosés sendo a miricetina glucosídeo e a rutina os dois compostos deste grupo que foram detectados na maior parte das amostras. O vinho E31 da casta Aragonez/Tinta Roriz apresentou os valores mais elevados do somatório de flavonóis (16,5 mg/L) bem como os valores máximos de miricetina glucosídeo e rutina (Tabela 4.10).



Tabela 4.8: Teor de compostos hidroxibenzóicos e outros, identificados a 280 nm (mg/L), nos vinhos rosés incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Acido quínico	Acido gálico	Hidroxitirosol	Acido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios
Aragonez/Tinta Roriz	Tejo	E31	4,3	2,3	n.d.	n.d.	n.d.	1,5	1,4	2,7	61,7
Castelão	P. Setúbal	C12	4,2 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,0 <sup>c</sup>	n.d.	4,3 <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	37,2 <sup>b</sup>
		C21	3,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,5 <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	33,2 <sup>a</sup>
		C35	0,9 <sup>a</sup>	5,7 <sup>b</sup>	<b>6,4<sup>b</sup></b>	<b>3,1<sup>b</sup></b>	n.d.	2,8 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	<b>69,0<sup>c</sup></b>
	Média		2,8	1,9	2,1	2,9	0,0	2,4	0,0	0,0	46,5
	Máximo		4,2	5,7	6,4	4,0	0,0	4,3	0,0	0,0	69,0
	Mínimo		0,9	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	33,2
Touriga Nacional	Tejo	E2	<b>6,9<sup>d</sup></b>	2,1 <sup>b</sup>	n.d.	0,8 <sup>b</sup>	n.d.	4,5 <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	40,3 <sup>c</sup>
		E30	1,0 <sup>c</sup>	<b>10,7<sup>c</sup></b>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	1,2 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	38,9 <sup>c</sup>
		E34	0,4 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	<b>9,5<sup>d</sup></b>	n.d.	n.d.	28,4 <sup>b</sup>
	Dão	H20	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	0,8 <sup>b</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	1,5 <sup>a</sup>
	Média		2,1	3,2	0,0	0,4	0,0	3,8	0,0	0,0	27,3
	Máximo		6,9	10,7	0,0	0,8	0,0	9,5	0,0	0,0	40,3
	Mínimo		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.9: Teor de compostos hidroxicinâmicos e outros, identificados a 320 nm (mg/L), nos vinhos rosés incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Acido trans-caftárico	Acido cis-caftárico	Acido trans-coutárico	Acido cis-coutárico	Acido trans-cafeico	Acido trans-fertárico	Acido trans-p-coumárico	Acido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios
Aragonez/Tinta roriz	Tejo	E31	30,9	n.d.	2,5	<b>15,5</b>	6,3	0,9	1,9	1,1	0,7	72,0
Castelão	P. Setúbal	C12	5,3 <sup>a</sup>	n.d.	1,2 <sup>b</sup>	2,2 <sup>a</sup>	n.d.	2,0 <sup>a</sup>	<b>3,0<sup>c</sup></b>	0,5 <sup>a</sup>	0,3 <sup>b</sup>	27,5 <sup>a</sup>
		C21	5,5 <sup>a</sup>	n.d.	1,3 <sup>c</sup>	2,0 <sup>a</sup>	n.d.	2,3 <sup>b</sup>	2,3 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>	27,0 <sup>a</sup>
		C35	13,2 <sup>b</sup>	n.d.	0,8 <sup>a</sup>	4,5 <sup>b</sup>	n.d.	<b>3,0<sup>c</sup></b>	0,7 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	31,8 <sup>b</sup>
	Média		8,0	0,0	1,1	2,9	0,0	2,5	2,0	0,2	0,2	28,8
	Máximo		13,2	0,0	1,3	4,5	0,0	3,0	3,0	0,5	0,4	31,8
	Mínimo		5,3	0,0	0,8	2,0	0,0	2,0	0,7	0,0	0,0	27,0
Touriga Nacional	Tejo	E2	15,7 <sup>c</sup>	<b>1,2<sup>b</sup></b>	<b>6,0<sup>d</sup></b>	2,1 <sup>b</sup>	0,9 <sup>a</sup>	0,5 <sup>a</sup>	1,1 <sup>b</sup>	0,5 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	37,7 <sup>c</sup>
		E30	<b>59,4<sup>d</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	2,3 <sup>b</sup>	<b>15,3<sup>c</sup></b>	<b>10,0<sup>b</sup></b>	<b>3,0<sup>c</sup></b>	1,5 <sup>c</sup>	<b>0,8<sup>d</sup></b>	<b>0,5<sup>b</sup></b>	<b>106,6<sup>d</sup></b>
		E34	1,4 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,9 <sup>a</sup>	1,0 <sup>a</sup>	0,7 <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>	1,0 <sup>a</sup>	0,3 <sup>b</sup>	<b>0,5<sup>b</sup></b>	17,9 <sup>a</sup>
	Dão	H20	8,0 <sup>b</sup>	0,5 <sup>a</sup>	2,8 <sup>c</sup>	2,0 <sup>b</sup>	0,7 <sup>a</sup>	0,7 <sup>b</sup>	1,6 <sup>c</sup>	0,2 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	24,3 <sup>b</sup>
	Média		21,1	0,4	3,3	5,1	3,1	1,2	1,3	0,4	0,3	46,6
	Máximo		59,4	1,2	6,0	15,3	10,0	3,0	1,6	0,8	0,5	106,6
	Mínimo		1,4	0,0	1,9	1,0	0,7	0,4	1,0	0,2	0,0	17,9

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.10: Teor de compostos flavonóis, identificados a 360 nm (mg/L), nos vinhos rosés incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios
<b>Aragonez/Tinta roriz</b>	Tejo	E31	<b>3,7</b>	<b>7,9</b>	0,8	<b>2,3</b>	<b>1,7</b>	n.d.	n.d.	<b>16,5</b>
<b>Castelão</b>	P. Setúbal	C12	0,4 <sup>a</sup>	1,6 <sup>b</sup>	n.d.	0,5 <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	2,5 <sup>b</sup>
		C21	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	0,0 <sup>a</sup>
		C35	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	0,0 <sup>a</sup>
	Média		0,1	0,5	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,8
	Máximo		0,4	1,6	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	2,5
	Mínimo		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Touriga Nacional</b>	Tejo	E2	0,4 <sup>b</sup>	1,4 <sup>b</sup>	0,7 <sup>a</sup>	0,3 <sup>b</sup>	0,1 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	2,8 <sup>b</sup>
		E30	1,2 <sup>c</sup>	2,6 <sup>c</sup>	<b>2,4<sup>b</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	6,2 <sup>c</sup>
		E34	2,6 <sup>d</sup>	3,5 <sup>d</sup>	0,6 <sup>a</sup>	1,0 <sup>c</sup>	1,3 <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	8,9 <sup>d</sup>
	Dão	H20	0,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	0,3 <sup>a</sup>
	Média		1,1	1,9	0,9	0,3	0,3	4,6	0,0	4,6
	Máximo		2,6	3,5	2,4	1,0	1,3	8,9	0,0	8,9
	Mínimo		0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Os vinhos rosés analisados apresentaram somatórios dos compostos detectados a 280 nm na gama de 1,5 a 69,0 mg/L destacando-se as amostras: C35 da Península de Setúbal, com o valor máximo observado e a amostra E31 da região do Tejo, com uma concentração total de 61,7 mg/L. A amostra H20, da casta Touriga Nacional, da região do Dão, apresentou um teor particularmente baixo dos compostos desta família por comparação com os restantes vinhos rosés (Figura 4.16a).

A amostra E31 da região do Tejo, foi a única em que se detectou e quantificou o galato de etilo, na concentração de 1,4 mg/L. Este valor está de acordo com a literatura para este composto (Fernández de Simón *et al.*, 2014).

Quanto às concentrações totais de ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos em vinhos rosés estas variaram entre 17,9 e 106,6 mg/L, destacando-se as amostras E30 e E31, da região do Tejo e respectivamente das castas Touriga Nacional e Aragonez/Tinta Roriz, que apresentaram concentrações totais superiores a 70 mg/L.

As concentrações totais de ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos nestas duas amostras de vinhos rosés (E30 e E31) foram mesmo mais elevadas do que as encontradas em alguns vinhos tintos das mesmas castas, em particular 12 vinhos tintos da casta Aragonez/Tinta Roriz que apresentaram teores inferiores à amostra E31 e 16 vinhos tintos da casta Touriga Nacional que apresentaram teores inferiores à amostra E30. Este resultado é uma evidência da influência das opções específicas de vinificação que foram selecionadas na preparação de cada vinho nas suas concentrações de compostos fenólicos, sobrepondo-se mesmo à tendência mais geral para cada tipo de vinho (Figura 4.16b).

Os flavonóis totais em vinhos rosés oscilaram entre 0,0 e 16,5 mg/L, valores consideravelmente inferiores aos encontrados na maior parte dos vinhos tintos analisados, excepto a amostra H10 (Aragonez/Tinta Roriz, Dão) e as amostras D2 e C28 (Touriga Nacional, Lisboa e Península de Setúbal). Também alguns compostos individuais apresentaram concentrações superiores em vinhos rosés do que em vinhos tintos da mesma casta. Foi o caso do ácido trans-caftarico que apresentou um teor superior na amostra E30 da casta Touriga Nacional do que em 46 amostras de vinhos tintos da mesma casta, e também o ácido cis-coutárico que apresentou um teor superior na amostra E31 da casta Aragonez/Tinta Roriz do que em 35 amostras de vinhos tintos da casta Touriga Nacional e 10 vinhos tintos da casta Aragonez/Tinta Roriz.

As concentrações totais de flavonóis em vinhos rosés oscilaram entre 0,0 e 16,5 mg/L este último valor registado para a amostra E31 da casta Aragonez/Tinta Roriz. Esta concentração foi bastante superior ao segundo vinho rosé mais rico em flavonóis (E34, 8,9 mg/L) e foi mesmo superior a alguns vinhos tintos como o vinho H10 (Aragonez/Tinta Roriz, Dão) e cinco vinhos tintos da casta Touriga Nacional, entre outros (Figura 4.16c).

Tal como verificado para os ácidos hidroxibenzoicos, também para os flavonóis totais a amostra H20, apresentou um teor particularmente baixo por comparação com os restantes vinhos rosés.

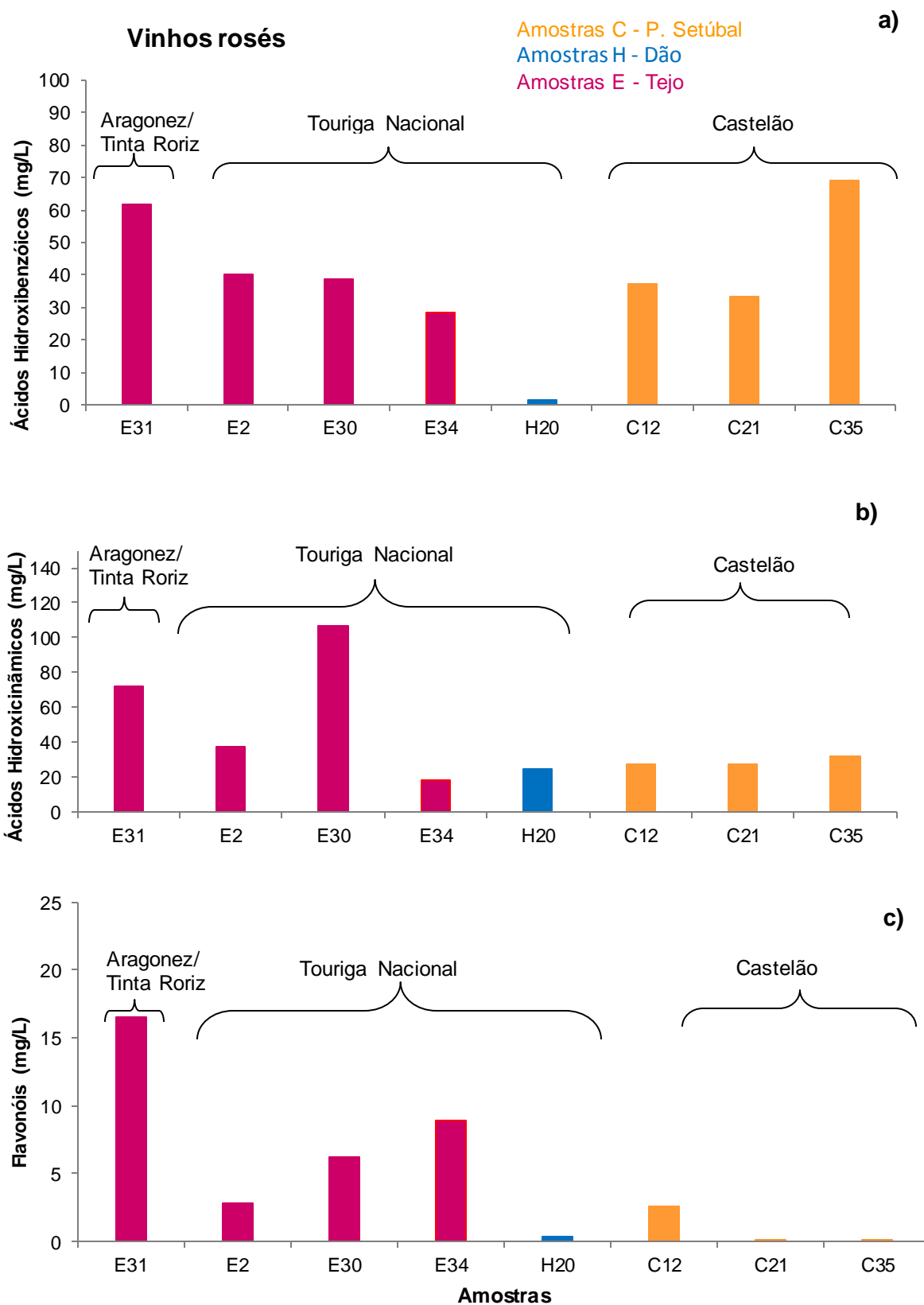


Figura 4.16: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos rosés: a) ácidos hidroxibenzóicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.3 Comparação de concentrações de compostos fenólicos em vinhos brancos

Nos vinhos brancos a presença de compostos fenólicos estará predominantemente associada à sua existência no mosto uma vez que o reduzido tempo de contacto entre o mosto e as massas limita bastante a transferência destes e outros compostos a partir das películas e grainhas.

A Tabela 4.11 apresenta os valores médios dos compostos fenólicos detectados nos diferentes comprimentos de onda analisados neste trabalho, por HPLC-DAD.

Da detecção e quantificação dos compostos a 280 nm, verifica-se que houve vinhos brancos em que não foram detectados nenhum destes compostos. No entanto, o ácido gálico, a procianidina B1 e a epicatequina, continuam os componentes com valores superiores e mais relevantes medidos a este comprimento de onda.

O ácido trans-caftárico também é o componente com concentrações médias superiores, 25 mg/L. O mesmo aconteceu nos vinhos rosés e tintos. O ácido trans-fertárico apresenta uma média de 11,4 mg/L, estando os outros componentes com concentrações médias mais baixas, na aquisição de compostos a 320 nm.

A rutina é o flavonol com a concentração média mais elevada nos vinhos brancos deste trabalho. Os outros flavonóis apresentam valores médios inferiores a 6 mg/L.

Tabela 4.11: Gammas de concentrações médias totais em (mg/L) de compostos fenólicos, quantificados a 280nm, 230nm, 360nm, nos vinhos brancos analisados.

<b>Compostos</b>	<b>Médias totais (mg/L)</b>
<b>280 nm</b>	
Ácido quínico	0,0-12,9
Ácido gálico	0,0-34,6
Hidroxitirosol	0,0-3,5
Ácido síringico	0,0-7,8
Catequina	0,0-10,2
Procianidina B1	0,0-46,2
Etilgallato	0,0-6,9
Epicatequina	0,0-30,5
Somatórios	32,2-172,2
<b>320 nm</b>	
Ácido trans-caftárico	0,0-25,7
Ácido cis-caftárico	0,0-6,2
Ácido trans-coutárico	0,0-3,5
Ácido cis-coutárico	0,0-7,6
Ácido trans-cafeico	0,0-3,6
Ácido trans-fertárico	0,0-11,4
Ácido trans-p-coumárico	0,0-2,9
Ácido trans-ferúlico	0,0-0,8
Resveratrol	0,0-1,0
Somatórios	1,0-53,4
<b>360 nm</b>	
Miricetina glucosídeo	0,0-5,8
Rutina	0,0-13,5
Laricitrina glucosídeo	0,0-3,2
Miricetina	0,0-2,6
Quercetina	0,0-1,3
Campferol	0,0-2,1
Laricitrina	0,0-0,2
Somatórios	0,0-26,4

Nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam-se as concentrações de compostos detectados respectivamente a 280 nm, 320 nm e 360 nm em vinhos brancos.

Tabela 4.12: Teor de compostos hidroxibenzoicos e outros, identificados a 280 nm (mg/L), nos vinhos brancos incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Acido quínico	Acido gálico	Hidroxitirosol	Acido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios	
<b>Antão Vaz</b>	Alentejo	A13	2,3	1,5	0,4	1,5	n.d.	n.d.	0,4	3,0	38,9	
<b>Arinto</b>	Alentejo	A17	2,1 <sup>c</sup>	0,9 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	<b>45,0<sup>k</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	9,9 <sup>e</sup>	81,3 <sup>j</sup>	
		A34	n.d. <sup>a</sup>	1,0 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	9,6 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	52,8 <sup>de</sup>	
	Península de Setúbal	C41	n.d. <sup>a</sup>	<b>1,4<sup>d</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>17,4<sup>h</sup></b>	65,3 <sup>h</sup>	
	Lisboa	D5	3,4 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	8,6 <sup>c</sup>	1,6 <sup>c</sup>	12,2 <sup>f</sup>	54,2 <sup>ef</sup>	
		D13	7,3 <sup>l</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	13,9 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,2 <sup>g</sup>	75,6 <sup>i</sup>	
		D18	5,2 <sup>g</sup>	1,1 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	0,9 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	44,6 <sup>bc</sup>	
	Tejo	E4	4,7 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,7 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	1,8 <sup>d</sup>	3,4 <sup>b</sup>	35,0 <sup>a</sup>	
		E5	5,4 <sup>gh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	3,3 <sup>b</sup>	<b>6,7<sup>f</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	62,0 <sup>gh</sup>	
		E22	6,4 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>3,2<sup>c</sup></b>	n.d.	n.d.	3,1 <sup>b</sup>	5,0 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	42,9 <sup>b</sup>	
		E32	<b>12,6<sup>k</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	16,5 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	58,7 <sup>g</sup>	
		E46	1,1 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	1,7 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	32,8 <sup>a</sup>	
	Vinhos Verdes	F1	5,6 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	22,7 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	62,8 <sup>gh</sup>	
		F2	5,6 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	29,4 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	61,0 <sup>gh</sup>	
		F3	3,7 <sup>de</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	19,9 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	58,6 <sup>g</sup>	
		F4	4,1 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	41,8 <sup>j</sup>	n.d. <sup>a</sup>	8,7 <sup>d</sup>	<b>104,1<sup>k</sup></b>	
		F5	5,2 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	11,9 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	4,2 <sup>c</sup>	48,3 <sup>cd</sup>	
		F6	4,6 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	35,4 <sup>a</sup>	
		Média		4,5	0,3	0,3	0,0	0,0	13,3	1,0	4,1	57,4
		Máximo		12,6	1,4	3,2	0,0	0,0	45,0	6,7	17,4	104,1
	Mínimo		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	32,8	
<b>Chardonnay</b>	Península de Setúbal	C6	3,2 <sup>b</sup>	<b>2,5<sup>c</sup></b>	1,9 <sup>b</sup>	0,5 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	52,7 <sup>a</sup>	
	Lisboa	D22	n.d. <sup>a</sup>	1,3 <sup>a</sup>	1,4 <sup>a</sup>	<b>7,6<sup>c</sup></b>	<b>10,0<sup>c</sup></b>	5,8 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	<b>77,3<sup>b</sup></b>	
		D25	<b>4,2<sup>c</sup></b>	2,2 <sup>b</sup>	1,6 <sup>a</sup>	3,6 <sup>b</sup>	4,1 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	51,1 <sup>a</sup>	
		Média		2,5	2,0	1,6	3,9	4,7	1,9	0,0	0,0	60,4
		Máximo		4,2	2,5	1,9	7,6	10,0	5,8	0,0	0,0	77,3
		Mínimo		0,0	1,3	1,4	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	51,1

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



Tabela 4.12 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido quínico	Ácido gálico	Hidroxitirosol	Ácido síringico	Catequina	Procianidina B1	Galato de etilo	Epicatequina	Somatórios	
Fernão Pires	Alentejo	A35	4,5 <sup>d</sup>	1,2 <sup>ab</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	7,7 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	12,7 <sup>c</sup>	62,2 <sup>a</sup>	
	Lisboa	D14	<b>9,5<sup>f</sup></b>	1,9 <sup>bc</sup>	<b>3,4<sup>d</sup></b>	n.d.	n.d.	2,6 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>29,7<sup>f</sup></b>	88,0 <sup>d</sup>	
	Tejo	E1		4,7 <sup>de</sup>	1,2 <sup>ab</sup>	1,0 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	7,6 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	10,7 <sup>b</sup>	70,2 <sup>b</sup>
		E20		3,0 <sup>b</sup>	1,3 <sup>abc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	8,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	12,7 <sup>c</sup>	75,4 <sup>bc</sup>
		E21		5,0 <sup>e</sup>	0,6 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	21,4 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,6 <sup>d</sup>	81,4 <sup>c</sup>
		E33		n.d. <sup>a</sup>	<b>33,8<sup>d</sup></b>	3,0 <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	<b>33,5<sup>e</sup></b>	<b>6,5<sup>c</sup></b>	22,2 <sup>e</sup>	<b>168,0<sup>e</sup></b>
		E47		3,4 <sup>c</sup>	2,1 <sup>c</sup>	1,1 <sup>b</sup>	n.d.	n.d.	19,0 <sup>c</sup>	3,1 <sup>b</sup>	3,4 <sup>a</sup>	73,0 <sup>b</sup>
	Média		4,3	6,0	1,2	0,0	0,0	14,3	1,4	15,2	88,3	
	Máximo		9,5	33,8	3,4	0,0	0,0	33,5	6,5	29,7	168,0	
Mínimo		0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	3,4	62,2		
Malvasia Fina	Dão	H8	4,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	40,9	
Verdelho	Alentejo	A15	n.d.	3,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	66,3	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.13: Teor de compostos hidroxicinâmicos e outros, identificados a 320 nm (mg/L), nos vinhos brancos incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Ácido trans-caftárico	Ácido cis-caftárico	Ácido trans-coutárico	Ácido cis-coutárico	Ácido trans-cafeico	Ácido trans-fertárico	Ácido trans-p-coumárico	Ácido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios	
<b>Antão Vaz</b>	Alentejo	A13	3,4	n.d.	n.d.	0,2	1,0	1,0	0,2	0,2	n.d.	11,7	
<b>Arinto</b>	Alentejo	A17	3,7 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,5 <sup>f</sup>	1,0 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	14,3 <sup>b</sup>	
		A34	5,7 <sup>e</sup>	0,6 <sup>de</sup>	0,9 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,3 <sup>e</sup>	1,7 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>c</sup>	23,1 <sup>de</sup>	
	P. Setúbal	C41	2,7 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,3 <sup>g</sup>	1,5 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,8 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>0,6<sup>g</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	16,6 <sup>c</sup>	
	Lisboa	D5	7,9 <sup>gh</sup>	0,3 <sup>b</sup>	0,5 <sup>d</sup>	3,1 <sup>d</sup>	1,6 <sup>f</sup>	0,9 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>c</sup>	0,3 <sup>d</sup>	27,6 <sup>h</sup>	
		D13	<b>25,1<sup>l</sup></b>	<b>6,1<sup>h</sup></b>	0,8 <sup>ef</sup>	4,7 <sup>f</sup>	0,9 <sup>c</sup>	2,4 <sup>g</sup>	1,0 <sup>e</sup>	0,3 <sup>d</sup>	0,2 <sup>c</sup>	<b>52,1<sup>k</sup></b>	
		D18	1,0 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,6 <sup>b</sup>	0,3 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>	0,7 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	5,1 <sup>a</sup>	
	Tejo	E4	7,1 <sup>f</sup>	0,6 <sup>de</sup>	0,7 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,1 <sup>i</sup>	3,4 <sup>i</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>f</sup>	0,1 <sup>b</sup>	32,2 <sup>i</sup>	
		E5	1,1 <sup>b</sup>	0,4 <sup>bc</sup>	0,5 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,5 <sup>g</sup>	4,0 <sup>j</sup>	0,2 <sup>c</sup>	0,3 <sup>d</sup>	0,2 <sup>c</sup>	23,7 <sup>ef</sup>	
		E22	5,5 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,3 <sup>c</sup>	3,4 <sup>e</sup>	0,8 <sup>c</sup>	1,1 <sup>d</sup>	0,1 <sup>b</sup>	0,2 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	21,4 <sup>d</sup>	
		E32	7,6 <sup>fgh</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,3 <sup>bc</sup>	<b>6,8<sup>g</sup></b>	2,9 <sup>h</sup>	1,3 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	32,3 <sup>i</sup>	
		E46	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,4 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	15,9 <sup>bc</sup>	
	Vinhos Verdes	F1	7,4 <sup>fg</sup>	0,5 <sup>cd</sup>	<b>3,4<sup>h</sup></b>	1,6 <sup>c</sup>	0,2 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>2,9<sup>f</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>c</sup>	26,2 <sup>gh</sup>	
		F2	8,2 <sup>h</sup>	0,5 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>3,3<sup>j</sup></b>	1,3 <sup>e</sup>	0,1 <sup>b</sup>	0,4 <sup>e</sup>	0,2 <sup>c</sup>	25,5 <sup>gh</sup>	
		F3	21,9 <sup>k</sup>	1,6 <sup>g</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	3,0 <sup>hi</sup>	<b>5,3<sup>l</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	<b>0,3<sup>d</sup></b>	47,6 <sup>j</sup>	
		F4	7,0 <sup>f</sup>	0,7 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,3 <sup>e</sup>	3,2 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	26,1 <sup>gh</sup>	
		F5	12,1 <sup>j</sup>	1,0 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,2 <sup>de</sup>	4,6 <sup>k</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,5 <sup>f</sup>	n.d. <sup>a</sup>	32,2 <sup>i</sup>	
		F6	9,0 <sup>i</sup>	0,4 <sup>bc</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,1 <sup>d</sup>	3,1 <sup>h</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,1 <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	24,6 <sup>efg</sup>	
	Média			7,8	0,7	0,6	1,4	1,5	2,0	0,3	0,2	0,1	26,3
	Máximo			25,1	6,1	3,4	6,8	3,3	5,3	2,9	0,6	0,3	52,1
	Mínimo			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.13 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Ácido trans-caftárico	Ácido cis-caftárico	Ácido trans-coutárico	Ácido cis-coutárico	Ácido trans-cafeico	Ácido trans-fertárico	Ácido trans-p-coumárico	Ácido trans-ferúlico	Resveratrol	Somatórios	
Chardonnay	P. Setúbal	C6	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	10,9 <sup>a</sup>	
	Lisboa	D22	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	0,8 <sup>b</sup>	1,3 <sup>b</sup>	2,1 <sup>b</sup>	<b>1,0<sup>b</sup></b>	0,2 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>	n.d.	13,9 <sup>b</sup>	
		D25	<b>1,0<sup>b</sup></b>	n.d.	<b>0,9<sup>c</sup></b>	<b>3,0<sup>c</sup></b>	<b>2,5<sup>c</sup></b>	0,9 <sup>b</sup>	<b>0,5<sup>c</sup></b>	<b>0,8<sup>c</sup></b>	n.d.	<b>29,6<sup>c</sup></b>	
	Média			0,4	0,0	0,6	1,4	1,5	0,6	0,2	0,4	0,0	18,1
	Máximo			1,0	0,0	0,9	3,0	2,5	1,0	0,5	0,8	0,0	29,6
	Mínimo			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,9
Fernão Pires	Alentejo	A35	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,2 <sup>a</sup>	7,1 <sup>a</sup>	
	Lisboa	D14	3,2 <sup>b</sup>	n.d.	1,8 <sup>d</sup>	4,4 <sup>d</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,6 <sup>de</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	41,6 <sup>e</sup>	
	Tejo	E1	<b>7,0<sup>d</sup></b>	n.d.	<b>2,0<sup>e</sup></b>	0,7 <sup>b</sup>	2,9 <sup>c</sup>	2,1 <sup>c</sup>	0,5 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	29,8 <sup>d</sup>	
		E20	4,5 <sup>c</sup>	n.d.	1,3 <sup>b</sup>	0,7 <sup>b</sup>	<b>3,5<sup>d</sup></b>	2,7 <sup>e</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	23,4 <sup>c</sup>	
		E21	3,5 <sup>b</sup>	n.d.	1,6 <sup>c</sup>	0,5 <sup>b</sup>	2,6 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>	0,5 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	18,8 <sup>b</sup>	
		E33	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	<b>7,4<sup>e</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	<b>11,2<sup>f</sup></b>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	1,0 <sup>a</sup>	<b>50,3<sup>f</sup></b>	
		E47	4,6 <sup>c</sup>	n.d.	1,5 <sup>c</sup>	3,8 <sup>c</sup>	n.d. <sup>a</sup>	2,3 <sup>cd</sup>	n.d. <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	28,4 <sup>d</sup>	
	Média			3,3	0,0	1,2	2,5	1,3	3,0	0,2	0,2	0,3	28,5
	Máximo			7,0	0,0	2,0	7,4	3,5	11,2	0,5	0,4	1,0	50,3
Mínimo			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1	
Malvasia Fina	Dão	H8	5,8	n.d.	1,5	1,3	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	18,5	
Verdelho	Alentejo	A15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	<b>0,3</b>	n.d.	n.d.	1,0	

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.14: Teor de flavonóis, identificados a 360 nm (mg/L), nos vinhos brancos incluídos neste trabalho.

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios	
<b>Antão Vaz</b>	Alentejo	A13	n.d.	n.d.	1,5	n.d.	1,1	n.d.	0,2	2,8	
<b>Arinto</b>	Alentejo	A17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0	
		A34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0	
	P. Setúbal	C41	n.d.	<b>1,4<sup>b</sup></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<b>1,4<sup>b</sup></b>
		D5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
	Lisboa	D13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		D18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		E4	n.d.	<b>0,5<sup>a</sup></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5 <sup>a</sup>
	Tejo	E5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		E22	n.d.	<b>0,5<sup>a</sup></b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5 <sup>a</sup>
		E32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		E46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
	Vinhos Verdes	F1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		F2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		F3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		F4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		F5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
		F6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
Média			0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	
Máximo			0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	
Mínimo			0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	
<b>Chardonnay</b>	P. Setúbal	C6	n.d.	0,2 <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	0,2 <sup>a</sup>	
	Lisboa	D22	n.d.	0,6 <sup>bc</sup>	n.d.	n.d.	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	0,6 <sup>bc</sup>	
		D25	n.d.	<b>0,7<sup>c</sup></b>	n.d.	n.d.	<b>0,2<sup>b</sup></b>	n.d.	n.d.	0,9 <sup>c</sup>	
	Média			0,0	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,6
	Máximo			0,0	0,7	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
	Mínimo			0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.14 (continuação)

Casta	Região	Código Amostra	Miricetina glucosídeo	Rutina	Laricitrina glucosídeo	Miricetina	Quercetina	Campferol	Laricitrina	Somatórios	
Fernão Pires	Alentejo	A35	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	0,0	
	Lisboa	D14	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	0,0	
	Tejo	E1	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	0,0
		E20	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	0,0
		E21	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	0,0
		E33	<b>5,6<sup>b</sup></b>	<b>13,2<sup>b</sup></b>	<b>3,2<sup>b</sup></b>	<b>2,5<sup>b</sup></b>	<b>1,2<sup>b</sup></b>	n.d.	n.d.	25,7 <sup>c</sup>	
		E47	n.d. <sup>a</sup>	2,0 <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	n.d.	2,0 <sup>b</sup>	
	Média		2,8	7,6	1,6	1,3	0,6	0,0	0,0	13,9	
	Máximo		5,6	13,2	3,2	2,5	1,2	0,0	0,0	25,7	
	Mínimo		0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	
Malvasia Fina	Dão	H8	n.d.	n.d.	1,5	n.d.	0,9	n.d.	0,1	2,6	
Verdelho	Alentejo	A15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre amostras da mesma casta, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

#### 4.6.3.1 Arinto

Os vinhos da casta Arinto, são as amostras com maior representatividade de vinhos brancos neste trabalho.

As concentrações de ácidos hidroxibenzóicos e outros compostos detectados a 280 nm, situaram-se numa gama de 32,8 mg/L a 104,1 mg/L, sendo o vinho da amostra F4 da região dos Vinhos Verdes a que apresentou o valor máximo. Todas as outras amostras situaram-se em valores homogéneos, superiores a 30 mg/L (Tabela 4.12, Figura 4.17a).

Alguns vinhos da casta Arinto apresentaram concentrações significativas (perto do máximo) de alguns compostos detectados a 280 nm, nomeadamente o vinho E32, com concentrações superiores de ácido quínico (12,6 mg/L), hidroxitirosol (E22, 3,2 mg/L), procianidina B1 (A17 e F4, 45,0 mg/L e 41,8 mg/L) e o galato de etilo (E5, 6,7 mg/L). O ácido siríngico e a catequina não foram detectados em nenhum dos vinhos desta casta.

A concentração total de ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos variou entre 1,0 e 53,4 mg/L, observando-se valores particularmente elevados de alguns compostos individuais deste grupo para as amostras estudadas (Tabela 4.13), nomeadamente, ácidos trans-caftárico (D13, 25,1 mg/L e F3, 21,9 mg/L), cis-caftárico (D13, 6,1 mg/L), trans-coutárico (F1, 3,4 mg/L), cis-coutárico (E38, 6,8 mg/L), trans cafeico (E4, 3,1 mg/L, F2, 3,0 mg/L, F3, 3,3 mg/L), trans-p-coumárico (F1, 2,9 mg/L), trans-ferúlico (C41, 0,6 mg/L) (Figura 4.17b).

O teor de flavonóis totais dos vinhos desta casta oscilou entre 0,0 mg/L e 1,4 mg/L, valores muito inferiores quando comparados com a gama total para os vinhos estudados neste trabalho e que foi de 0,0 a 26,4 mg/L (Tabela 4.14, Figura 4.17c).

Apenas foram detectados flavonóis em duas amostras dos vinhos da casta Arinto, nomeadamente, C41 (região Península de Setúbal), E4 e E22 (região do Tejo), em que o componente quantificado foi apenas a rutina.

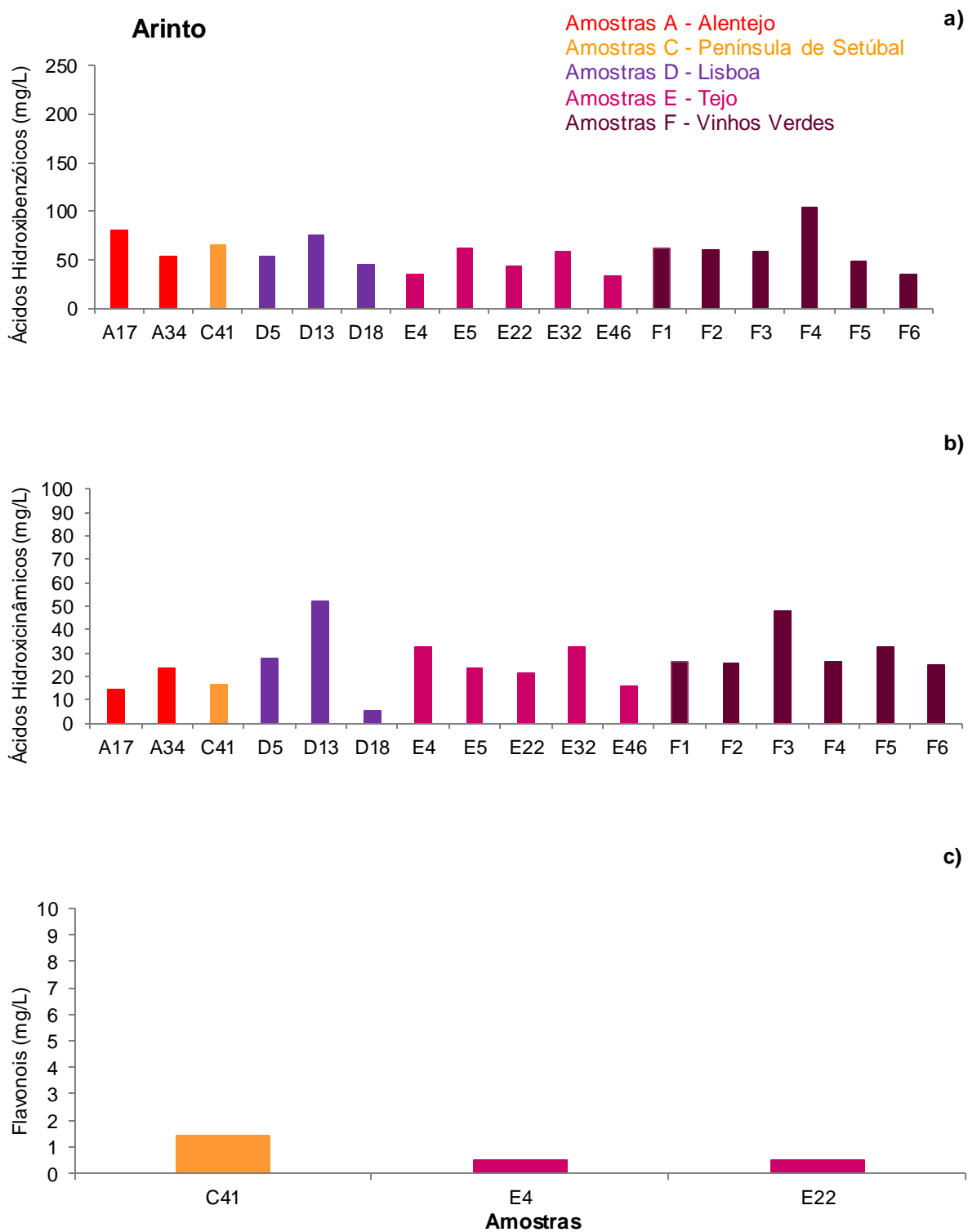


Figura 4.17: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Arinto: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### 4.6.3.2 Chardonnay

Os três vinhos da casta Chardonnay incluídos nesta amostragem, são provenientes das regiões da Península de Setúbal e Lisboa. De uma forma global, os valores apresentados de compostos fenólicos são inferiores aos dos outros vinhos monocasta, com excepção dos vinhos da casta Arinto e Fernão Pires, onde também a amostragem é mais significativa.

O somatório dos compostos medidos a 280 nm, apresentou valores de 51,1 mg/L a 77,3 mg/L, muito inferior à média da concentração dos mesmos na amostragem total dos vinhos brancos, 32,0 mg/L a 172,2 mg/L.

Nestes três vinhos desta casta, a amostra D22, destacou-se pelos valores perto do máximo de concentração médio da amostragem total, para os compostos medidos a 280 nm, nomeadamente o ácido síringico e a catequina, respectivamente (7,6 mg/L e 10,0 mg/L). Neste comprimento de onda não foram detectados os componentes galato de etilo e epicatequina (Tabela 4.12, Figura 4.18a).

As concentrações de ácidos hidroxicinâmicos e resveratrol verificadas nestes três vinhos, foram muito baixas quando comparadas com outros vinhos brancos analisados, sendo sempre inferiores às medianas para cada composto (Tabela 4.13).

A amostra D25, destacou-se ligeiramente para a concentração dos ácidos hidroxicinâmicos totais, pois foi a amostra que apresentou valores ligeiramente mais altos em todos os compostos individuais detectados (Figura 4.18b).

Os valores encontrados para a concentração dos ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos foram geralmente mais baixos que os encontrados por alguns Mitic e colaboradores, para esta casta (Mitic *et al.*, 2010).

Sun e colaboradores, estudaram a quantidade de resveratrol em vinhos portugueses da casta Chardonnay, em que o resultado determinado foi de 0,03 mg/L (Sun *et al.*, 2003). Nesta amostragem, não foi detectado o resveratrol, se bem que esta comparação pode ser muito afectada pelo nº reduzido de amostras.

Comparando com as concentrações de flavonóis medidas no conjunto dos vinhos analisados verificou-se que os valores obtidos para a casta Chardonnay foram tipicamente inferiores às medianas para estes compostos (Tabela 4.14).

Apesar de não haver muitas diferenças, a amostra D25, apresentou teores de flavonóis totais ligeiramente superiores às amostras C6 e D22 (Figura 4.18c).



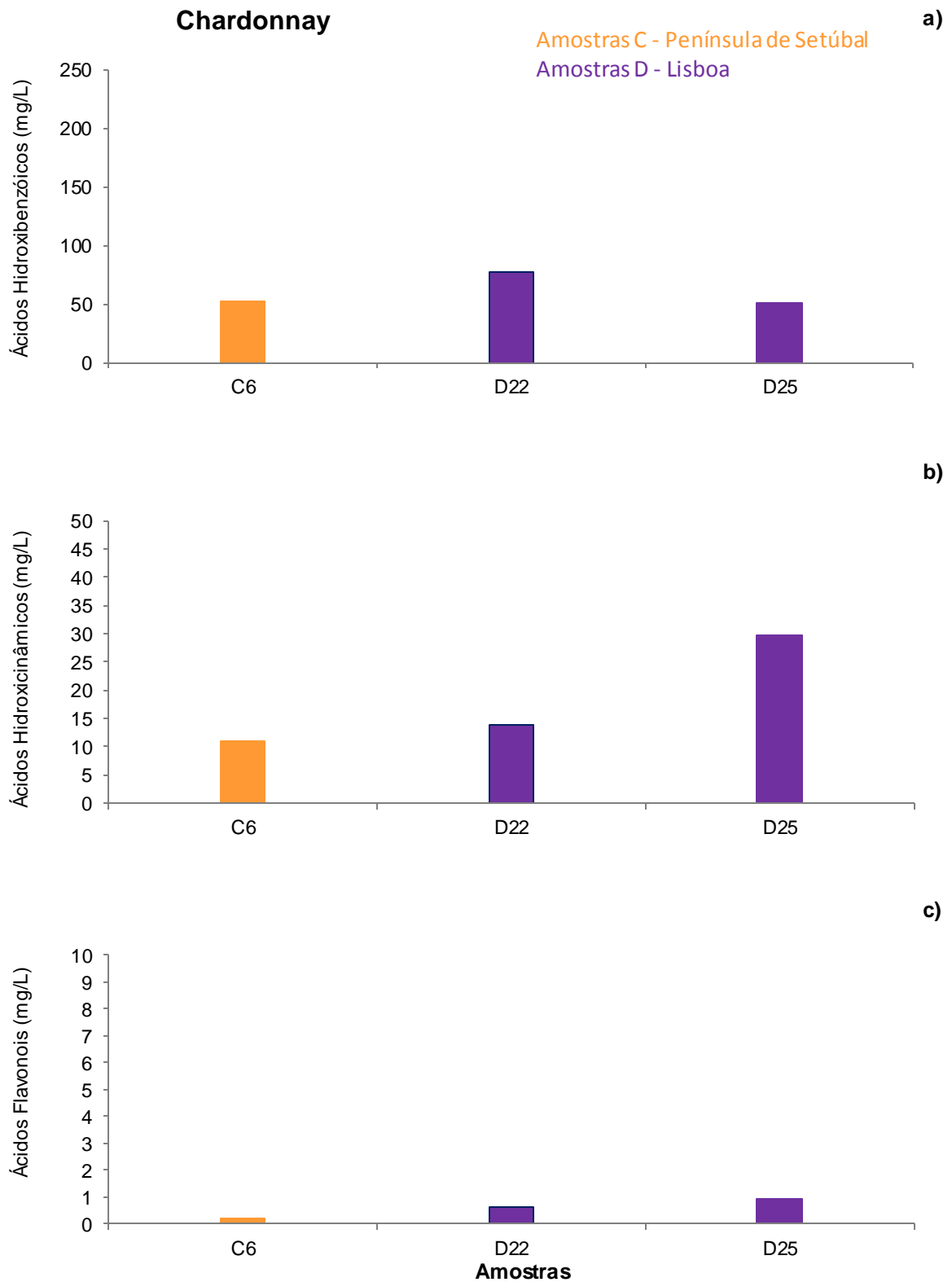


Figura 4.18: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Chardonnay: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

### 4.6.3.3 Fernão Pires

Os 7 vinhos da casta Fernão Pires, são maioritariamente provenientes da região do Tejo. Estes vinhos revelaram-se ricos em ácidos hidroxibenzóicos, ácidos hidroxicinâmicos, flavonóis e outros, em relação à média global dos vinhos brancos analisados.

Os ácidos hidroxibenzóicos e outros componentes analisados a 280 nm, apresentaram valores totais de concentrações, na gama de 62,2 mg/L a 168,0 mg/L, face à média geral de 32,0 mg/L a 172,2 mg/L, destacando-se a amostra E33, que registou o valor máximo para estes compostos (Tabela 4.12, Figura 4.19a).

Em termos de compostos individuais, destacaram-se os componentes, ácido gálico (E33, 33,8 mg/L), hidroxitiroso (D14, 3,4 mg/L), galato de etilo (E33, 6,5 mg/L) e epicatequina (D14, 29,7 mg/L), como tendo os valores próximos do máximo para a média global dos vinhos brancos analisados. O ácido quínico e a procianidina B1, apresentaram valores superiores à mediana. O ácido sirínico e a catequina não foram detectados em qualquer das amostras desta casta.

Quanto aos ácidos hidroxicinâmicos e estibenos, destaca-se o vinho E33 que apresentou a concentração máxima (Tabela 4.13, Figura 4.19b). Este vinho teve as concentrações máximas de ácidos, cis-coutárico (7,4 mg/L), trans-fertárico (11,2 mg/L) e resveratrol (1,0 mg/L). Destaca-se também a amostra E20, que apresentou um valor máximo de ácido trans-cafeico na concentração de 3,5 mg/L.

Nestas amostras de vinho da casta Fernão Pires, apenas foram quantificados flavonóis, nas amostras E33 e E47 (Figura 4.19c).

As concentrações totais de flavonóis totais em vinhos da casta Fernão Pires, variaram entre 2,0 e 25,7 mg/L, valores também próximos do máximo para o conjunto de vinhos brancos analisados (Tabela 4.14), em que este valor máximo corresponde à amostra E33.

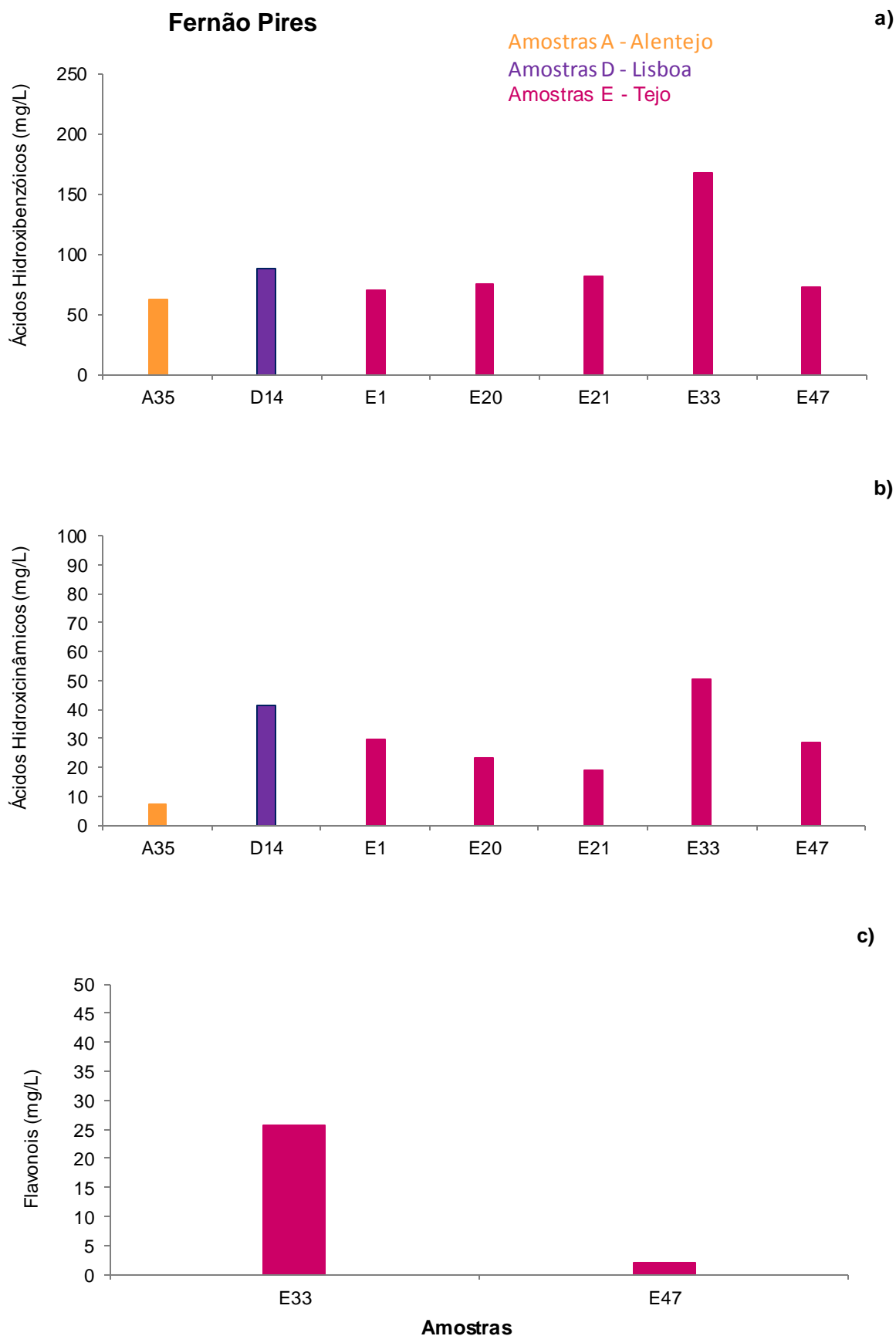


Figura 4.19: Concentrações totais de diferentes famílias de compostos fenólicos presentes em vinhos da casta Fernão Pires: a) ácidos hidroxibenzoicos, b) ácidos hidroxicinâmicos e c) flavonóis.

#### **4.6.3.4 Antão Vaz, Malvasia Fina e Verdelho**

Das castas Antão Vaz, Malvasia Fina e Verdelho, só foi possível obter uma amostra de vinho, pelo que estes resultados apresentados neste trabalho, poderão não caracterizar os vinhos desta casta.

Os vinhos destas castas apresentaram valores muito baixos dos três grupos de compostos fenólicos analisados, no que diz respeito aos somatórios, claramente inferiores às medianas dos somatórios no conjunto dos vinhos brancos analisados.

Mesmo ao nível dos compostos individuais, estes três vinhos apresentam valores muito inferiores aos outros vinhos brancos analisados.

Para os compostos detectados a 280 nm, no vinho Antão Vaz, foram quantificados todos os compostos que nos propusemos analisar, excepto a catequina e a procianidina B1. Todos os outros estão em concentrações muito inferiores à mediana. Para o vinho da casta Malvasia Fina, apenas foi quantificado o ácido quínico. No caso do vinho da casta Verdelho, apenas foi quantificado o ácido gálico.

Na quantificação dos ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos, os três vinhos também apresentaram quantidades vestigiais dos compostos individuais, mesmo para o ácido trans-caftárico, compostos este de maior concentração para os vinhos brancos deste trabalho, em que só foi quantificado nos vinhos Antão Vaz e Malvasia Fina.

A classe dos flavonóis, ainda revelou valores mais baixos, em que na casta Antão Vaz, o somatório foi de 2,8 mg/L, no vinho Malvasia Fina, a concentração total foi de 2,6 mg/L, enquanto no Verdelho, não foram quantificados quaisquer compostos desta família.

#### **4.6.4 Comparação das concentrações médias de compostos fenólicos das diferentes castas**

Os resultados de actividade antioxidante (Capítulo 3), bem como os perfis de compostos fenólicos apresentados neste capítulo relativamente aos vinhos individuais evidenciam a influência da casta, da região de produção através de todos os factores edafo-climáticos que lhe estão associados e ainda dos parâmetros específicos do processo de vinificação.

Estas diferentes influências traduziram-se numa variabilidade de propriedades e de composição que se manifestaram em conjuntos de vinhos da mesma casta, da mesma região e mesmo nos grupos de vinhos que eram simultaneamente da mesma casta e da mesma região, tendo sido esta variabilidade individual discutida neste capítulo e no anterior.

No entanto, pretendeu-se também avaliar em que medida seria possível identificar características do perfil fenólico dos vinhos que possam ser associadas a uma dada casta ou uma dada região, sobrepondo-se de forma estatisticamente significativa à variabilidade individual.

Assim calculou-se a média das concentrações individuais de cada composto considerado, bem como o respectivo coeficiente de variabilidade de amostra ( $CV_a$ ) para cada casta estudada e efectuou-se a análise de variância destas médias (ANOVA), bem como a comparação múltipla de médias através do teste de Tukey e o seu agrupamento em sub-conjuntos homogêneos, no interior dos quais não existem diferenças estatisticamente significativas.

#### 4.6.4.1 Vinhos Tintos

As médias das concentrações de compostos fenólicos individuais para as castas utilizadas na produção de vinhos tintos são apresentadas nas Tabelas 4.15 a 4.17, e nas Figura 4.20 a 4.22, para os compostos identificados a 280 nm, 320 nm e 360 nm.

As concentrações médias dos compostos determinados a 280 nm, oscilaram entre 0,8 mg/L (galato de etilo na casta Castelão) e 77,2 mg/L (ácido gálico na casta Petit Verdot) e os coeficientes de variação de amostra variaram entre 10,7% (hidroxitirosol na casta Alfrocheiro) e 300,4% (epicatequina na casta Cabernet Sauvignon), valores que evidenciam a diversidade de composição e propriedades nos vinhos analisados.

Os valores individuais de fenólicos obtidos para o único vinho da casta Tinta Miúda, foram comparados com as médias dos teores destes compostos para enquadrar este vinho na análise global, mas não se podem considerar estes valores como representativos da respectiva casta (Tabela 4.15).

Os coeficientes de variação de amostra não se podem considerar inversamente correlacionados com o valor das médias ou com o número de amostras consideradas em cada casta, pois verificaram-se algumas excepções, mas observam-se essas tendências.

Por exemplo, os coeficientes de variação de amostra relativos ao composto maioritário, o ácido gálico, apresentou valores muito inferiores a 50% enquanto os coeficientes de variação para compostos presentes em concentrações mais baixas como o galato de etilo, a epicatequina ou a catequina foram frequentemente superiores a 100%. No entanto o ácido quínico, é uma excepção, pois, apesar de apresentar concentrações médias na gama de 1,9 a 5,1 mg/L, teve coeficientes de variação geralmente inferiores a 100% e com diversos valores inferiores a 50%, o que indica que este composto é, tal como o ácido gálico, típico do perfil fenólico dos vinhos tintos, existindo na uva e sendo transferido consistentemente para o vinho independentemente da casta, região de produção ou processo de vinificação (Tabela 4.15).

Também o número de amostras de cada casta pode influenciar os coeficientes de variação de amostra relativos à sua composição fenólica mas não de uma forma linear.

As castas Merlot e Alfrocheiro, com  $n=3$ , apresentaram coeficientes de variação de amostra relativamente baixos, pois o número de amostras foi provavelmente insuficiente para representar adequadamente a variabilidade de propriedades e composição da casta em função dos diferentes parâmetros de produção dos vinhos.

Por outro lado, a maior variabilidade nas concentrações de fenólicos foi observada para castas representadas por 8 a 12 amostras como foi o caso das castas Petit Verdot, Trincadeira ou Vinhão, sobretudo para os compostos de mais baixa concentração, indicando que para este número de amostras a diversidade de composição dos vinhos se torna mais evidente, mas o coeficiente de variação de amostra pode ser influenciado por uma ou duas amostras com valores muito diferentes das restantes e que fazem elevar consideravelmente o desvio-padrão do grupo.

Já para grupos de vinhos com 18 a 52 amostras se observam coeficientes de variação de amostra geralmente inferiores pois há algum efeito de diluição das diferenças de vinhos individuais num grupo mais numeroso de amostras com características idênticas, obtendo-se valores tipicamente na gama de 30% a 100%.

Quando se consideram os somatórios dos ácidos hidroxibenzóicos e outros compostos detectados a 280 nm, contabilizam-se não só estes compostos para os quais a informação cromatográfica e espectroscópica bem como a comparação com padrões, mas também outros, que apesar de não identificados individualmente têm um espectro de UV-VIS típico de um ácido hidroxibenzóico, uma catequina ou uma procianidina.

As médias destes somatórios para cada casta são muito mais homogêneas do que as médias dos componentes individuais, não só porque são influenciadas pelas concentrações mais elevadas e menos variáveis como as do ácido gálico mas também porque os outros compostos considerados contribuem para as médias (Tabela 4.15).

As castas de vinhos tinto, apresentam como componente principal deste conjunto de compostos o ácido gálico cujas concentrações médias variaram entre 36,3 mg/L (Vinhão) e 77,2 mg/L (Petit Verdot), e os coeficientes de variação de amostra ( $CV_a$ ), oscilaram entre 15,9% (Alfrocheiro) e 41,9% (Vinhão), (Tabela 4.15, Figura 4.20).

As castas de origem francesa, Petit Verdot, Alicante Bouschet, Cabernet Sauvignon e Merlot, apresentaram concentrações médias de ácido gálico superiores a 60 mg/L e concentrações de ácidos hidroxibenzóicos e outros compostos detectados a 280 nm superiores a 200 mg/L, destacando-se a casta Petit Verdot que apresentou concentrações totais de compostos desta família significativamente

superiores aos de todas as outras castas e teores significativamente superiores de ácido gálico quando comparada com todas as castas portuguesas e com a casta Syrah (Tabela 4.15).

As castas portuguesas cujo teor médio de ácido gálico mais se aproximou das castas francesas foram as castas Alfrocheiro, Touriga Nacional e Trincadeira com valores superiores a 45 mg/L (Figura 4.20).

Quanto a outros componentes individuais deste grupo destacam-se as castas Cabernet Sauvignon, Merlot e Petit Verdot com teores médios de procianidina B1 superiores a 40 mg/L, bem como a casta Alicante Bouschet com teores médios de epicatequina superiores a 35 mg/L e as castas Tinta Miúda, Merlot e Alicante Bouschet com teores médios de catequina superiores a 30 mg/L (Figura 4.20).

É de realçar que a catequina e a epicatequina apresentam concentrações bastante variáveis não só entre castas, mas também entre vinhos da mesma casta, verificando-se por isso gamas de concentração amplas e com coeficientes de variação de amostra elevados.

Apesar de ausente na maior parte dos vinhos, foi possível detectar concentrações não vestigiais de hidroxitirosol nas castas Alfrocheiro, Alicante Bouschet, Castelão e Vinhão sendo o respectivo valor médio nesta última casta, significativamente superior às restantes.

Tabela 4.15: Média de compostos identificados a 280nm (mg/L), para o conjunto de vinhos tintos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	Ácido quínico		Ácido gálico		Hidroxitirosol		Ácido síringico		Catequina		Procianidina B1		Galato de Etilo		Epicatequina		SOMA - AHB	
	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)
Alfrocheiro, n= 3	2,0 <sup>a</sup>	65,2	50,3 <sup>abc</sup>	15,9	3,6 <sup>b</sup>	10,7	6,4 <sup>ab</sup>	62,8	24,7 <sup>bc</sup>	38,8	20,6 <sup>abc</sup>	97,1	1,0 <sup>ab</sup>	86,6	28,4 <sup>bc</sup>	150,0	168,9 <sup>abcd</sup>	39,7
Aragonez-Tinta Roriz, n=20	4,0 <sup>ab</sup>	54,4	39,0 <sup>ab</sup>	34,8	n.d. <sup>a</sup>	0,0	7,0 <sup>ab</sup>	63,3	n.d. <sup>a</sup>	0,0	15,2 <sup>a</sup>	73,5	6,4 <sup>d</sup>	54,7	5,3 <sup>a</sup>	112,4	111,9 <sup>a</sup>	30,2
Alicante Bouschet, n=18	4,6 <sup>b</sup>	63,0	60,7 <sup>cd</sup>	26,2	3,2 <sup>b</sup>	109,5	9,6 <sup>b</sup>	48,7	33,8 <sup>c</sup>	94,0	34,9 <sup>abcd</sup>	67,4	n.d. <sup>a</sup>	0,0	37,0 <sup>c</sup>	78,9	209,2 <sup>cd</sup>	31,7
Cabernet Sauvignon, n=19	3,6 <sup>ab</sup>	57,7	57,9 <sup>bcd</sup>	29,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	7,8 <sup>ab</sup>	87,4	27,9 <sup>bc</sup>	108,0	45,4 <sup>cd</sup>	54,3	4,b <sup>cd</sup>	75,5	4,5 <sup>a</sup>	300,4	200,5 <sup>bcd</sup>	31,5
Castelão, n=19	2,9 <sup>ab</sup>	32,1	40,0 <sup>ab</sup>	35,9	3,3 <sup>b</sup>	70,6	2,5 <sup>a</sup>	191,5	n.d. <sup>a</sup>	0,0	19,7 <sup>ab</sup>	67,0	0,8 <sup>ab</sup>	235,0	15,6 <sup>ab</sup>	71,3	129,8 <sup>a</sup>	23,8
Merlot, n=3	2,5 <sup>ab</sup>	18,8	64,6 <sup>cd</sup>	28,1	n.d. <sup>a</sup>	0,0	9,0 <sup>b</sup>	71,0	34,0 <sup>c</sup>	21,4	42,7 <sup>bcd</sup>	73,6	6,9 <sup>d</sup>	75,1	7,8 <sup>a</sup>	118,6	207,9 <sup>cd</sup>	21,3
Petit Verdot, n=8	5,1 <sup>b</sup>	111,5	77,2 <sup>d</sup>	34,7	n.d. <sup>a</sup>	0,0	8,0 <sup>ab</sup>	95,0	29,9 <sup>bc</sup>	108,0	48,6 <sup>d</sup>	87,0	2,1 <sup>abc</sup>	214,6	6,2 <sup>a</sup>	270,3	227,5 <sup>e</sup>	24,9
Syrah, n=25	3,4 <sup>ab</sup>	58,8	48,0 <sup>abc</sup>	41,3	n.d. <sup>a</sup>	0,0	7,7 <sup>ab</sup>	56,7	n.d. <sup>a</sup>	0,0	22,3 <sup>abc</sup>	71,2	7,6 <sup>d</sup>	65,3	17,8 <sup>ab</sup>	154,9	135,7 <sup>a</sup>	34,4
Tinta Miúda*, n=1	1,9 <sup>a</sup>	-	37,9 <sup>ab</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	4,8 <sup>ab</sup>	-	35,2 <sup>c</sup>	-	17,0 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	125,1 <sup>a</sup>	-
Touriga Nacional, n=52	3,5 <sup>ab</sup>	51,6	50,3 <sup>abc</sup>	38,9	n.d. <sup>a</sup>	0,0	8,7 <sup>b</sup>	67,8	18,2 <sup>abc</sup>	90,0	32,1 <sup>abcd</sup>	74,0	2,0 <sup>abc</sup>	91,1	n.d. <sup>a</sup>	0,0	156,6 <sup>abc</sup>	36,6
Trincadeira, n=10	4,4 <sup>ab</sup>	48,3	48,6 <sup>abc</sup>	31,9	n.d. <sup>a</sup>	0,0	5,5 <sup>ab</sup>	73,9	10,8 <sup>ab</sup>	132,4	29,7 <sup>abcd</sup>	86,1	5,6 <sup>cd</sup>	118,8	n.d. <sup>a</sup>	0,0	145,8 <sup>ab</sup>	33,4
Vinhão, n=12	3,0 <sup>ab</sup>	55,6	36,3 <sup>a</sup>	41,9	6,3 <sup>c</sup>	69,4	10,6 <sup>b</sup>	44,2	17,8 <sup>abc</sup>	103,0	16,9 <sup>a</sup>	116,0	4,2 <sup>bcd</sup>	117,4	8,4 <sup>a</sup>	151,8	144,5 <sup>ab</sup>	33,9

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre castas, de acordo como o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). \* No caso da casta Tinta Miúda os valores apresentados não são médias mas sim os valores obtidos para o único vinho desta casta pelo que não se apresentam coeficientes de variação de amostra.



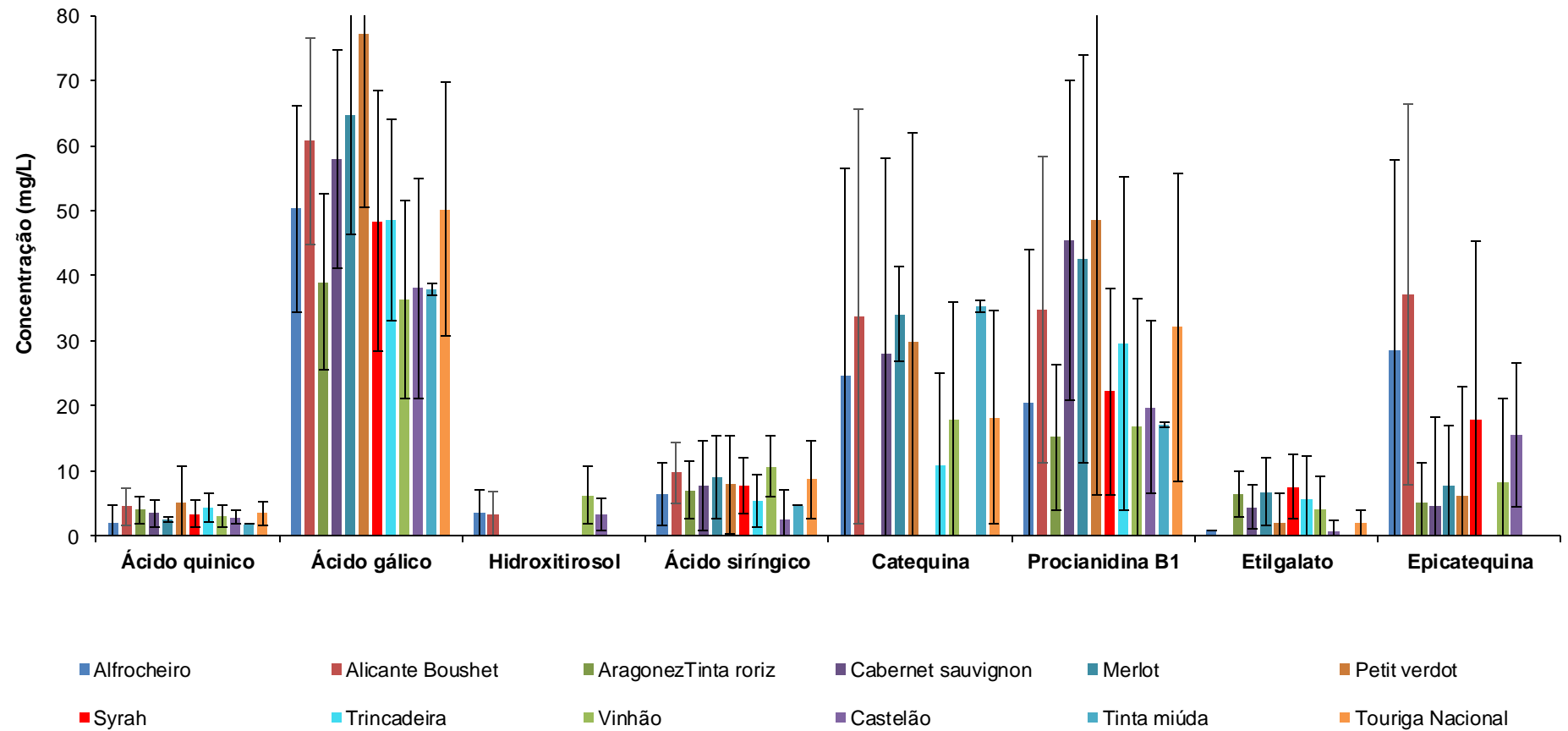


Figura 4.20: Comparação das concentrações médias de compostos hidroxibenzoicos e outros, detectados a 280 nm, em castas utilizadas para produzir vinhos tintos.

O perfil de ácidos hidroxicinâmicos das castas de vinhos tintos apresentou como componente principal o ácido trans-cafárico, com concentrações médias entre 13,2 e 43,4 mg/L, destacando-se as castas Alicante Bouschet, Touriga Nacional e Alfrocheiro (Tabela 4.16).

O ácido cis-coutárico esteve também presente em todas as castas analisadas em concentrações iguais ou superiores a 5,1 mg/L (Vinhão) e atingindo o valor de 13,9 mg/L para a casta Alicante Bouschet. Neste caso (e tal como para o ácido trans-cafárico), não se observa uma diferença marcada entre castas francesas e castas portuguesas, registando-se teores médios de ácido cis-coutárico superiores a 10 mg/L para as castas francesas Petit Verdot (10,3 mg/L) e Syrah (10,9 mg/L), mas também para as castas portuguesas Castelão (12,0 mg/L) e Touriga Nacional (12,1 mg/L).

Outros ácidos hidroxicinâmicos com teores médios superiores a 10 mg/L em algumas castas foram o trans-coutárico e o trans-cafeico, mas apresentaram uma maior variabilidade nas suas concentrações médias, não sendo mesmo detectados em algumas castas.

A concentração média mais elevada de ácido trans-coutárico foi registada para a casta Alicante Bouschet mas esta foi a excepção de entre as castas francesas pois as restantes apresentaram valores entre o 0,6 mg/L (Petit Verdot) e 2,6 mg/L (Cabernet Sauvignon), não se detectando este ácido na casta Syrah.

Em contrapartida, registaram-se valores médios numa gama de 9,3 a 16,6 mg/L, para as castas portuguesas Alfrocheiro, Aragonez/Tinta Roriz, Tinta Miúda, Touriga Nacional e Vinhão, significativamente superiores às concentrações médias deste ácido nas restantes castas excepto na casta Alicante Bouschet (Tabela 4.16, Figura 4. 21).

No caso do ácido trans-cafeico também se observou bastante variabilidade entre médias de diferentes castas, destacando-se as castas francesas numa gama de 4,0 mg/L (Alicante Bouschet) até 22,0 mg/L (Petit Verdot) mas observando-se também médias comparáveis para as castas portuguesas Castelão (8,9 mg/L) e Trincadeira (8,0 mg/L). Este ácido em particular tem uma relevância biológica considerável sendo de destacar a sua actividade antitumoral (Guo *et al.*, 2015), o que confere um valor particular aos vinhos com concentrações relevantes deste composto.

Outro componente fenólico do vinho cuja importância tem sido destacada é o resveratrol, um estilbeno cujas propriedades anti-tumorais têm sido amplamente documentadas (Fernández-Mar *et al.*, 2012; Feijóo *et al.*, 2008), pelo que, mesmo quando presente em concentrações moderadas, é considerado um componente relevante para as propriedades biológicas do vinho (Paulo *et al.*, 2011).

Nas castas estudadas encontraram-se concentrações relativamente baixas de resveratrol destacando-se a casta Alfrocheiro com um valor médio de 3,9 mg/L, significativamente superior às restantes castas

e um coeficiente de variação de amostra de 30,6%, o que indica alguma homogeneidade de valores individuais.

A casta Tinta Miúda apresentou o valor médio mais alto a seguir ao Alfrocheiro, o que está de acordo com os resultados obtidos por Sun e colaboradores (Sun *et al.*, 2003) para a mesma casta. Também as castas Castelão e Touriga Nacional apresentaram valores mais elevados de resveratrol do que as castas francesas.

O ácido trans-ferúlico apresentou valores elevados em duas castas portuguesas nomeadamente a Castelão e a Alfrocheiro sendo na primeira significativamente superior a todas as restantes castas.

Em termos globais, quanto aos teores médios de ácidos hidroxicinâmicos e estilbenos totais destacaram-se as castas nacionais Alfrocheiro e Touriga Nacional bem como a casta francesa Alicante Bouschet que apresentaram concentrações superiores a 100 mg/L.

A rutina foi o componente principal do perfil dos flavonóis dos vinhos tintos monocasta analisados neste trabalho. Este componente, apresentou concentrações médias de 5,1 a 21,8 mg/L, com principal relevo para as castas Merlot, Petit Verdot, Syrah e Tinta miúda (Tabela 4.17, Figura 4.22). Destaca-se o vinho da casta Tinta Miúda por apresentar o valor superior de todos os vinhos analisados e ser uma casta nacional. No entanto, como se trata apenas de uma amostra, não podemos considerar este valor representativo das características da casta.

A miricetina glucosídeo, esteve presente em todas as amostras, com a excepção dos vinhos da casta alfrocheiro, onde não foi detectada. Nos outros vinhos, as concentrações deste compostos variaram entre 4,8 mg/L (Touriga Nacional) a 12,9 mg/L (Cabernet Sauvignon e Petit Verdot).

A distinção entre castas portuguesas e estrangeiras não é muito marcada, pois valores para as castas nacionais é inferior a 11,6 mg/L (Aragonez/Tinta roriz) e para as outras castas, as concentrações são inferiores a 12,9 mg/L (Cabernet Sauvignon e Petit Verdot).

A laricitrina glucosídeo esteve presente em todas as amostras analisadas, em concentrações inferiores a 11,3 mg/L (Petit Verdot), apresentando valores mais baixos (4,2 mg/L), na casta Alfrocheiro. Não foram consideradas diferenças muito significativas entre as castas portuguesas e as estrangeiras, ressaltando o facto de o valor mais baixo pertencer a uma casta portuguesa (Alfrocheiro) e o valor mais alto a uma casta estrangeira (Petit Verdot).

A miricetina destaca-se na casta portuguesa Vinhão (11,2 mg/L), com o valor mais alto e significamente superior a todas as outras castas. Outras castas portuguesas também com valores altos são a Castelão (6,8 mg/L) e Aragonez/Tinta Roriz (6,1 mg/L). As castas francesas apresentaram valores inferiores a 5,9 mg/L.

A quercetina é outro flavono com relevância dentro desta classe. Este composto, apresentou valores entre 2,4 mg/L (Vinhão) e 8,4 mg/L (Alfrocheiro), ambas castas portuguesas. Nas outras castas desta origem, destaca-se a Tinta Miúda (6,4 mg/L), que não difere estatisticamente da Alfrocheiro. As castas estrangeiras situam-se em valores mais baixos, apresentando uma gama de 3,2 mg/L (Alicante Bouschet) a 4,9 mg/L (Syrah), não apresentando diferenças estatísticas significativas entre elas.

O campferol não foi detectado nos vinhos das castas Alfrocheiro, Petit Verdot e Vinhão. As restantes castas apresentaram valores inferiores a 1,2 mg/L (Tinta Miúda), em que o Castelão (1,0 mg/L), também não apresentou diferenças estatísticas em relação à Tinta Miúda. As concentrações deste composto apresentou uma grande variabilidade entre amostras, em que o valor máximo foi apresentado pela casta Alicante Bouschet (246,1 mg/L), o que nos indica a grande variabilidade de concentrações de campferol nos vinhos desta casta, em que possivelmente não foi detectado em alguns vinhos.

A concentração média mais elevada para a Laricitrina, foi registada para a casta Alfrocheiro (1,2 mg/L), mas em que o valor não difere da casta Syrah (0,8 mg/L). As concentrações das outras castas, situaram-se em valores inferiores, não havendo diferenças distintas entre elas. Este compostos também apresentou um coeficiente de variação da amostra elevado, na generalidade, inferior a (201,3%), o que à semelhança do campferol também indica a diversidade de concentrações nos vinhos em que este composto foi detectado.

Tabela 4.16: Média de compostos identificados a 320nm (mg/L), para o conjunto de vinhos tintos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	trans-caftárico		cis-caftárico		trans-coutárico		cis-coutárico		trans cafeico		trans-fertárico		trans-p-coumárico		trans-ferúlico		Resveratrol		SOMA - AHC	
	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)
Alfrocheiro, n=3	37,1 <sup>d</sup>	20,0	8,4 <sup>c</sup>	22,1	15,0 <sup>cd</sup>	13,4	8,0 <sup>ab</sup>	37,8	3,1 <sup>ab</sup>	72,2	2,6 <sup>bcd</sup>	33,3	3,8 <sup>ab</sup>	79,1	5,0 <sup>cd</sup>	51,3	3,9 <sup>e</sup>	30,6	103,4 <sup>de</sup>	14,6
Aragonez-Tinta Roriz, n=20	19,9 <sup>abc</sup>	44,7	1,4 <sup>ab</sup>	165,9	15,2 <sup>cd</sup>	48,7	8,9 <sup>ab</sup>	41,8	n.d. <sup>a</sup>	0,0	3,1 <sup>bcd</sup>	62,9	4,5 <sup>ab</sup>	73,8	1,9 <sup>abcd</sup>	125,6	1,2 <sup>abcd</sup>	102,4	68,2 <sup>abc</sup>	30,2
Alicante Bouschet, n=18	43,4 <sup>d</sup>	38,6	2,4 <sup>ab</sup>	204,6	20,3 <sup>d</sup>	65,0	13,9 <sup>b</sup>	65,1	4,0 <sup>abc</sup>	89,3	5,3 <sup>e</sup>	58,4	5,4 <sup>ab</sup>	96,8	3,7 <sup>bcd</sup>	75,7	1,4 <sup>bcd</sup>	91,1	109,4 <sup>e</sup>	32,3
Cabernet Sauvignon, n=19	17,9 <sup>ab</sup>	62,7	0,8 <sup>ab</sup>	162,1	2,6 <sup>ab</sup>	111,1	8,3 <sup>ab</sup>	74,9	9,9 <sup>d</sup>	65,3	1,1 <sup>abc</sup>	105,9	3,5 <sup>ab</sup>	124,6	1,9 <sup>abcd</sup>	157,3	0,5 <sup>abc</sup>	102,4	64,3 <sup>abc</sup>	34,1
Castelão, n=19	28,1 <sup>abcd</sup>	29,8	n.d. <sup>a</sup>	0,0	1,8 <sup>a</sup>	58,0	12,0 <sup>ab</sup>	38,3	8,9 <sup>cd</sup>	59,5	2,2 <sup>abcd</sup>	159,3	5,4 <sup>ab</sup>	51,8	5,1 <sup>d</sup>	102,3	1,7 <sup>cd</sup>	60,6	78,7 <sup>bcd</sup>	17,6
Merlot, n=3	13,2 <sup>a</sup>	29,7	0,6 <sup>ab</sup>	150,0	1,8 <sup>a</sup>	93,0	5,4 <sup>a</sup>	51,1	9,8 <sup>d</sup>	53,3	n.d. <sup>a</sup>	0,0	3,3 <sup>ab</sup>	76,3	3,2 <sup>abcd</sup>	77,6	0,9 <sup>abcd</sup>	75,3	51,9 <sup>ab</sup>	11,0
Petit Verdot, n=8	34,5 <sup>cd</sup>	56,9	0,8 <sup>ab</sup>	270,3	0,6 <sup>a</sup>	178,3	10,3 <sup>ab</sup>	104,5	22,0 <sup>e</sup>	45,8	0,9 <sup>ab</sup>	94,6	6,0 <sup>b</sup>	82,6	1,4 <sup>abc</sup>	88,5	0,7 <sup>abc</sup>	104,8	89,6 <sup>cde</sup>	29,1
Syrah, n=25	21,5 <sup>abc</sup>	43,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	10,9 <sup>ab</sup>	44,6	11,1 <sup>d</sup>	41,1	4,2 <sup>de</sup>	43,0	5,9 <sup>b</sup>	44,4	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	58,5 <sup>ab</sup>	24,6
Tinta Miúda, n=1	29,9 <sup>bcd</sup>	-	3,9 <sup>b</sup>	-	12,3 <sup>c</sup>	-	7,3 <sup>ab</sup>	-	0,8 <sup>a</sup>	-	2,9 <sup>bcd</sup>	-	2,4 <sup>ab</sup>	-	0,1 <sup>ab</sup>	2,5	2,0 <sup>d</sup>	-	79,9 <sup>bcd</sup>	-
Touriga Nacional, n=52	39,3 <sup>d</sup>	44,8	2,2 <sup>ab</sup>	194,7	16,6 <sup>cd</sup>	45,8	12,1 <sup>ab</sup>	60,3	1,5 <sup>a</sup>	146,2	3,6 <sup>cde</sup>	61,7	6,3 <sup>b</sup>	58,1	3,7 <sup>bcd</sup>	108,8	1,7 <sup>bcd</sup>	86,5	101,2 <sup>de</sup>	32,6
Trincadeira, n=10	13,2 <sup>a</sup>	96,0	2,8 <sup>ab</sup>	179,8	2,1 <sup>ab</sup>	52,0	5,3 <sup>a</sup>	102,7	8,0 <sup>bcd</sup>	44,9	0,8 <sup>ab</sup>	215,9	2,8 <sup>ab</sup>	93,9	1,8 <sup>abcd</sup>	57,0	0,5 <sup>ab</sup>	93,0	48,6 <sup>a</sup>	39,3
Vinhão, n=12	20,3 <sup>abc</sup>	41,8	0,5 <sup>ab</sup>	89,1	9,3 <sup>bc</sup>	47,9	5,1 <sup>a</sup>	86,4	1,4 <sup>a</sup>	76,3	2,3 <sup>abcd</sup>	56,6	1,4 <sup>a</sup>	111,0	2,1 <sup>abcd</sup>	88,8	n.d. <sup>a</sup>	0,0	62,2 <sup>abc</sup>	34,8

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre castas, de acordo como teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). \* No caso da casta Tinta Miúda os valores apresentados não são médias mas sim os valores obtidos para o único vinho desta casta pelo que não se apresentam coeficientes de variação de amostra.

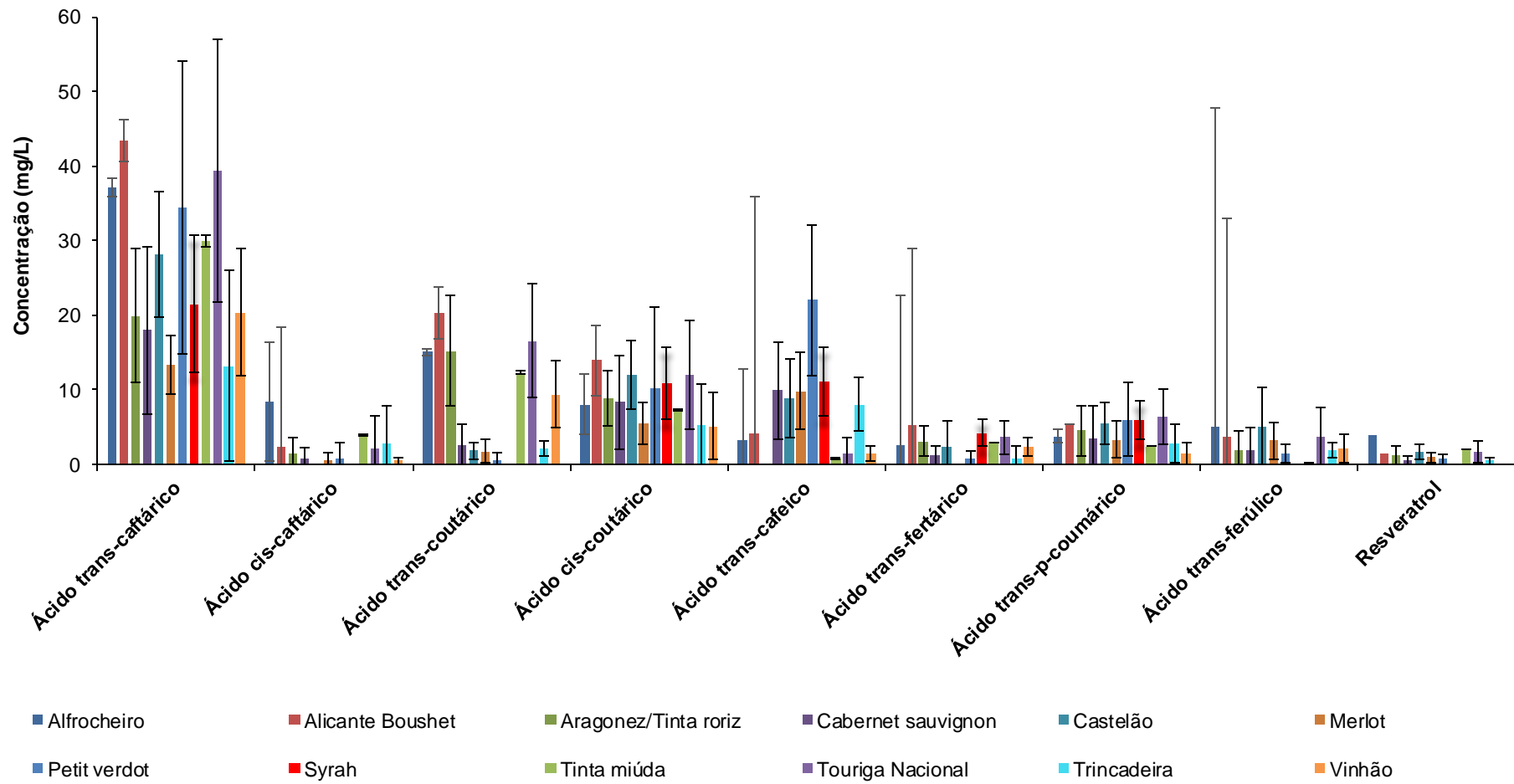


Figura 4.21: Comparação das concentrações médias de compostos fenólicos detectados a 320 nm, em castas utilizadas para produzir vinhos tintos.

Tabela 4.17: Média de compostos identificados a 360nm (mg/L), para o conjunto de vinhos tintos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	Miricetina glucosídeo		Rutina		Laricitrina glucosídeo		Miricetina		Quercetina		Campferol		Laricitrina		SOMA - Flav	
	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)
Alfrocheiro, n=3	n.d. <sup>a</sup>	0,0	5,1 <sup>a</sup>	19,5	4,2 <sup>a</sup>	11,0	3,2 <sup>ab</sup>	80,5	8,4 <sup>d</sup>	62,4	n.d. <sup>a</sup>	0,0	1,2 <sup>c</sup>	52,9	22,2 <sup>a</sup>	23,1
Aragonez-Tinta Roriz, n=20	11,6 <sup>b</sup>	83,3	11,9 <sup>abcd</sup>	65,4	5,9 <sup>ab</sup>	60,2	6,1 <sup>b</sup>	62,6	3,5 <sup>ab</sup>	51,0	0,4 <sup>abc</sup>	131,6	0,5 <sup>ab</sup>	87,6	39,9 <sup>ab</sup>	49,3
Alicante Bouschet, n=18	7,6 <sup>ab</sup>	77,3	9,7 <sup>abc</sup>	91,1	9,7 <sup>bcd</sup>	52,6	4,4 <sup>ab</sup>	63,9	3,2 <sup>ab</sup>	79,3	0,2 <sup>ab</sup>	246,1	0,6 <sup>abc</sup>	106,7	35,4 <sup>ab</sup>	50,9
Cabernet Sauvignon, n=19	12,9 <sup>b</sup>	172,4	15,1 <sup>abcd</sup>	53,0	8,2 <sup>abcd</sup>	39,5	5,9 <sup>b</sup>	53,0	4,3 <sup>abc</sup>	44,0	0,2 <sup>ab</sup>	202,5	0,6 <sup>a<sup>b</sup></sup>	99,0	47,1 <sup>b</sup>	57,9
Castelão, n=19	5,9 <sup>ab</sup>	70,6	13,1 <sup>abcd</sup>	43,1	6,3 <sup>abc</sup>	40,2	6,8 <sup>b</sup>	43,4	5,7 <sup>bcd</sup>	45,6	1,0 <sup>cd</sup>	61,2	0,8 <sup>abc</sup>	65,1	39,6 <sup>ab</sup>	36,3
Merlot, n=3	9,3 <sup>ab</sup>	31,7	17,5 <sup>bcd</sup>	14,4	6,2 <sup>abc</sup>	32,1	3,2 <sup>a<sup>b</sup></sup>	39,3	4,0 <sup>abc</sup>	63,9	0,2 <sup>ab</sup>	150,0	0,4 <sup>ab</sup>	92,5	40,8 <sup>ab</sup>	12,4
Petit Verdot, n=8	12,9 <sup>b</sup>	75,3	17,3 <sup>bcd</sup>	88,8	11,3 <sup>d</sup>	34,0	4,6 <sup>ab</sup>	27,4	3,3 <sup>ab</sup>	57,4	n.d. <sup>a</sup>	0,0	0,5 <sup>a<sup>b</sup></sup>	109,2	49,9 <sup>b</sup>	55,7
Syrah, n=25	11,5 <sup>b</sup>	80,3	18,8 <sup>cd</sup>	74,3	10,5 <sup>cd</sup>	51,4	5,4 <sup>b</sup>	65,0	4,9 <sup>abc</sup>	59,9	0,7 <sup>bcd</sup>	89,4	0,8 <sup>b<sup>c</sup></sup>	91,4	52,7 <sup>b</sup>	53,8
Tinta Miúda, n=1	5,5 <sup>ab</sup>	-	21,8 <sup>d</sup>	-	7,7 <sup>abcd</sup>	-	1,7 <sup>a</sup>	-	6,4 <sup>cd</sup>	-	1,2 <sup>d</sup>	-	0,7 <sup>a<sup>bc</sup></sup>	-	45,0 <sup>ab</sup>	-
Touriga Nacional, n=52	4,8 <sup>a<sup>b</sup></sup>	111,5	9,5 <sup>abc</sup>	87,2	7,4 <sup>abcd</sup>	49,9	4,9 <sup>ab</sup>	65,8	3,4 <sup>ab</sup>	70,9	0,3 <sup>a<sup>b</sup></sup>	186,0	0,6 <sup>abc</sup>	73,7	31,0 <sup>ab</sup>	59,1
Trincadeira, n=10	9,6 <sup>ab</sup>	68,5	12,7 <sup>abcd</sup>	30,1	6,1 <sup>abc</sup>	35,0	4,4 <sup>ab</sup>	66,4	2,9 <sup>a</sup>	37,6	0,4 <sup>abc</sup>	62,5	0,4 <sup>ab</sup>	90,1	36,7 <sup>ab</sup>	27,6
Vinhão, n=12	6,5 <sup>ab</sup>	90,8	7,1 <sup>ab</sup>	66,9	6,3 <sup>abc</sup>	41,9	11,2 <sup>c</sup>	30,9	2,4 <sup>a</sup>	54,3	n.d. <sup>a</sup>	0,0	0,2 <sup>a</sup>	201,3	33,7 <sup>ab</sup>	33,5

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre castas, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). \* No caso da casta Tinta Miúda os valores apresentados não são médias, mas sim os valores obtidos para o único vinho desta casta pelo que não se apresentam coeficientes de variação de amostra.

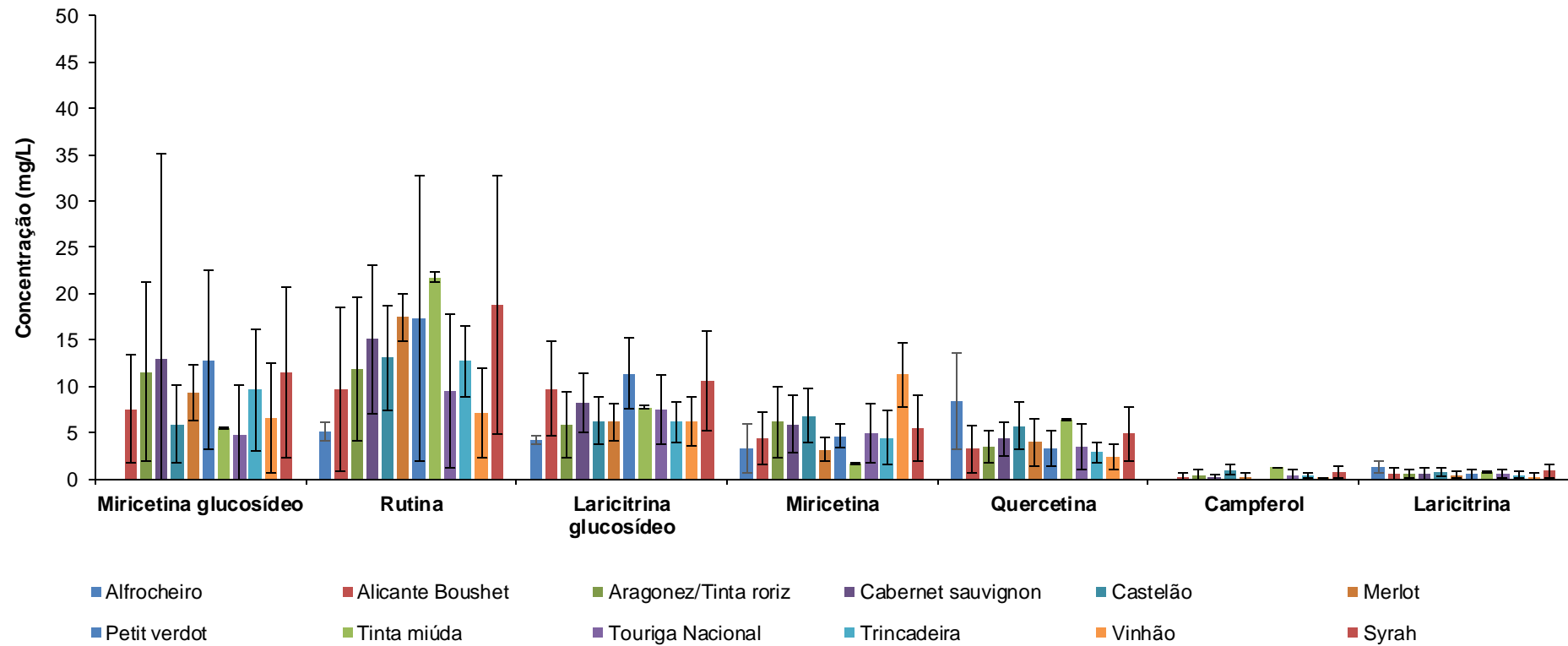


Figura 4.22: Comparação das concentrações médias de compostos fenólicos detectados a 360 nm, em castas utilizadas para produzir vinhos tintos.



#### 4.6.4.2 Vinhos Rosés

As concentrações médias dos compostos identificados a 280 nm, 320 nm e 360 nm, para os compostos fenólicos individuais, são apresentadas, nas Tabelas 4.18 a 4.20 e nas Figuras 4.23 a 4.25.

Como seria de esperar, e principalmente, devido ao processo de vinificação, como já foi referido anteriormente, as concentrações dos compostos fenólicos totais é consideravelmente inferior aos vinhos tintos, pelo que estes resultados dos vinhos rosés são espectáveis.

Para os compostos determinados a 280 nm, as concentrações médias apresentadas, situaram-se na gama de compostos não detectados, como sendo o caso do hidroxitirosol, ácido siríntrico, catequina, galato de etilo e epicatequina, nas várias castas e 4,3 mg/L (ácido quínico, Aragonez/Tinta Roriz) (Tabela 4.18, Figura 4.23).

A catequina não foi detectada em nenhuma amostra de vinho rosés, enquanto que o hidroxitirosol (2,1 mg/L), foi detectado na casta Castelão bem como o galato de etilo (1,4 mg/L), detectado apenas na Aragonez/Tinta Roriz. Nesta casta, o ácido siríntrico também não foi detectado.

Devido à grande variabilidade de resultados nas quatro amostras de Touriga Nacional, os coeficientes de variação também foram elevados em todos compostos detectados (101,6% a 144,6%). Na casta Castelão, também houve um  $CV_a$  (%), na mesma ordem de valores da casta Touriga Nacional, para o ácido gálico e para a Touriga Nacional.

As concentrações médias dos compostos determinados a 320 nm, foram inferiores a 30,9 mg/L (ácido trans-caftárico, Aragonez/Tinta Roriz), sendo este o composto detectado em maior concentração neste comprimento de onda, como acontece nos vinhos tintos (Tabela 4.19, Figura 4.24).

O ácido cis-caftárico, não foi detectado na casta Aragonez/Tinta roriz, bem como, na casta Castelão. A concentração deste ácido na casta Touriga Nacional, também foi muito baixa, mas ainda assim com um valor de 0,4 mg/L.

À semelhança dos ácidos hidroxibenzóicos e outros, detectados a 320 nm, é a casta Touriga Nacional que apresenta uma maior dispersão de resultados, apresentando coeficientes de variação de amostra que variaram entre 22,7 % (ácido trans-p-coumárico) e 136,3 % (ácido cafeico), valores que evidenciam a diversidade de composição e propriedades nos vinhos analisados.

Os ácidos trans-coutárico e trans-p-coumárico, foram os ácidos que apresentaram um coeficiente de variação de amostra, mais homogéneo e inferior aos restantes compostos, que ainda assim, variou de 2,3 a 51,5% e 3,1 a 52,3%, respectivamente.

O resveratrol, composto com actividade biológica comprovada em vinhos, também foi quantificado nos vinhos rosés, mas em quantidades inferiores aos vinhos tintos. A sua concentração variou de 0,2 mg/L (Castelão) a 0,7 mg/L (Aragonez/Tinta Roriz). Nos vinhos rosés da casta touriga Nacional, a concentração deste composto foi de 0,2 mg/L, não sendo estatisticamente significativa a diferença entre os vinhos da casta Castelão.

Os flavonóis, apresentaram alguma homogeneidade de valores entre as castas em relação aos compostos individuais, não sendo muito significante estatisticamente a diferença entre as castas (Tabela 4.20, Figura 4.25).

O campferol e a laricitrina não foram detectados em nenhuma das amostras de vinhos rosés. Além destes compostos, não foram detectados também a laricitrina glucosídeo e a quercetina. A miricetina glucosídeo e a miricetina, apresentaram valores de 0,1 mg/L para estes dois compostos, não diferindo estatisticamente da Touriga Nacional, mas sim da Aragonez/Tinta Roriz, 3,7 mg/L e 2,3 mg/L, respectivamente.

A variabilidade de resultados apresentada é semelhante aos compostos detectados a 280 nm e 320nm, em que a casta Touriga Nacional continua a apresentar valores superiores de CV<sub>a</sub> (<163,9 %).

Tabela 4.18: Média de compostos identificados a 280nm (mg/L), para o conjunto de vinhos rosés de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	Ácido quínico		Ácido gálico		Hidroxitirosol		Ácido síringico		Catequina		Procianidina B1		Galato de Etilo		Epicatequina		SOMA - AHB	
	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)
Aragonez/Tinta Roriz, n=1	4,3 <sup>a</sup>	-	2,3 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	1,5 <sup>a</sup>	-	1,4 <sup>b</sup>	-	2,7 <sup>a</sup>	-	61,7 <sup>b</sup>	-
Castelão, n=3	2,8 <sup>a</sup>	52,3	1,9 <sup>a</sup>	150,1	2,1 <sup>a</sup>	150,1	2,9 <sup>a</sup>	39,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	2,4 <sup>a</sup>	79,9	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	46,5 <sup>ab</sup>	36,7
Touriga Nacional, n=4	2,1 <sup>a</sup>	141,4	3,2 <sup>a</sup>	144,6	n.d. <sup>a</sup>	0,0	0,4 <sup>a</sup>	105,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	3,8 <sup>a</sup>	101,6	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	27,3 <sup>a</sup>	59,6

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representamas diferenças significativas entre castas, de acordo como teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.19: Média de compostos identificados a 320nm (mg/L), para o conjunto de vinhos rosés de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	trans-caftárico		cis-caftárico		trans-coutárico		cis-coutárico		trans cafeico		trans-fertárico		trans-p-coumárico		trans-ferúlico		Resveratrol		SOMA - AHC	
	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)
Aragonez/Tinta Roriz, n=1	30,9 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	2,5 <sup>ab</sup>	-	15,5 <sup>b</sup>	-	6,3 <sup>b</sup>	-	0,9 <sup>a</sup>	-	1,9 <sup>a</sup>	-	1,1 <sup>b</sup>	-	0,7 <sup>b</sup>	-	72 <sup>b</sup>	-
Castelão, n=3	8,0 <sup>a</sup>	49,1	n.d. <sup>a</sup>	0,0	1,0 <sup>a</sup>	21,8	2,9 <sup>a</sup>	41,5	n.d. <sup>a</sup>	0,0	2,5 <sup>b</sup>	18,1	1,9 <sup>a</sup>	52,3	0,2 <sup>a</sup>	150,0	0,2 <sup>a</sup>	77,2	28,8 <sup>a</sup>	8,2
Touriga Nacional, n=4	21,1 <sup>a</sup>	112,1	0,4 <sup>a</sup>	120,9	3,2 <sup>b</sup>	51,5	5,1 <sup>ab</sup>	121,5	3,1 <sup>a</sup>	136,3	1,2 <sup>a</sup>	95,5	1,3 <sup>a</sup>	22,7	0,4 <sup>a</sup>	54,1	0,3 <sup>a</sup>	105,0	46,7 <sup>ab</sup>	79,2

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representamas diferenças significativas entre castas, de acordo como teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.20: Média de compostos identificados a 360nm (mg/L), para o conjunto de vinhos rosés de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	Miricetina glucosídeo		Rutina		Laricitrina glucosídeo		Miricetina		Quercetina		Campferol		Laricitrina		SOMA - Flav	
	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa(%)
Aragonez/Tinta Roriz, n=1	3,7 <sup>b</sup>	-	7,9 <sup>b</sup>	-	0,8 <sup>a</sup>	-	2,3 <sup>b</sup>	-	1,7 <sup>b</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	16,5 <sup>b</sup>	-
Castelão, n=3	0,1 <sup>a</sup>	150,0	0,5 <sup>a</sup>	150,1	n.d. <sup>a</sup>	0,0	0,1 <sup>a</sup>	150,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	0,8 <sup>a</sup>	150,0
Touriga Nacional, n=4	1,1 <sup>a</sup>	84,9	1,9 <sup>a</sup>	72,9	0,9 <sup>a</sup>	101,5	0,3 <sup>a</sup>	131,3	0,3 <sup>a</sup>	163,9	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	4,6 <sup>a</sup>	74,8

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representamas diferenças significativas entre castas, de acordo como teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

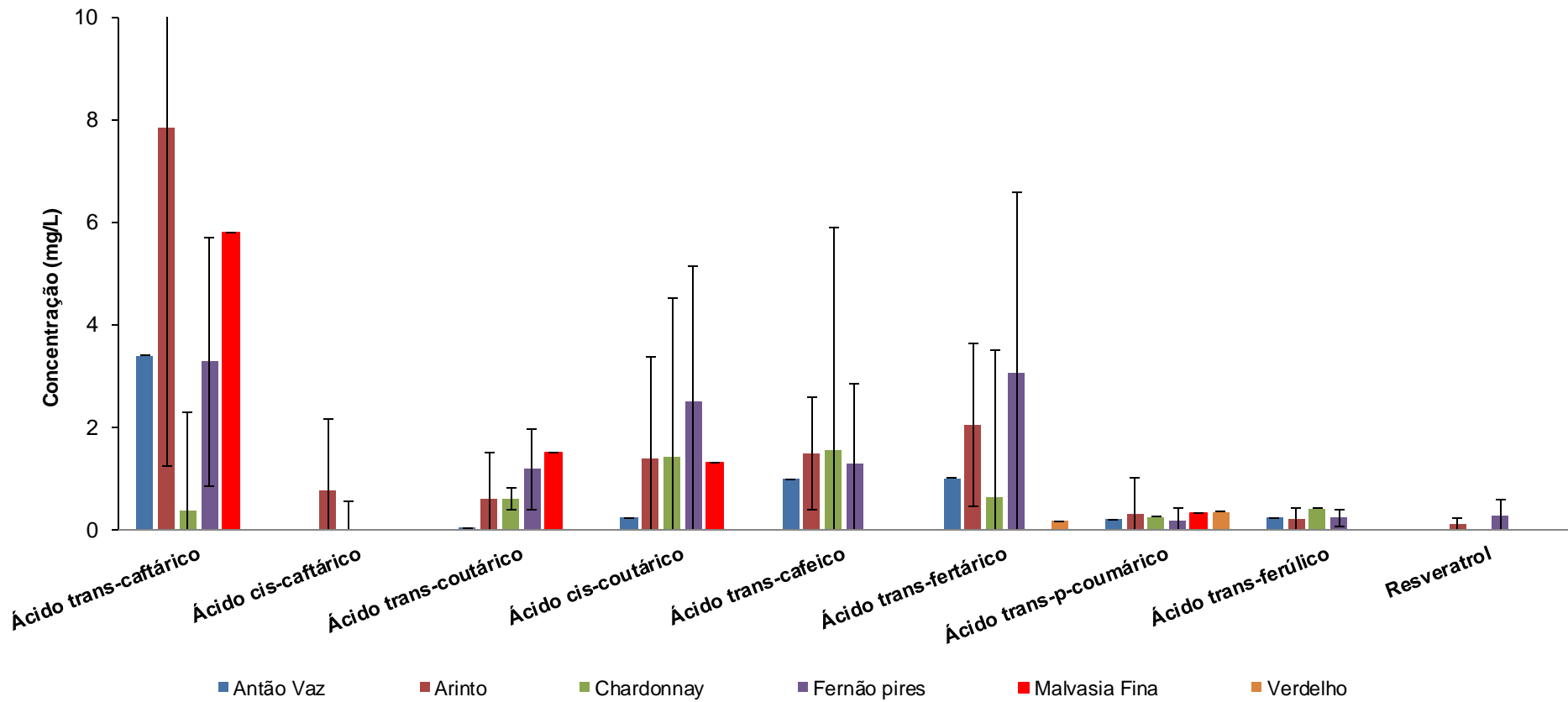


Figura 4.23: Concentrações médias dos compostos identificados a 280 nm, para os compostos fenólicos individuais em vinhos rosés.

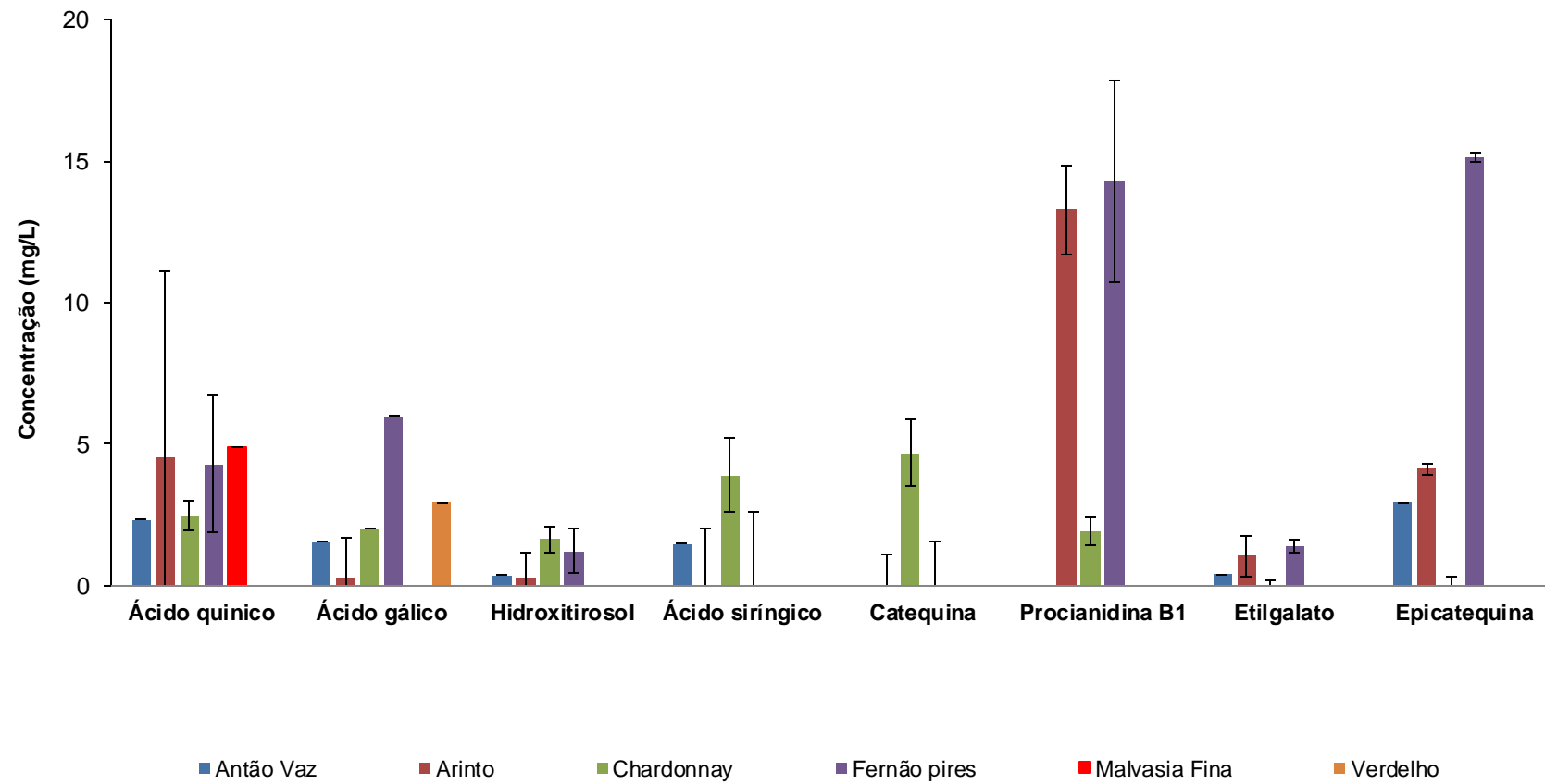


Figura 4.24: Concentrações médias dos compostos identificados a 320 nm, para os compostos fenólicos individuais em vinhos rosés.

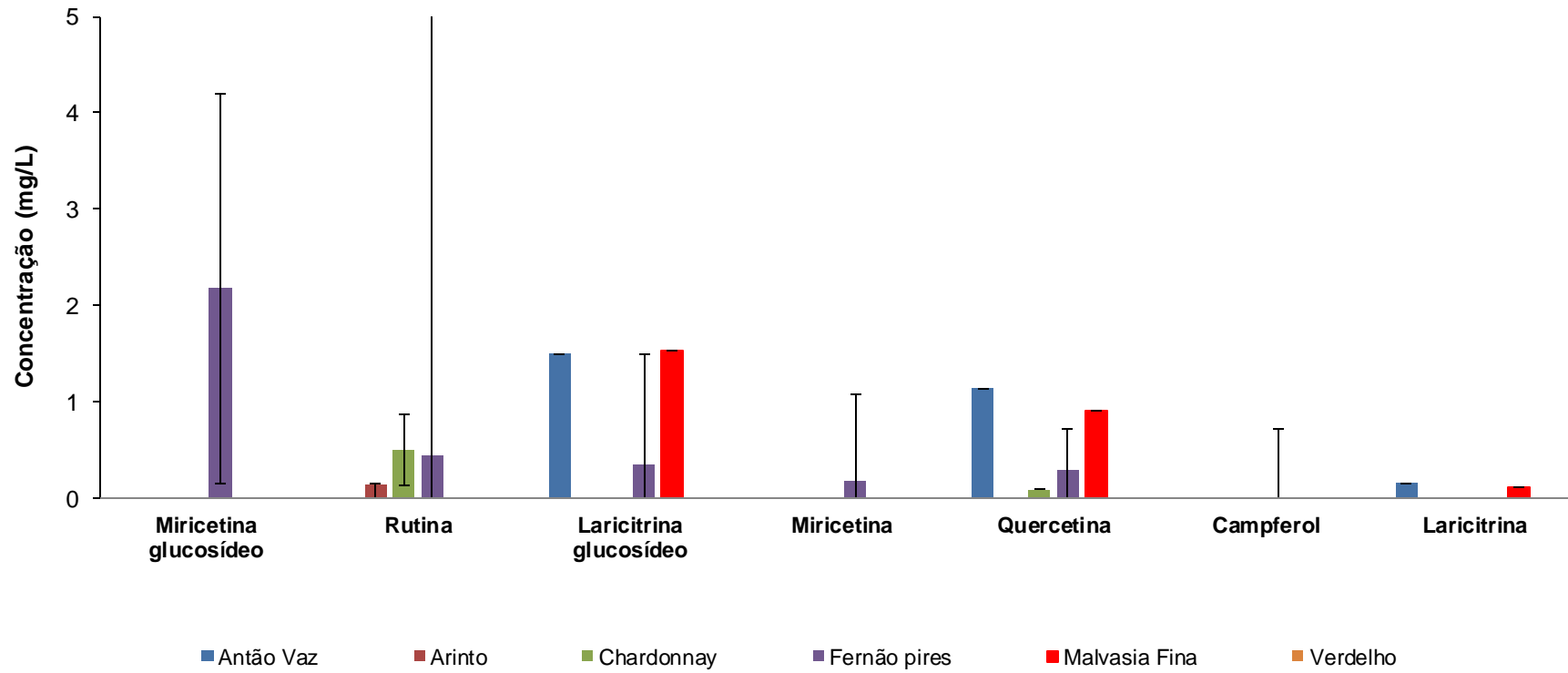


Figura 4.25: Concentrações médias dos compostos identificados a 360 nm, para os compostos fenólicos individuais em vinhos rosés.

#### 4.6.4.3 Vinhos Brancos

As médias das concentrações de compostos fenólicos individuais nas castas de vinhos brancos, são apresentadas nas Tabelas 4.21 a 4.23, para os compostos identificados a 280 nm, 320 nm e 360 nm.

Nos vinhos brancos, estão representados também, vinhos monocasta que só foi possível obter uma amostra, nomeadamente o vinho da casta Antão Vaz (Alentejo), Malvasia Fina (Dão) e Verdelho (Alentejo), o que compromete inteiramente os resultados de caracterização destas castas. A casta Arinto é a que tem uma maior representatividade de amostras.

Tem sido reportado com mais ênfase o teor de fenólicos em vinhos tintos, onde alguns autores referem, como sendo seis vezes superiores à concentração em vinhos brancos (Porgali e Buyuktuncel, 2012, Woraratphoka *et al.*, 2007). No entanto, outros autores que estudaram a relevância dos vinhos brancos, concluíram que os fenólicos do vinho branco são absorvidos e metabolizados no organismo, e podem contribuir positivamente contra doenças cardiovasculares e alguns tipos de carcinomas (Nardini *et al.*, 2009, Mitić *et al.*, 2010).

As concentrações médias dos compostos determinados a 280 nm, apresentaram um agama de resultados entre compostos não detectados em algumas castas, até ao valor de 14,3 mg/L (procianidina B1), nos vinhos da casta Fernão Pires. É neste composto que se encontram as concentrações mais elevadas. No entanto, também os vinhos da casta Arinto apresentam valores altos deste componente, mas que não diferem estatisticamente entre todas as outras castas e a Fernão Pires. Nas outras castas, a procianidina B1, não foi detectada ou apresenta valores muito baixos (Tabela 4.21).

Apesar de o ácido quínico e gálico, apresentarem concentrações maioritárias nos vinhos tintos, tal não acontece nos vinhos brancos. Existem mesmo castas, onde o ácido gálico não é quantificado, como é o caso da Malvasia Fina.

Nos restantes compostos, existem sempre vinhos monocasta em que não foram detectados. Por exemplo, o hidroxitirosol apresenta uma concentração mais alta na casta Chardonnay, mas esta concentração não difere de todas as outras castas, mesmo aquelas em que este componente não foi detectado. Ressalva-se também o facto de este composto apresentar um valor máximo de CV<sub>a</sub> (%) para a casta Arinto (290,4%), que indica uma grande heterogeneidade de resultados. A mesma situação se coloca para a catequina e para o galato de etilo.

A epicatequina apresenta um valor muito elevado para a casta Fernão Pires (15,1 mg/L), sendo estatisticamente diferentes de todas as outras em que a gama de concentrações é de valores não detectados (Chardonnay, Malvasia Fina e Verdelho) até 4,1 mg/L (Arinto). A variabilidade de resultados para este composto é de 142,0% na casta Arinto, mas na casta Fernão Pires é bem inferior (53,3%).

Assim como nos vinhos tintos, a maior variabilidade de concentrações de fenólicos, foi observada para as amostras Arinto e Fernão Pires, que representam o maior número de amostras, 7 e 10, respectivamente. Esta afirmação pode indicar a diversidade de concentrações nestes compostos, mas também a influência do facto, de haver amostras em que estes compostos não são detectados.

Na Tabela 4.21, também podemos observar que existe uma maior homogeneidade de resultados, ao contrário do que acontece com os compostos individuais, sendo a variação destes entre 38,9 mg/L (Antão Vaz) e 88,3 mg/L (Fernão Pires).

A média de compostos fenólicos identificados a 320 nm, apresentou como composto maioritário o ácido trans-caftárico, observando-se uma gama de valores entre a amostra de Verdelho, em que não foi detectado este composto e o Arinto, onde este ácido obteve um valor de 7,8 mg/L (Tabela 4.22).

O ácido trans-p-coumárico foi o único componente detectado a 320 nm, que esteve presente em todas as castas, se bem com valores muito baixos (0,2 a 0,3 mg/L). Em todos os outros compostos houve amostras em que os mesmos não são detectados e que apresentam valores também muito baixos, o que estatisticamente nos indica que não existem diferenças significativas, entre as castas.

A variabilidade, medida em CV<sub>a</sub>, mais alta registada para estes compostos, foi de 246,6%, para a casta Arinto em relação ao ácido trans-p-coumárico. Esta situação indica-nos que entre as 17 amostras analisadas existem valores com uma grande variedade de concentrações.

O resveratrol, composto indicado com actividade biológica relevante em vinhos tintos, apresentou um valor máximo de 0,3 mg/L (Fernão Pires), apesar de não ter sido detectado na maior parte das castas, excepto o Arinto, que apresentou um valor de 0,1 mg/L. Estes valores estão de acordo com os encontrados por Sun e colaboradores em amostras Chardonnay e Fernão Pires (Sun *et al.* 2003).

Em termos globais, quanto aos teores médios de flavonóis, destacou-se a casta Fernão Pires, que apresentou concentrações médias de 15,1 mg/L, diferindo estatisticamente de todas as outras castas.

Quanto aos compostos individuais, observa-se que as castas Malvasia Fina e Verdelho, são completamente pobres em flavonóis, pois não foram detectados estes compostos nestas duas castas. No entanto, a miricetina glucosídeo, foi detectada na amostra Malvasia Fina, com um valor relativamente superior aos restantes, 4,9 mg/L.

Os restantes compostos, não apresentam valores estatisticamente diferentes entre si, para qualquer uma das castas, mesmo naquelas que não apresentaram detecção dos compostos individuais.



O campferol, apresentou valores elevados em duas amostras, no Arinto (13,3 mg/L) e também no Fernão Pires (14,3 mg/L). De ressaltar que os valores destas duas amostras, são mais elevados que a média dos vinhos tintos, onde este composto apresentou valores na ordem das décimas.

Tabela 4.21: Média de compostos identificados a 280nm (mg/L), para o conjunto de vinhos brancos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	Ácido quínico		Ácido gálico		Hidroxitiroso		Ácido síringico		Catequina		Procianidina B1		Galato de Etilo		Epicatequina		SOMA - AHC	
	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)
Arinto, n=17	4,5 <sup>a</sup>	64,4	0,3 <sup>a</sup>	185,2	0,3 <sup>a</sup>	290,5	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	13,3 <sup>a</sup>	106,8	1,0 <sup>a</sup>	184,4	4,1 <sup>a</sup>	142,0	57,4 <sup>ab</sup>	31,1
Antão Vaz, n=1	2,3 <sup>ab</sup>	-	1,5 <sup>a</sup>	-	0,4 <sup>a</sup>	-	1,5 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	0,4 <sup>a</sup>	-	3,0 <sup>a</sup>	-	38,9 <sup>a</sup>	-
Chardonnay, n=3	2,5 <sup>ab</sup>	77,3	1,2 <sup>a</sup>	27,8	1,6 <sup>a</sup>	12,5	3,9 <sup>b</sup>	79,4	4,7 <sup>a</sup>	92,9	1,9 <sup>a</sup>	150,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	60,4 <sup>ab</sup>	21,2
Fernão Pires, n=7	4,3 <sup>ab</sup>	63,0	6,0 <sup>a</sup>	193,9	1,2 <sup>a</sup>	113,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	14,3 <sup>a</sup>	71,9	1,4 <sup>a</sup>	176,1	15,1 <sup>b</sup>	53,3	88,3 <sup>c</sup>	38,8
Malvasia Fina, n=1	4,9 <sup>b</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	40,9 <sup>a</sup>	-
Verdelho, n=1	n.d. <sup>a</sup>	-	3,0 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	66,3 <sup>ab</sup>	-

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre castas, de acordo como teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.22: Média de compostos identificados a 320nm (mg/L), para o conjunto de vinhos brancos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	trans-caftárico		cis-caftárico		trans-coutárico		cis-coutárico		trans cafeico		trans-fertárico		trans-p-coumárico		trans-ferúlico		Resveratrol		SOMA - AHC	
	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa (%)
Arinto, n=17	7,8 <sup>a</sup>	84,2	0,7 <sup>a</sup>	190,1	0,6 <sup>ab</sup>	154,2	1,4 <sup>a</sup>	145,8	1,4 <sup>a</sup>	74,7	2,0 <sup>a</sup>	78,0	0,3 <sup>a</sup>	246,6	0,2 <sup>ab</sup>	104,1	0,1 <sup>a</sup>	111,1	26,3 <sup>b</sup>	42,4
Antão Vaz, n=1	3,4 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	0,2 <sup>a</sup>	-	1,0 <sup>a</sup>	-	1,0 <sup>a</sup>	-	0,2 <sup>a</sup>	-	0,2 <sup>ab</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	11,7 <sup>ab</sup>	-
Chardonnay, n=3	0,4 <sup>a</sup>	144,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	0,6 <sup>ab</sup>	75,5	1,4 <sup>a</sup>	91,3	1,5 <sup>a</sup>	76,3	0,6 <sup>a</sup>	75,1	0,2 <sup>a</sup>	86,3	0,4 <sup>b</sup>	81,4	n.d. <sup>a</sup>	0,0	18,1 <sup>ab</sup>	48,2
Fernão Pires, n=7	3,3 <sup>a</sup>	73,9	n.d. <sup>a</sup>	0,0	1,2 <sup>ab</sup>	66,6	2,5 <sup>a</sup>	105,1	1,3 <sup>a</sup>	120,2	3,0 <sup>a</sup>	116,0	0,2 <sup>a</sup>	121,7	0,2 <sup>ab</sup>	75,0	0,3 <sup>a</sup>	129,7	28,5 <sup>b</sup>	47,6
Malvasia Fina, n=1	5,8 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	1,5 <sup>b</sup>	-	1,3 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	0,3 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	18,5 <sup>ab</sup>	-
Verdelho, n=1	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	0,2 <sup>a</sup>	-	0,3 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	1,0 <sup>a</sup>	-

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam as diferenças significativas entre castas, de acordo como teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Tabela 4.23: Média de compostos identificados a 360nm (mg/L), para o conjunto de vinhos brancos de cada casta e o correspondente coeficiente de variação da amostra.

Compostos	Miricetina glucosídeo		Rutina		Laricitrina glucosídeo		Miricetina		Quercetina		Campferol		Laricitrina		Sum Flav	
	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa(%)	Média (mg/L)	CVa (%)	Média (mg/L)	CVa(%)
Arinto, n=17	4,5 <sup>ab</sup>	64,4	0,3 <sup>a</sup>	185,2	0,3 <sup>a</sup>	290,5	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	13,3 <sup>a</sup>	106,8	1,0 <sup>a</sup>	184,4	4,1 <sup>a</sup>	142,0
Antão Vaz, n=1	2,3 <sup>ab</sup>	-	1,5 <sup>a</sup>	-	0,4 <sup>a</sup>	-	1,5 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	0,4 <sup>a</sup>	-	3,0 <sup>a</sup>	-
Chardonnay, n=3	2,5 <sup>ab</sup>	77,3	1,2 <sup>a</sup>	27,8	1,6 <sup>a</sup>	12,5	3,9 <sup>b</sup>	79,4	4,7 <sup>a</sup>	92,9	1,9 <sup>a</sup>	150,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0
Fernão Pres, n=7	4,3 <sup>ab</sup>	63,0	6,0 <sup>a</sup>	193,9	1,2 <sup>a</sup>	113,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	n.d. <sup>a</sup>	0,0	14,3 <sup>a</sup>	71,9	1,4 <sup>a</sup>	176,1	15,1 <sup>b</sup>	53,3
Malvasia Fina, n=1	4,9 <sup>b</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-
Verdelho, n=1	n.d. <sup>a</sup>	-	3,0 <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-	n.d. <sup>a</sup>	-

Nota: Letras diferentes na mesma coluna, representam diferenças significativas entre castas, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



#### 4.6.5 Correlações

Neste capítulo procurou-se também avaliar a existência de correlações entre as concentrações de compostos fenólicos não corados entre si e com a actividade antioxidante dos mesmos vinhos. Pretende-se com esta análise avaliar a ocorrência simultânea dos vários componentes fenólicos e qual o contributo da sua concentração para as propriedades funcionais dos vinhos.

A avaliação de correlações entre as concentrações de compostos individuais ou em grupo procura determinar se dois ou mais componentes tendem a ocorrer simultaneamente num vinho e quais os componentes que mais contribuem para as concentrações totais de compostos detectados a 280 nm, 320 nm e 360 nm. Esta análise foi efectuada globalmente para cada tipo de vinho: tintos, rosés e brancos.

O somatório dos compostos determinados a 280 nm, em vinhos tintos, mostrou correlações fortes com a concentração de ácido gálico ( $r=0,740$ ), de procianidina B1 ( $r=0,729$ ) e catequina ( $r=0,609$ ), que são os compostos deste grupo presentes em concentrações mais elevadas.

No grupo dos compostos determinados a 320 nm, encontrou-se uma correlação forte entre as concentrações de ácido trans-caftárico e ácido trans-coutárico ( $r=0,631$ ), indicando que as concentrações destes dois compostos tendem a variar da mesma forma no conjunto dos vinhos tintos e foram também estes dois componentes, que apresentando as maiores concentrações deste grupo estão mais correlacionados com a concentração total de compostos determinados a 320 nm, com coeficientes de correlação de Pearson de 0,887 e 0,693, respectivamente.

O conjunto dos flavonóis e derivados glicosilados tem menos componentes pelo que é expectável que se observem correlações mais fortes entre concentrações individuais e globais. Efectivamente encontraram-se correlações fortes entre as concentrações dos flavonóis glicosilados (rutina, miricetina glucosídeo e laricitrina glucosídeo) e as concentrações totais dos compostos determinados a 360 nm, com coeficientes de correlação de Pearson de 0,878, 0,829 e 0,692, respectivamente.

Também se detectaram associações entre as concentrações de compostos individuais, nomeadamente a quercetina com a laricitrina ( $r=0,723$ ) e a rutina com a miricetina glucosídeo ( $r=0,630$ ), o que indica que estes compostos tendem a ser co-extraídos para o mosto na mesma proporção ainda que possam existir na uva em teores distintos.

No caso dos vinhos brancos, encontraram-se várias correlações entre as concentrações de compostos fenólicos individuais nomeadamente: o ácido trans-caftárico com o ácido cis-caftárico ( $r=0,820$ ), o ácido trans-coutárico com o ácido trans-p-coumárico ( $r=0,730$ ) e o ácido cis-coutárico com o ácido quínico

( $r=0,638$ ), o que pode reflectir uma dissolução rápida dos compostos fenólicos mais abundantes, dado o breve contacto com as massas durante a vinificação dos vinhos brancos, enquanto no caso dos vinhos tintos o contacto mais prolongado entre mosto e as películas e as grainhas pode resultar na dissolução de compostos com mais afinidade pela matriz e na obtenção de uma maior gama de concentrações nos diferentes vinhos.

Tal como aconteceu para os vinhos tintos, os componentes fenólicos presentes em concentrações mais elevadas apresentaram as maiores correlações com as concentrações totais de compostos detectados aos diferentes comprimentos de onda, em vinhos brancos, nomeadamente a procianidina B1 foi o componente mais correlacionado com as concentrações de compostos determinados a 280 nm ( $r=0,796$ ).

A soma dos compostos detectados a 320 nm em vinhos brancos apresentou uma correlação muito forte com a concentração de ácido trans-caftárico ( $r=0,919$ ) e uma correlação forte com a concentração de ácido cis-caftárico ( $r=0,751$ ).

Os coeficientes de correlação de Pearson entre as famílias dos compostos fenólicos e a sua actividade antioxidante, nos vinhos tintos com  $n>10$ , estão apresentadas no Anexo II. Desta análise de correlações também se excluíram, os resultados referentes a castas representadas por menos de 10 amostras pois considerou-se que mesmo que matematicamente fosse obtida uma correlação forte ou muito forte esta não seria representativa da população considerada.

A Tabela 4.24, refere as correlações fortes entre as concentrações de componentes fenólicos individuais determinados em vinhos tintos e a sua actividade antioxidante.

A análise das correlações entre a actividade antioxidante e as concentrações individuais ou globais de compostos fenólicos foi efectuada casta a casta pois as diferenças de composição e propriedades entre castas, influenciam negativamente as correlações efectuadas para a globalidade dos vinhos tintos ou dos vinhos brancos, não se encontrando correlações globais fortes.

Não se observaram correlações fortes entre os principais componentes fenólicos encontrados nos vinhos tintos e a sua actividade antioxidante, o que indica que componentes como o ácido gálico ou os ácidos trans-caftárico e trans-coutárico presentes em concentrações elevadas contribuem de forma semelhante para a actividade antioxidante dos vários vinhos pelo que as diferenças nesta actividade não se correlacionam com as suas concentrações.

Por outro lado, vinhos com maior concentração de compostos fenólicos como é o caso dos vinhos Petit Verdot, Merlot ou Touriga Nacional não apresentaram correlações fortes entre a actividade antioxidante e as concentrações de fenólicos não corados o que indica que o contributo de outros componentes bioactivos como os fenólicos corados têm um contributo pelo menos equivalente ou superior para a actividade biológica destes vinhos.

Tabela 4.24: Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações de componentes fenólicos individuais determinados em vinhos tintos e a sua actividade antioxidante, para correlações fortes ( $r > 0,6$ ).

Compostos	Castas	TFT	FRAP	DPPH
Procianidina B1	Castelão	0,708		
	Vinhão		0,668	
Catequina	Vinhão	0,748		
Galato de etilo	Trincadeira	0,837		
Resveratrol	Trincadeira			-0,670
Ácido cis-coutárico	Vinhão	0,765		
Acido cis-caftárico	Vinhão	-0,601		
Ácido trans-ferúlico	Alicante Bouschet		0,643	
Soma (320 nm)	Trincadeira		0,604	
Miricetina glucosídeo	Aragonez-tinta Roriz	0,604		
	Vinhão		0,725	
Rutina	Trincadeira	0,798	0,772	
Laricitrina glucosídeo	Alicante Bouschet			0,642
	Cabernet Sauvignon	0,716		
	Syrah		0,612	
	Trincadeira	0,750	0,661	
Miricetina	Vinhão			0,663
Laricitrina	Vinhão	0,685		
Soma (360 nm)	Aragonez-Tinta Roriz	0,605		

As castas tintas com menor actividade antioxidante, como foi o caso da casta Aragonez-Tinta Roriz, Trincadeira ou Castelão apresentaram uma maior correlação entre essa actividade e as concentrações individuais de compostos fenólicos, provavelmente porque não têm um contributo tão elevado de alguns desses componentes ou dos fenólicos corados, que uniformiza as propriedades funcionais do vinho.

Os compostos que apresentaram maior capacidade discriminante entre amostras também não foram os que estão presentes em maiores concentrações mas sim alguns dos componentes minoritários como o galato de etilo, a miricetina ou a laricitrina, que tendo concentrações mais diferenciadas entre amostras podem correlacionar-se mais fortemente com a sua actividade antioxidante.

Os vinhos Trincadeira e Vinhão apresentaram as maiores correlações entre concentrações de compostos fenólicos não corados e as suas actividades antioxidantes o que indica serem estes componentes de relevância para a actividade biológica destes vinhos.

Os testes que mostraram maior correlação com os compostos fenólicos não corados foram o teor de compostos fenólicos totais seguido da actividade redutora férrica e em último lugar a actividade antiradicalar relativamente ao DPPH. Este resultado pode estar relacionado com as correlações fortes observadas para diferentes castas entre as absorvâncias a 520 nm e 620 nm e a actividade antiradicalar, ou seja, enquanto os compostos fenólicos não corados, parecem estar mais relacionados com a actividade redutora enquanto os compostos fenólicos corados poderão estar mais correlacionados com a actividade antiradicalar.

#### 4.7 Bibliografia

Alcalde-Eon C., Escribano-Bailón M.T., Santos-Buelga C., Rivasgonzalo J.C. (2006). Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing. A comprehensive study. *Analytica Chimica Acta*, 563, 238-54.

Amerine M.A., Ough C.S. (1988). Methods for analysis musts and wines. *John Wiley e Sons*, 204–206, Nova Iorque, E.U.A.

Andreu-Navarro A., Russo P., Aguilar-Caballeros M.P., Fernández-Romero J.M., Gómez-Hens A. (2011). Usefulness of terbium-sensitised luminescence detection for the chemometric classification of wines by their content in phenolic compounds. *Food Chemistry*, 24, 1753–1759.

Anli R.E., Vural N. (2009). Antioxidant Phenolic Substances of Turkish Red Wines from Different Wine Regions. *Molecules*, 14, 289-297.

Arce L., Ríos A., Tena M. T., Valcárcel M.J. (1998). Determination of trans-resveratrol and other polyphenols in wines by a continuous flow sample clean-up system followed by a capillary electrophoresis separation. *Analytica Chimica Acta*, 359 (1-2), 27-38.

Arnold R.A., Noble A.C., Singleton V.L. (1980). Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28, 675-678.

Baderschneide B., Winterhalter P. (2001). Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from Riesling wine and screening for antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(6), 2788–2798.

Bai B., He F., Yang L., Chen F., Reeves M.J., Li J. (2013). Comparative study of phenolic compounds in Cabernet Sauvignon wines made in traditional and Ganimedede fermenters. *Food Chemistry*, 141, 3984–3992.

Balík J., Kyseláková M., Tříska J., Vrchotová N., Veverka J., Hic P., et al. (2008). The changes of selected phenolic substances in wine technology. *Czech Journal of Food Sciences*, 26, S3–S12.

Baroni M.V., Naranjo R.D.P., García-Ferreira C., Otaiza S., Wunderlin D.A. (2012). How good antioxidant is the red wine? Comparison of some *in vitro* and *in vivo* methods to assess the antioxidant capacity of Argentinean red wines. *LWT - Food Science and Technology*, 47, 1-7.



- Bautista-Ortín, Fernández-Fernández J.I., Lopez-Rocaa J.M., Gómez-Plaza E. (2007). The effects of enological practices in anthocyanins, phenolic compounds and wine colour and their dependence on grape characteristics. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 546–552.
- BeADNr P., Papouskova B., Müller L., Bartak P., Stavek J., Pavloušek P., Lemr K. (2005). Utilization of capillary electrophoresis/Mass Spectrometry (CE/MS<sup>n</sup>) for the study of anthocyanin dyes. *Journal of Separation Science*, 28, 1291-1299.
- Bocchi C., Careri M., Groppi F., Mangia A., Manini P., Mori G. (1996). Comparative investigation of UV, electrochemical and particle beam mass spectrometric detection for the high-performance liquid chromatographic determination of benzoic and cinnamic acids and of their corresponding phenolic acids. *Journal of Chromatography A*, 753 (14), 157-170.
- Bonerz D.P.M., Nikfardjam M.S.P., Creasy G.L. (2008). A new RPHPLC method for analysis of polyphenols, anthocyanins, and indole-3-acetic acid in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 59(1), 106-109
- Borbalan A.M.A., Zorro L., Guillen D.A., Barroso C.G. (2003). Study of the polyphenol content of red and white grape varieties by liquid chromatography–mass spectrometry and its relationship to antioxidant power. *Journal of Chromatography A*, 1012, 31–38.
- Bravo L., Goya L., Lecumberri E. (2007). LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguarensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. *Food Research International*, 40, 393-405.
- Bravo M.N., Silva S., Coelho A.V., Vilas Boas L., Bronze M.R. (2006). Analysis of phenolic compounds in Muscatel wines produced in Portugal. *Analytica Chimica Acta*, 563, 84–92.
- Bruno G., Sparapano L. (2007). Effects of three esca-associated fungi on *Vitis vinifera* L. Changes in the chemical and biological profile of xylem sap from diseased cv. Sangiovese vines. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 71(4–6), 210–229.
- Callegari-Jacques S. (2003). Bioestatística: princípios e aplicações. *Artemed*, ISBN: 8536300929, 255, Porto Alegre, Brasil.
- Careri M., Corradini C., Elmiri L., Nicoletti I., Zagnoni I. (2003). Evaluation of a RP-HPLC method using isocratic elution and diode array detection for analyzing quercetin and trans-resveratrol in red wine, grape and 113 winemaking byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 5226–523.
- Castillo-Muñoz N., Gómez-Alonso S., García-Romero E., Hermosín-Gutiérrez I. (2007). Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(3), 992–1002.
- Cejudo-Bastante M.J., Pérez-Coello M.S., Hermosín-Gutiérrez I. (2011). Effect of wine micro-oxygenation treatment and storage period on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. *LWT - Food Science and Technology*, 44(4), 866–874.
- Cui J., Tosaki A., Cordis G.A., Bertelli A.A., Bertelli A., Maulik N., Das D.K. (2002). Cardioprotective abilities of white wine. *Annals of the New York Academy of Science*, 957, 308–316.
- Darias-Martin J., Diaz-Gonzalez D., Diaz-Romero C. (2004). Influence of two pressing processes on the quality of must and white wine production. *Journal of Food Engineering*, 63, 335-340.
- Davies A., Mazza G. (1993). Copigmentation of simple and acylated anthocyanins with colorless phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41, 716-720.
- De Brouwer V., Storozhenko S., Stove C. P., Van Daele J., Van Der Straeten D., Lambert W. E. (2010). Ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC -MS/MS) for the sensitive determination of folates in rice. *Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 878(3-4), 509-513.

- Di Stefano R. (1999). Advances in the study of secondary metabolites occurring in grapes and wines. *Drugs Under Experimental and Clinical Research*, 25(2), 53–56.
- Di Tommaso D., Calabrese R., Rotillo D. (1998). Identification and quantitation of hidroxitirosol in Italian wines. *Journal of High Resolution Chromatography*, 21(10), 549–553.
- Dominguez D., Guinllén Da, Barroso C.G. (2000). Automated solid-phase extraction for sample preparation followed by high-performance liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection for analysis of resveratrol derivatives in wine. *Journal of Chromatography A*, 918, 303-310.
- Dudley J.I., Lekli I., Mukherjee S., Das M., Bertelli A.A., Das D.K. (2008). Does white wine qualify for French paradox? Comparison of the cardioprotective effects of red and white wines and their constituents: Resveratrol, tyrosol, and hidroxitirosol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(20), 9362–9373.
- Echeverry C., Ferreira M., Reyes-Parada M., Abin-Carriquiry J.A., Blasina F., González-Neves G., Dajas F. (2005). Changes in antioxidant capacity of Tanat red wines during early maturation. *Journal of Food Engineering*, 69, 147–154.
- Ertan Anli R., Vural N. (2009). Antioxidant phenolic substances of Turkish red wines from different wine regions. *Molecules*, 14, 289-297.
- Falqué E., Fernández E. (1996). Effects of different skin contact times on treixadura wine composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47, 309-312.
- Fang F., Li J.M., Pan Q.H., Huang W.D. (2007). Determination of red wine flavonoids by HPLC and effect of aging. *Food Chemistry*, 101, 428–433.
- Feijó O., Moreno A., Falque E., (2008). Content of *trans* and *cis*-resveratrol in Galician white and red wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 608–613.
- Fernández-Mar M.I., Mateos R., García-Parrilla M.C., Puertas B., Cantos-Villar E. (2012). Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hidroxitirosol and melatonin: A review. *Food Chemistry*, 130, 797–813.
- Fernández-Pachón M.S., Villano D., Troncoso A.M., García-Parrilla M.C. (2006). Determination of the phenolic composition of sherry and table white wines by liquid chromatography and their relation with antioxidant activity. *Analytica Chimica Acta*, 563, 101–108.
- Fernández-Simón B., Sanz M., Cadahía E., Martínez J., Muñoz A.M. (2014). Polyphenolic compounds as chemical markers of wine ageing in contact with cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood. *Food Chemistry*, 143, 66–76.
- Ferrandino A., Guidoni S. (2010). Anthocyanins, flavonols and hydroxycinnamates: An attempt to use them to discriminate *Vitis vinifera* L. cv 'Barbera' clones. *European Food Research e Technology*, 230 (3), 417–427.
- Figueiredo-González M., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J., Teixeira N., Mateus N., De Freitas V. (2014). The phenolic chemistry and spectrochemistry of red sweet wine-making and oak-aging. *Food Chemistry*, 152, 522–530.
- Flamini R. (2003). Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part I: polyphenols. *Mass Spectrometry Reviews*, 22, 218-250.
- Fuhrman B., Volkova N., Aviram M. (2001). White wine with red wine-like properties: increased extraction of grape skin's-polyphenols improves the antioxidant capacity of the derived white wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3164-3168.

Gambutì A., Strollo D., Ugliano M., Lecce L., Moio L., (2004). Trans-Resveratrol, quercetin, (+)-catechin, and (-)-epicatechin content in South Italian monovarietal wines: Relationship with maceration time and marc pressing during winemaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(18), 5747–5751.

García-Marino M., Hernández-Hierro J.M., Santos-Buelga C., Rivas-Gonzalo J.C., Escribano-Bailón M.T. (2011). Multivariate analysis of the polyphenol composition of Tempranillo and Graciano red wines. *Talanta*, 85, 2060–2066.

García-Viguera C., Bridle P. (1995). Analysis of non-colored phenolic compounds in red wines. A comparison of high-performance liquid chromatography and capillary zone electrophoresis. *Food Chemistry*, 54 (4), 349-52.

Garrido J., Borges F. (2013). Wine and grape polyphenols - A chemical perspective. *Food Research International*, 54, 1844–1858.

Goldberg D.M., Ng E., Karumanchiri A., Diamandis E.P., Soleas, G. (1996). Resveratrol glucosides are important components of commercial wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47, 415-420.

Gómez-Alonso S., García-Romero E., Hermosín-Gutiérrez I. (2007). HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 618–626.

Gómez Gallego M.A, García-Carpintero E.G., Sánchez-Palomo E., González Viñas M.A., Hermosín-Gutiérrez I. (2012). Oenological potential, phenolic composition, chromatic characteristics and antioxidant activity of red single-cultivar wines from Castilla-La Mancha. *Food Research International*, 48, 7–15.

Gómez-Míguez M., Heredia F.J. (2004). Effect of the maceration technique on the relationships between anthocyanin composition and objective color of Syrah wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 5117-5123.

Gómez-Míguez, M., González-Miret M.L., Heredia F.J. (2007). Evolution of colour and anthocyanin composition of Syrah wines elaborated with pre-fermentative cold maceration. *Journal of Food Engineering*, 79, 271-278.

Gómez-Plaza E., Gil-Muñoz R., López-Roca J.M., Martínez A. (2000). Color and phenolic compounds of a young red wine. Influence of wine-making techniques, storage, temperature and length of storage time. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (3), 736–741.

Gómez-Plaza E., Cano-López M. (2011). A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry. *Food Chemistry*, 125(4), 1131–1140.

Gris E.F., Mattivi F., Ferreira E.A., Vrhovsek U., Pedrosa R.C., Bordignon-Luiz M.T. (2011). Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian *Vitis vinifera* red wines. *Food Chemistry*, 126, 213–220.

Gris E.F., Mattivi F., Ferreira E.A., Vrhovsek U., Filho D.W., Pedrosa R.C., Bordignon-Luiz M.T. (2013). Phenolic profile and effect of regular consumption of Brazilian red wines on *in vivo* antioxidant activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, 31, 31–40.

Guo D., Dou D., Ge L., Huang Z., Wang L., Gu N. (2015). A caffeic acid mediated facile synthesis of silver nanoparticles with powerful anti-cancer activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 134, 229–234.

Hamoudova R., Urbanek M., Pospisilova M., Polasek M. (2004). Assay of phenolic compounds in red wine by on-line combination of capillary isotachopheresis with capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1032 (1-2), 281-287.

He F., Pan Q.H., Shi W., Duan C.Q. (2008). Chemical synthesis of proanthocyanidins *in vitro* and their reactions in aging wines. *Molecules*, 13 (12), 3007–3032.

- Hellström K., Törrönen R., Mattila P. (2009). Proanthocyanidins in common food products of plant origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (17), 7899–7906.
- Heredia F., Francia-Aricha E., Rivas-Gonzalo J., Vicario I., Santos-Buelga C. (1988). Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes – I. pH effect. *Food Chemistry*, 63, 491-498.
- Hernandez-Jimenez A., Gomez-Plaza E., Martinez-Cutillas A., Kennedy J.A. (2009). Grape skin and seed proanthocyanidins from MonastrellxSyrah grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (22), 10798–10803.
- Ho P., Hogg T.A., Silva M.C.M. (1999). Application of a liquid chromatographic method for the determination of phenolic compounds and furans in fortified wines. *Food Chemistry*, 64, 115-122.
- Hsu Y.L., Liang H.L., Hung C.H., Kuo P.L. (2009). Syringetin, a flavonoid derivative in grape and wine, induces human osteoblast differentiation through bonemorphogenetic protein-2/extracellular signal-regulated kinase 1/2 pathway. *Molecular Nutrition e Food Research*, 53 (11), 1452–1461.
- Hurchwell Mona I., Twaddle Nathan C., Meeker Larry R., Doerge Daniel R. (2005). Improving LC-MS sensitivity through increases in chromatographic performance: comparisons of UPLC -ES/MS/MS to HPLC-ES/MS/MS. *Journal of chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 825 (2), p.134-43.
- Ivanova-Petropulos V., Hermosín-Gutiérrez I., Boro B., Stefova M., Stafilov T., Vojnoski B., Dörnyei A., Kilar F. (2015). Phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 41, 1–14.
- Ivanova-Petropulos V., Ricci A., Nedelkovski D., Dimovska V., Parpinello G.P., Versari A. (2015). Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines. *Food Chemistry*, 171, 412–420.
- Jing P., Bomser J.A., Schwartz S.J., He J., Magnuson B.A., Giusti M.M., (2008). Structure function relationships of anthocyanins from various anthocyanin-rich extracts on the inhibition of colon cancer cell growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (20), 9391–9398.
- Jordão A.M., Ricardo-da-Silva J.M., Laureano O. (2001). Evolution of catechin and procyanidin composition during grape maturation of two varieties (*Vitis vinifera* L.), Castelão Francês and Touriga Francesa. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52, 230–234.
- Kallithraka S., Salachaa M.I., Tzouroua I. (2009). Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. *Food Chemistry*, 113 (2), 500–505.
- Kennedy J.A., Hayasaka Y., Vidal S., Waters E.J., Jones G.P. (2001). Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of Berry development. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (11), 5348–5355.
- Kolouchová-Honzlíková I., Melzoch K., Filip V., Smidrkal J. (2004). Rapid method for resveratrol determination by HPLC with electrochemical and UV detections in wines. *Food Chemistry*, 87, 151-158.
- Koponen J.M., Happonen A.M., Mattila P.H., Törrönen A.R. (2007). Contents of anthocyanins and ellagitannins in selected foods consumed in Finland. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (4), 1612–1619.
- Kostadinović S., Wilkens A., Stefova M., Ivanova V., Vojnoski B., Mirhosseini H., Winterhalter P. (2012). Stilbene levels and antioxidant activity of Vranec and Merlot wines from Macedonia: Effect of variety and enological practices. *Food Chemistry*, 135, 3003–3009.
- Leandro Cristiana C., Hancock P., Fussell Richard J., Keely Brendan J. (2006). Comparison of ultra-performance liquid chromatography and high-performance liquid chromatography for the determination

of priority pesticides in baby foods by tandem quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1103 (1), 94-101.

Lima M.T.R., Waffo-Téguo P., Teissedre P.L., Pujolas A., Vercauteren J., Cabanis J.C., *et al.*, (1999). Determination of stilbenes (*trans*-astringin, *cis*- and *trans*-piceid, and *cis*- and *trans*-resveratrol) in Portuguese wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (7), 2666–2670.

Linskens H.F., Jackson J.F. (1988). Phenolic composition of natural wine types - Wine analysis. *Springer-Verlag Press*, Berlim, Alemanha.

Lopez M., Martinez F., Del Valle C., Orte C., Miro N. (2001). Analysis of phenolic constituents of biological interest in red wines by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 922, 359–363.

Lunte S.M., Blankenship K.D., Read S.A. (1988). Detection and identification of procyanidins and flavanols in wine by dual-electrode liquid chromatography–electrochemistry. *The Analyst*, 113, 99–102.

Macheix J.J., Fleurier A., Billot J. (1994). Fruit phenolics. *CRC Press Inc.*, Boca Raton, E.U.A.

Makris D.P., Psarra E., Kallithraka S., Kefalas P. (2003). The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines. *Food Research International*, 36, 805-814.

Makris D.P., Boskou G., Andrikopoulos N.K., Kefalas P. (2008). Characterisation of certain major polyphenolic antioxidants in grape (*Vitis vinifera*) stems by liquid chromatography–mass spectrometry. *European Food Research e Technology*, 226 (5), 1075–1079.

Malovana S., Montelongo F.J.G., Perez J.P., Rodriguez-Delgado M.A. (2001). Optimisation of sample preparation for the determination of *trans*-resveratrol and other polyphenolic compounds in wines by high performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 428, 245–253, 112.

Mark L., Nikfardjam M.S.P., Avar P., Ohmacht R. (2005). A validated HPLC method for the quantitative analysis of *trans*-resveratrol and *trans*-piceid in Hungarian wines. *Journal of Chromatographic Science*, 43(9), 445-449.

Matějčíček D., Mikeš O., Klejdus B., Štěrbová D., Kubáň V. (2005). Changes in contents of phenolic compounds during maturing of barrique red wines. *Food Chemistry*, 90 (4), 791–800.

Mattivi F., Guzzon R., Vrhovsek U., Stefanini M., Velasco R. (2006). Metabolite profiling of grape: Flavonols and anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (20), 7692–7702.

Mazza G., Brouillard R. (1987). Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry*, 25, 207-225.

Milica A., Petrović A., Jović S., Gojković-Bukarica L., Bursać M., Cvejić J. (2012). Influence of winemaking techniques on the resveratrol content, total phenolic content and antioxidant potential of red wines. *Food Chemistry*, 131,513–518.

Minuti L., Pellegrino R.M., Teseo I. (2006). Simple extraction method and gas chromatography–mass spectrometry in the selective ion monitoring mode for the determination of phenols in wine. *Journal of Chromatography A*, 1114 (2), 263–268.

Mitić M.N., Obradović M.V., Grahovac Z.B., Pačović A.N. (2010). Antioxidant Capacities and Phenolic Levels of Different Varieties of Serbian White Wines. *Molecules*, 15, 2016-2027.

Monagas M., Gómez-Cordovés C., Bartolomé B., Laureano O., Ricardo da Silva J.M. (2003). Monomeric, Oligomeric, and Polymeric Flavan-3-ol Composition of Wines and Grapes from *Vitis vinifera* L. cv. Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6475 – 6481.

- Moreno-Arribas M.V., Polo C. (2008). Wine chemistry and biochemistry. *Springer Verlag*, Nova Iorque, E.U.A.
- Moreno-Labanda J.F., Mallavia R., Pérez-Fons L., Lizama V., Saura D., Micol V. (2004). Determination of piceid and resveratrol in Spanish wines deriving from Monastrell (*Vitis vinifera* L.) grape variety. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (17), 5396–5403.
- Moure A., Cruz J.M., Franco D., Domínguez J.M., Sineiro J., Domínguez H., *et al.* (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72 (2), 145-71.
- Mozetič B., Tomažič I., Škvarč A., Trebše P. (2006). Determination of Polyphenols in White Grape Berries cv. Rebula. *Acta Chimica Slovenica*, 53, 58–64
- Mulero J., Pardo F., Zafrilla P. (2009). Effect of principal polyphenolic components in relation to antioxidant activity in conventional and organic red wines during storage. *European Food Research e Technology*, 229 (5), 807–812.
- Mulero J., Zafrilla P., Cayuela J.M., Martínez-Cachá A., Pardo F. (2011). Antioxidant Activity and Phenolic Compounds in Organic Red Wine Using Different Winemaking Techniques. *Journal of Food Science*, 76 (3), C436–C440.
- Naczki M., Shahidi F. (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054 (1/2), 95-111.
- Nardini M., Forte M., Vrhovsek U., Mattivi F., Viola R., Scaccini C. (2009). White wine phenolics are absorbed and extensively metabolized in humans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 2711–2718.
- Netzel M., Strass G., Bitsch I., Könitz R., Christmann M., Bitsch R. (2003). Effect of grape processing on selected antioxidant phenolics in red wine. *Journal of Food Engineering*, 56 (2–3), 223–228.
- Orduña R.M. (2010). Climate change associated effects on grape and wine quality and production. *Food Research International*, 43, 1844–1855.
- Paulo L., Domingues F., Queiroz J.A., Gallardo E. (2011). Development and validation of an analytical method for the determination of *trans*- and *cis*-resveratrol in wine: Analysis of its contents in 186 Portuguese red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2157–2168.
- Pereira A.C., Reis M.S., Saraiva P.M., Marque J.C. (2011). Madeira wine ageing prediction based on different analytical techniques: UV–vis, GC-MS, HPLC-DAD. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 105, 43–55.
- Pereira V., Câmara J.S., Cacho J., Marques J.S. (2010). HPLC-DAD methodology for the quantification of organic acids, furans and polyphenols by direct injection of wine samples. *Journal of Separation Science*, 33, 1204–1215.
- Perestrelo R., Lu Y., Santos S.A.O., Silvestre A.J.D., Neto C.P., Câmara J.S., Rocha S.M., (2012). Phenolic profile of Sercial and Tinta Negra *Vitis vinifera* L. grape skins by HPLC–DAD–ESI-MS/MS. Novel phenolic compounds in *Vitis vinifera* L. grape. *Food Chemistry*, 135, 94–104.
- Pezet R., Perret C., Jean-Denis J.B., Tabacchi R., Gindro K., Viret O. (2003).  $\delta$ -Viniferin, a resveratrol dehydrodimer: One of the major stilbenes synthesized by stresses grapevine leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (18), 5488–5492.
- Pirie A.J.G., Mullins M.G. (1977). Interrelationships of sugars, anthocyanins, total phenols and dry weight in the skin of grape berries during ripening. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28, 204-209.

- Porgali E., Büyüktuncel E. (2012). Determination of phenolic composition and antioxidant capacity of native red wines by high performance liquid chromatography and spectrophotometric methods. *Food Research International*, 45, 145–154.
- Pozo-Bayón M.A., Hernández M.T., Martín-Álvarez P.J., Polo M.C. (2003). Study of low molecular weight phenolic compounds during the aging of sparkling wines manufactured with red and white grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (7), 2089–2095.
- Preys S., Mazerolles G., Courcoux P., Samson A., Fischer U., Hanafi M., Bertrand D., Cheynier V. (2006). Relationship between polyphenolic composition and some sensory properties in red wines using multiway analyses. *Analytica Chimica Acta*, 563, 126–136.
- Püssa T., Floren J., Kuldkepp P., Raal A. (2006). Survey of grape vine *Vitis vinifera* stem polyphenols by liquid chromatography–diode array detection–tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (20), 7488–7494.
- Ratola N., Faria J.L., Alves A. (2004). Analysis and Quantification of trans-resveratrol in wines from Alentejo Region (Portugal). *Food Technology e Biotechnology*, 42 (2), 125-130.
- Revilla E., Ryan J.M. (2000). Analysis of several phenolic compounds with potential antioxidant properties in grape extracts and wines by high-performance liquid chromatography–photodiode array detection without sample preparation. *Journal of Chromatography A*, 881, 461–469.
- Ribeiro de Lima M.T., Waffo-Teguo P., Teissedre P.L., Pujolas A., Vercauteren J., Cabanis J.C., Mérillon J.M. (1999). Determination of stilbenes (trans-astringin, cis- and trans-piceid and cis- and trans-resveratrol) in Portuguese wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 2666–2670.
- Ribéreau-Gayon P., Stonestreet E. (1965). Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bulletin de la Société de Chimie de France*, 9, 2649-2652.
- Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A. (2006). Handbook of Enology. The microbiology of wine and vinifications, Volume 1. *John Wiley e Sons, Ltd*.
- Ricardo da Silva J.M., Darmon N., Fernández Y., Mitjavila S. (1991). Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 39, 1549-1552.
- Ristic R., Bindon K., Francis L.I., Herderich M.J., Iland P.G. (2010). Flavonoids and C13-norisoprenoids in *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz: Relationships between grape and wine composition, wine colour and wine sensory properties. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 16 (3), 369–388.
- Rodriguez-Delgado M.A., Malovana S., Perez J.P., Borges T., Montelongo F.J.G. (2001). Separation of phenolic compounds by highperformance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection. *Journal of Chromatography A*, 912, 249–257.
- Rudnitskaya A., Rocha S. M., Legin A., Pereira V., Marques J.C. (2010). Evaluation of the feasibility of the electronic tongue as a rapid analytical tool for wine age prediction and quantification of the organic acids and phenolic compounds. The case-study of Madeira wine. *Analytica Chimica Acta*, 662 (1), 82-89.
- Sáenz-López R., Fernández-Zurbano P., Tena M.T. (2004). Analysis of aged red wine pigments by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1052, 191-197.
- Sanz M., Simón B.F., Esteruelas E., Muñoz A.M., Cadahía E., Hernández M.T., Estrella I., Martínez J. (2012). Polyphenols in red wine aged in acacia (*Robinia pseudoacacia*) and oak (*Quercus petraea*) wood barrels. *Analytica Chimica Acta*, 732, 83–90.
- Sarkar M., Khandavilli S., Panchagnula R. (2006). Development and validation of RP-HPLC and ultravioleta spectrophotometric methods of analysis for the quantitative estimation of antiretroviral drugs in pharmaceutical dosage forms. *Journal of Chromatography B*, 830, 349–354.

- Saucier C. (2010). How do wine polyphenols evolve during wine ageing? *Cerevisia*, 35 (1), 11–15.
- Scalbert A. (1993). Phenolics in fruits and fruit products: Progress and prospects, polyphenolic phenomena. *INRA Editions*, Paris, França.
- Schwarz M., Rodríguez M.C., Guillén D.A., Barroso C.G. (2012). Evolution of the colour, antioxidant activity and polyphenols in unusually aged Sherry wines. *Food Chemistry*, 133, 271–276.
- Šeruga M., Novák I., Jakobek L. (2011). Determination of polyphenols content and antioxidant activity of some red wines by differential pulse voltammetry, HPLC and spectrophotometric methods. *Food Chemistry*, 124, 1208–1216.
- Siemann E.H., Creasy L.L. (1992). Concentration of the phytoalexin resveratrol in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43, 49-52.
- Silva J.M.R., Rigaud J., Cheynier V., Cheminat A., Moutounet M. (1991). Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. *Phytochemistry*, 30 (4), 1259–1264.
- Shi J., Yu J., Pohorly J. E., Kakuda Y. (2003). Polyphenolics in grape seeds—Biochemistry and functionality. *Journal of Medicinal Food*, 6 (4), 291–299.
- Simón B.F., Sanz M., Cadahía E., Martínez J., Esteruelas E., Muñoz A.M. (2014). Polyphenolic compounds as chemical markers of wine ageing in contact with cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood. *Food Chemistry*, 143, 66–76.
- Singleton V.L., Trousdale E.K. (1992). Anthocyanin-tannin interactions explaining differences in polymeric phenols between white and red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43, 63-70.
- Somers, T.C., Vérette E., Pocock K.F. (1987). Hydroxycinnamate esters of *Vitis vinifera*: changes during white vinification, and effects of exogenous enzymic hydrolysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 40 (1), 67–78.
- Staško A., Brezová V., Mazúra M., Čertík M., Kaliňák M., Gescheidt G. (2008). A comparative study on the antioxidant properties of Slovakian and Austrian wines. *LTW – Food Science and Technology*, 41, 2126-2135.
- Suárez R. Monagas M., Bartolomé B., Gómez-Cordovés C. (2007). Phenolic composition AND colour of *Vitis vinifera* L. cv Merlot wines from different vintages and aging time in bottle. *Ciência Técnica Vitivinícola*, 22 (2), 35-44.
- Sun B.S., Ricardo-da-Silva J.M., Spranger I. (2001). Quantification of catechins and proanthocyanidins in several Portuguese grapevine varieties and red wines. *Ciência Técnica Vitivinícola*, 16, 23–34.
- Sun B.S., Ferrão C., Spranger M.I. (2003). Effect of wine style and winemaking technology on resveratrol level in wines. *Ciência Técnica Vitivinícola*, 18, 77-91.
- Sun B.S., Spranger M.I. (2005). Review: Quantitative extraction and analysis of grape and wine proanthocyanidins and stilbenes. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 20 (2), 59–89.
- Sun J., Liang F., Bin Y., Li P., Duan C. (2007). Screening Non-colored Phenolics in Red Wines using Liquid Chromatography/Ultraviolet and Mass Spectrometry/Mass Spectrometry Libraries. *Molecules*, 12, 679-693.
- Tauchen J., Marsik P., Kvasnicova M., Maghradze D., Kokoska L., Vanek T., Landa P. (2015). *In vitro* antioxidant activity and phenolic composition of Georgian, Central and West European wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 41, 113–121.



- Tourtoglou C., Nenadis N., Paraskevopoulou A. (2014). Phenolic composition and radical scavenging activity of commercial Greek white wines from *Vitis vinifera* L. cv. Malagousia. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33, 166–174.
- Tsimogiannis D., Samiotak M., Panayotou G., Oreopoulou V. (2007). Characterization of flavonoid subgroups and hydroxy substitution by HPLC-MS/MS. *Molecules*, 12, 593-606.
- Van Leeuw R., Kevers C., Pincemail J., Defraigne J.O., Dommès J. (2014). Antioxidant capacity and phenolic composition of red wines from various grape varieties: Specificity of Pinot Noir. *Journal of Food Composition and Analysis*, 36, 40–50.
- Vanzo A., Cecotti R., Vrhovsek U., Torres A.M., Mattivi, F., Passamonti, S. (2007). The fate of trans-caftaric acid administered into the rat stomach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (4), 1604–1611.
- Villaño D., Fernández-Pachón M.S., Troncoso A.M., García-Parrilla M.C. (2006). Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines. *Food Chemistry*, 95, 394–404.
- Viñas P., López-Erroz C.J., Marín-Hernández J., Hernández-Córdoba M. (2000). Determination of phenols in wine by liquid chromatography with photodiode and fluorescence detection, *Journal of Chromatography A*, 871, 85- 93.
- Vinson J.A., Hontz B.A. (1995). Phenol antioxidant index: comparative antioxidant effectiveness of red and white wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 401–403.
- Vinson J.A., Dabbagh Y.A., Serry M.M., Jang J. (1995). Plant flavonoids, especially tea flavonols, are powerful antioxidants using an *in vitro* oxidation model for heart disease. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 2800-2802.
- Vitrac X, Monti J.P., Vercauteren J., Deffieux G., Merillon J.M. (2002). Direct liquid chromatographic analysis of resveratrol derivatives and flavanonols in wines with absorbance and fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 458, 103-110.
- Watanabe A.T., Yamamoto A., Nagai S., Terabe S. (1998). Micellar electrokinetic chromatography as an alternative to high-performance liquid chromatography for separation and determination of phenolic compounds in Japanese spirituous liquor. *Journal of Chromatography A*, 793, 409-413.
- Woraratphoka J., Intarapichet K. O., Indrapichate K. (2007). Phenolic compounds and antioxidative properties of selected wines from the northeast of Thailand. *Food Chemistry*, 104 (4), 1485–1490.
- Wu Q., Wang M., Simon J.E. (2003). Determination of proanthocyanidins in grape products by liquid chromatography/mass spectrometric detection under low collision energy. *Analytical Chemistry*, 75, 2440-2444.
- Zhao Q., Duan C.Q., Wang J. (2010). Anthocyanins profile of grape berries of *vitis amurensis*, its hybrids and their wines. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 2212–2228.
- Zoecklein B., Fugelsang K.C., Gump B.H., Nury F.S. (1995). Wine analysis and production. *Chapman e Hall*, Nova Iorque, E.U.A.

# CAPÍTULO 5

---

## 5. Conclusões

### 5.1 Conclusões finais

### 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

### 5.3 Bibliografia

## 5.1 Conclusões finais

Este trabalho compreendeu a avaliação de 228 vinhos monocasta (190 tintos, 30 brancos e 8 rosés), quanto à sua composição fenólica, propriedades antioxidantes e propriedades cromáticas, bem como a avaliação de correlações entre os parâmetros estudados.

Os 190 vinhos tintos foram produzidos a partir de 12 diferentes castas das quais 5 de origem francesa (Alicante Bouschet, Cabernet Sauvignon, Merlot, Petit Verdot e Syrah) e 7 de origem nacional (Alfrocheiro, Aragonez-Tinta Roriz, Castelão, Tinta Miúda, Touriga Nacional, Trincadeira e Vinhão).

As castas Aragonez-Tinta Roriz, Castelão e Touriga Nacional foram as castas utilizadas na produção dos 8 vinhos rosés estudados.

Os 30 vinhos brancos compreenderam uma casta francesa (Chardonnay) e 5 castas tradicionalmente cultivadas em Portugal (Antão Vaz, Arinto, Fernão Pires, Malvasia Fina e Verdelho).

Estes 228 vinhos foram provenientes de 8 regiões vitivinícolas: Algarve, Alentejo, Península de Setúbal, Lisboa, Tejo, Dão, Verdes e Trás-os-Montes, sendo os vinhos monocasta analisados representados em 1 a 7 diferentes regiões.

A casta mais representada foi a Touriga Nacional (n=56), seguindo-se a casta Syrah (n=25), a casta Castelão (n=22) e a casta Aragonez-Tinta Roriz (n=21); num segundo grupo situam-se as castas representadas com 10 a 20 vinhos e que incluiu Cabernet Sauvignon, (n=19), Alicante Bouschet, (n=18), Arinto (n=17), Vinhão (n=12) e Trincadeira (n=10).

Os resultados obtidos para estas castas, das quais foi possível obter 10 ou mais amostras de vinhos monocasta, são mais representativos das tendências típicas da casta, quanto aos parâmetros avaliados. Relativamente às restantes castas só foi possível obter um número de amostras inferior a 10, pelo que os valores determinados caracterizaram sobretudo os vinhos individuais, mas considerou-se relevante incluí-los na amostragem porque se trataram de castas menos estudadas.

Assim, temos um terceiro grupo de castas representadas por 3 a 8 vinhos, onde se integraram as castas Alfrocheiro, Merlot e Chardonnay com n=3, Fernão Pires com n=7 e Petit Verdot com n=8.

Por fim, algumas castas estiveram representadas por uma única amostra, pois são castas menos produzidas e mais frequentemente utilizadas em vinhos multicasta do que em vinhos monocasta; no entanto, tratando-se de castas típicas portuguesas considerou-se interessante avaliar as propriedades antioxidantes e composição fenólica destes vinhos. Incluíram-se neste último grupo as castas: Antão Vaz, Malvasia Fina, Tinta Miúda e Verdelho.

A intensidade da cor de um vinho é proporcional à absorvância aos comprimentos de onda de 420 nm, 520 nm e 620 nm, e portanto é uma medida das propriedades cromáticas de um vinho e é influenciada pela concentração absoluta e relativa de pigmentos nas gamas do amarelo, do vermelho e do azul.

A absorvância a 520 nm, resultante da presença de pigmentos na gama do vermelho como as antocianinas é o parâmetro que mais contribui para a intensidade da cor de vinho tintos, seguindo-se a absorvância a 420 nm, que reflecte a presença de compostos fenólicos de cor amarela ou laranja e em último lugar a absorvância a 620 nm, correspondente a cores na gama do azul, que indicam a ocorrência de polimerização ou co-pigmentação dos pigmentos antociânicos.

Os vinhos tintos das diferentes castas apresentaram intensidades de cor médias na gama de 10 a 15, com valores mínimos superiores a 5 e valores máximos inferiores a 20, destacando-se as castas Alicante Bouschet, Petit Verdot e Vinhão com médias superiores a 15. Estes valores vêm confirmar outros estudos realizados na determinação da intensidade da cor, em vinhos monocasta (Cabrita *et al.*, 2006; Cadahía *et al.*, 2009; Cejudo-Bastante *et al.*, 2011; Teixeira *et al.*, 2013).

A casta Alicante Bouschet apresentou os valores mais elevados de intensidade de cor, superiores a 20 para vários vinhos, atingindo um valor médio de 18,4 e um valor máximo de 34,5 para o vinho D7. Esta casta destacou-se também por apresentar valores elevados das três absorvâncias consideradas no cálculo da intensidade da cor, enquanto no caso das castas Petit Verdot e Vinhão as intensidades de cor elevadas foram muito influenciadas pelo contributo das absorvâncias a 520 nm.

Tanto a casta Alicante Bouschet como a casta Vinhão, são consideradas castas tintureiras pelo que os elevados valores de intensidade de cor dos vinhos destas castas são influenciados pelas características genéticas da variedade.

Os valores elevados de intensidade de cor obtidos para os vinhos Alicante Bouschet sugeriram a presença de elevadas concentrações de pigmentos fenólicos nas uvas desta casta mas a grande variabilidade da intensidade da cor destes vinhos (45,4%) superior à de todas as outras castas tintas, indicou que a extracção dos compostos responsáveis pela cor foi fortemente influenciada pelas condições de vinificação, ao contrário do que aconteceu com castas como a Aragonez-Tinta Roriz, Syrah ou Touriga Nacional, representadas por um número de amostras superior.

Os vinhos brancos e rosés têm naturalmente uma menor intensidade de cor, dado o menor tempo de contacto entre as massas e o mosto, que limita a extracção dos pigmentos fenólicos.

A maior parte dos vinhos brancos analisados apresentaram intensidades de cor próximas de 0,2, em particular os vinhos das castas mais representadas: Arinto (n=17) e Fernão Pires (n=7).

Os 3 vinhos da casta Chardonnay e o vinho da casta Verdelho, afastaram-se deste valor médio, atingindo intensidades de cor de 0,5 devido a um maior contributo da absorvância a 420 nm.

Em particular, o vinho D25 da casta Chardonnay atingiu uma intensidade de cor de 1,12 denotando uma concentração elevada de pigmentos fenólicos.

Verificou-se para a casta Chardonnay, tal como anteriormente para a casta Alicante Bouschet, valores individuais de intensidade de cor mais elevados do que os de vinhos de outras castas, mas também uma maior variabilidade de resultados entre amostras individuais.

Estes resultados indiciam uma tendência para maiores concentrações de fenólicos em uvas destas castas, quando comparadas com outras castas do mesmo tipo, mas a eficiência de extracção desses fenólicos adicionais, parece estar condicionada pelo processo de vinificação, pelo que aos valores elevados de intensidade de cor está associada uma variabilidade também elevada.

Considerando as razões entre as absorvâncias a 420 nm, 520 nm e 620 nm e a intensidade da cor, é possível avaliar os contributos relativos dos pigmentos que absorvem a estes comprimentos de onda para as propriedades cromáticas globais dos vinhos e expressá-los respectivamente como % de Amarelo, % de Vermelho e % de Azul.

Como as absorvâncias a 420 nm e 520 nm dão os maiores contributos para a intensidade da cor de vinhos tintos observa-se tipicamente nestes vinhos uma relação inversa entre % de Amarelo e % de Vermelho.

Efectivamente, os vinhos tintos analisados neste trabalho apresentaram valores médios de % de Amarelo próximos de 40% e % de Vermelho entre 45% e 50%, com excepção das castas Tinta Miúda e Vinhão que apresentaram uma maior % de Vermelho e menor % de Amarelo.

Nos vinhos rosés esta relação inversa foi mais evidente, observando-se uma % de Vermelho inferior e uma % de Amarelo superior às dos vinhos tintos em geral e dos vinhos tintos da mesma casta, em particular, para a casta Castelão. Uma excepção foi o vinho rosé da casta Aragonez-Tinta Roriz (E31), para o qual se obteve uma % de Vermelho de 47,6 valor superior às médias dos restantes vinhos rosés e ultrapassando mesmo o valor médio de % de Vermelho para os vinhos tintos da mesma casta, devido à proximidade dos valores de absorvância a 420 nm e 520 nm registados para este vinho.

A % de Azul foi o parâmetro cromático mais uniforme nos vinhos tintos analisados, oscilando as médias das castas entre 12% e 13%, excepto a casta Merlot que apresentou um valor médio de 10 %. Algumas castas apresentaram gamas de % de Azul mais amplas, nomeadamente as castas Aragonez-Tinta Roriz e Touriga Nacional o que indica alguma variabilidade na composição qualitativa e quantitativa da fracção antociânica destas castas, para a qual pode contribuir a composição da uva, bem como os parâmetros de vinificação.

Os vinhos rosés caracterizaram-se por médias de % de Azul na gama de 6 a 8%, bastante distintas das observadas em vinhos tintos enquanto os vinhos brancos apresentaram valores ainda mais baixos, inferiores a 6%.

Os vinhos brancos são frequentemente alvo de operações de clarificação para melhorar a sua aparência e estabilidade o que pode contribuir para uma ainda maior redução dos pigmentos fenólicos associados às cores vermelha e azul.

A tonalidade dos vinhos é um parâmetro que avalia a razão entre as concentrações de pigmentos fenólicos amarelos e pigmentos fenólicos vermelhos pelo que apresenta valores mais elevados em vinhos brancos do que em vinhos rosés ou tintos, e nestes últimos tende a diminuir com a idade do vinho, à medida que as antocianinas, principais responsáveis pela cor vermelha do vinho, se envolvem cada vez mais em reações de polimerização ou co-pigmentação que conduzem à sua precipitação ou alteração das características cromáticas.

Os vinhos brancos analisados neste trabalho apresentaram tonalidades entre 4,6 e 6,4 (valores médios por casta) com excepção dos vinhos Chardonnay com uma tonalidade média de 7,8, fortemente influenciada pela amostra D25, que também se distinguiu na intensidade da cor. As características particulares desta amostra podem dever-se ao seu processo de vinificação ou armazenamento/envelhecimento, uma vez que este vinho foi o único vinho branco proveniente deste produtor e teve uma origem diferente dos outros dois vinhos Chardonnay. Estes valores são muito idênticos a um estudo efectuado por Laureano e colaboradores (Laureano *et al.*, 1998).

A tonalidade dos vinhos tintos estudados apresentou valores médios por casta entre 0,8 e 0,9, com excepção das castas Tinta Miúda, Vinhão, Alicante Bouschet e Petit Verdot, que apresentaram tonalidades inferiores a 0,8, como resultado das suas elevadas absorvâncias a 520 nm. Valores confirmados por estudos análogos sobre o tema (Cabrita *et al.*, 2006).

Os vinhos rosés apresentaram valores de tonalidade intermédios entre vinhos brancos e vinhos tintos, com valores médios por casta a oscilar entre 0,95 e 1,25 como seria de esperar pelas características específicas do seu processo de produção.

Não se observaram correlações entre as características cromáticas dos vinhos de cada casta e o respectivo produtor ou o ano de produção o que indica que estes factores podem influenciar a cor e portanto a composição de vinhos individuais, mas não se sobrepõem ao efeito mais complexo das características microclimáticas e de terroir que influenciaram a composição da uva e à influência das opções de vinificação adoptadas para cada vinho.

A composição de cada vinho determina as suas propriedades antioxidantes, ou seja, a sua capacidade de neutralizar radicais ou sequestrar iões metálicos, acções relevantes no combate ao “stress oxidativo” e em particular no reforço do sistema de defesa antioxidante endógeno.

Os organismos vivos estão expostos a factores oxidantes como resultado do seu metabolismo normal e poderão estar sujeitos a condições pro-oxidantes como resultado de condições fisiológicas e ambientais particulares.

O sistema de defesa antioxidante endógeno é constituído por um conjunto de enzimas e co-factores que reduzem a concentração de espécies oxidantes em circulação reduzindo os riscos de danos nas biomoléculas essenciais, mas a sua acção eficiente requer o reforço do potencial antioxidante através do contributo de compostos bioactivos provenientes da dieta, que inibem directamente as espécies oxidantes ou regeneram os componentes do sistema de defesa endógeno.

Assim, o consumo de alimentos funcionais com concentrações elevadas de componentes bioactivos tem uma influência determinante no equilíbrio redox do organismo, factor decisivo em muitas patologias. Por outro lado, estes componentes bioactivos podem apresentar outras actividades biológicas como por exemplo actividade anti-inflamatória, actividade vasodilatadora ou actividade antiproliferativa, que têm diversos efeitos positivos na prevenção ou redução da progressão de doenças neurológicas, patologias do sistema cardiovascular ou doenças degenerativas.

O vinho e em particular o vinho tinto, tem sido desde sempre considerado um alimento funcional, desde que consumido com moderação, devido ao seu conteúdo elevado em diversos compostos fenólicos. Muitos destes compostos têm actividades biológicas demonstradas *in vitro* e *in vivo* e a sua presença nos vinhos tintos tem sido estudada em relação com o chamado “paradoxo francês”, ou seja, a hipótese de um consumo regular e moderado de vinho tinto, permitir contrabalançar os efeitos negativos de outros componentes da dieta, como sejam os alimentos de origem animal ricos em gorduras saturadas.

Esta hipótese esteve também na génese do projecto desta tese, na medida em que não existia um estudo abrangente de propriedades antioxidantes de vinhos portugueses, suportado por uma amostragem alargada de diferentes castas e diferentes regiões de produção, pelo que se considerou ser esse um dos principais objectivos deste trabalho.

Existe uma grande variedade de testes para avaliação da actividade antioxidante *in vitro* que se distinguem quanto ao mecanismo da reacção e nos quais, diferentes compostos antioxidantes apresentam diferentes reactividades. Assim, para qualquer alimento ou produto natural, a avaliação da actividade antioxidante *in vitro* é geralmente realizada através de testes múltiplos, que se pretendem complementares, pois visam detectar compostos com diferente reactividade.

Neste trabalho seleccionaram-se três testes de avaliação da actividade antioxidante (teste de sequestração do radical DPPH, teste da actividade de redução férrica e reacção de Folin-Ciocalteu), que foram aplicados a todas as amostras de vinho, em triplicado, permitindo assim caracterizar as suas propriedades redutoras e antiradicalares.

O teor de compostos fenólicos totais dos vinhos tintos avaliado pela reacção de Folin-Ciocalteu, apresentou valores médios próximos de 3000 mg/L, EAG, para as várias castas testadas, com alguma vantagem para as castas francesas Alicante Bouschet e Petit Verdot com médias superiores a 3300 mg/L, EAG, enquanto as castas portuguesas Alfrocheiro, Aragonez-Tinta Roriz e Trincadeira apresentaram médias inferiores a 2600 mg/L, EAG. Os valores encontrados para estes vinhos são idênticos a estudos análogos efectuados em vinhos portugueses (Paixão *et al.*, 2007; Jordão *et al.*, 2011).

Apesar da proximidade entre os valores médios do teor de compostos fenólicos totais obtidos para as diferentes castas, alguns vinhos apresentaram teores individuais de compostos fenólicos totais particularmente altos, contribuindo decisivamente para a variabilidade deste parâmetro na casta respectiva.

Assim, observaram-se teores de compostos fenólicos totais superiores a 5000 mg/L para o vinho C26 (Alicante Bouschet), C5 (Touriga Nacional) e Trincadeira (C48), e superiores a 6000 mg/L para os vinhos C11 (Cabernet Sauvignon) e C7 (Castelão). Para além de serem de castas diferentes, estas amostras foram obtidas a partir de diferentes produtores tendo como factor comum a região de produção – a Península de Setúbal.

As amostras C5, C11 e C26 foram sujeitas a maceração pelicular prolongada e envelhecimento durante 12 meses em barricas de carvalho, mas tal não foi indicado no caso das amostras C7 e C48.

Por outro lado, a amostra C24, também Alicante Bouschet, proveniente do mesmo produtor que a amostra C26 e também submetida a maceração pelicular prolongada e envelhecimento durante 12 meses em barricas de carvalho, apresentou um teor de compostos fenólicos totais de 3987 mg/L, EAG, bastante inferior ao da amostra C26.

Também os vinhos C18 e C19, da casta Touriga Nacional foram sujeitos a maceração pelicular prolongada e envelhecimento em barricas de carvalho mas apresentaram teores de compostos fenólicos totais inferiores a 3800 mg/L, EAG, bem distintos do valor de 5620 mg/L, EAG atingido pela amostra C5, da mesma casta e sujeita ao mesmo tratamento, embora cedida por outro produtor.

Estes resultados indicam que outros factores para além da casta, ou de aspectos concretos do processo de vinificação, podem influenciar de forma determinante o teor de compostos fenólicos totais no vinho, ao condicionar a sua concentração na uva ou a cinética da sua transferência para o vinho.



Agrupando os vinhos tintos da mesma casta por região de produção foi possível avaliar as médias de teor de fenólicos totais por casta e por região e foi efectuada uma análise de variância destas médias e a sua comparação através do teste de Tukey.

Os resultados obtidos revelaram que para quase todas as castas tintas, as médias de compostos fenólicos totais dos vinhos produzidos na Península de Setúbal foram superiores às médias dos vinhos da mesma casta produzidos nas restantes regiões.

As castas para as quais os vinhos produzidos na região da Península de Setúbal apresentaram uma média do teor compostos fenólicos totais significativamente superior ( $p < 0,05$ ) às médias de todas as outras regiões de produção foram: Alicante Bouschet, Aragonez-Tinta Roriz, Cabernet Sauvignon, Castelão, Merlot, Syrah, Touriga Nacional e Trincadeira.

A casta Petit Verdot não apresentou diferenças significativas entre os teores médios de fenólicos totais nas três regiões de produção: Alentejo, Península de Setúbal e Algarve.

Os vinhos rosés (Aragonez-Tinta Roriz, Castelão e Touriga Nacional) apresentaram teores de compostos fenólicos totais na gama de 374,7 a 1066,7 mg/L, EAG, inferiores aos valores médios e mesmo aos valores mínimos, registados para vinhos tintos da mesma casta, como seria expectável dado o menor tempo de contacto entre massas e mosto que é típico da vinificação de rosés.

Os vinhos brancos, para cujas castas foi possível obter mais do que uma amostra (Arinto, Chardonnay e Fernão Pires) apresentaram médias dos teores de fenólicos totais entre 200 e 225 mg/L, EAG, enquanto para outras castas representadas individualmente se obtiveram valores inferiores a 200 mg/L, EAG, (Antão Vaz e Malvasia Fina) ou superiores a 290 mg/L, EAG (Verdelho).

De realçar que estes valores obtidos para os vinhos A13 (Antão Vaz), H8 (Malvasia Fina) e A15 (Verdelho) estão incluídos na gama de valores obtidos para vinhos da casta Arinto (de 151,6 a 341,5 mg/L, AEG), o que reforça a natureza individual destes resultados e a impossibilidade de retirar deles quaisquer elações quanto às características das respectivas castas.

A actividade de redução férrica dos vinhos tintos apresentou valores médios por casta na gama de 60 a 80 mM, ESF com excepção das castas Alfocheiro, Syrah e Trincadeira com valores médios inferiores a 60 mM, ESF, e das castas Alicante Bouschet, Tinta Miúda e Vinhão com actividade redutora média superior a 80 mM, ESF. Os valores encontrados em vinhos portugueses, é comparável aos valores encontrados por diversos autores para vinhos de outros países (Gargaruso e Nardini, 2015; Baroni *et al.*, 2012; Worarathphoka *et al.*, 2007).

A actividade redutora dos vinhos das castas Alicante Bouschet e Cabernet Sauvignon apresentou uma variabilidade mais elevada do que os vinhos das restantes castas devido à presença nestes grupos de vários vinhos com propriedades muito distintas.

No caso da casta Alicante Bouschet os vinhos A11 e A23 apresentaram actividades redutoras inferiores a 56 mM, ESF enquanto os vinhos A39, C16, C17 e D21 tiveram valores superiores a 90 mM, ESF e os vinhos C24, C25 e C26 ultrapassaram mesmo o valor de 112 mM, ESF.

Os vinhos C24, C25 e C26 foram produzidos pelo mesmo produtor, pelo que o seu poder redutor destacado poderá estar associado a parâmetros do processo de vinificação. Já os vinhos A39, C16, C17 e D21 foram produzidos em regiões diferentes, produtores diferentes e em anos distintos pelo que estes não serão os parâmetros decisivos para os valores elevados de actividade redutora encontrada nestes vinhos.

Quanto aos vinhos Cabernet Sauvignon, registaram-se valores de actividade redutora férrica superiores a 90 mM para os vinhos C11, C15 e E50 e valores inferiores a 45 mM para os vinhos E10, E28 e E43. As amostras C11, C15 foram produzidas por produtores diferentes, enquanto a amostra C11 estagiou em barricas de carvalho e é de 2009, a amostra C15 não tem qualquer indicação no armazenamento e é de 2010. Também as amostras E10, E28 e E43, produzidas na mesma região, em anos diferentes, por diferentes produtores e com diferenças e com supostas diferenças nos métodos de vinificação, armazenamento/envelhecimento.

Comparando o valor médio da actividade redutora entre vinhos da mesma casta mas de diferentes regiões, verificou-se que a região da Península de Setúbal deu origem a vinhos com um poder redutor férrico significativamente superior ao de vinhos da mesma casta, mas produzidos noutras regiões quando as castas foram Cabernet Sauvignon, Merlot, Syrah, ou Touriga Nacional.

No caso das castas Trincadeira e Aragonez-Tinta Roriz, os vinhos produzidos na Península de Setúbal também apresentaram a maior actividade redutora, mas desta vez sem diferenças significativas em relação aos vinhos produzidos respectivamente nas regiões de Tejo e Algarve.

A região do Alentejo foi frequentemente a região que deu origem a vinhos com menor actividade redutora férrica, para as diferentes castas estudadas com a excepção dos vinhos Castelão e dos vinhos Petit Verdot que apresentaram maior actividade redutora quando produzidos no Alentejo do que em qualquer outra região de produção.

Apesar de não se verificar uma correlação forte entre a acidez total dos vinhos e a sua actividade redutora avaliada pelo teste FRAP, encontraram-se mais frequentemente valores de actividade redutora inferiores a 60 mM em vinhos cuja acidez total foi inferior a 5,0 g/L de ác. tartárico.

Os vinhos da região do Alentejo tiveram uma acidez total média de 5,0 e foram frequentemente os vinhos com menor actividade redutora quando comparados com outros vinhos da mesma casta. Já

os vinhos da casta Vinhão apresentaram a acidez total média mais elevada (6,5 g/L de ác. tartárico) e também se destacaram quanto ao seu poder redutor férrico.

Estas observações parecem indicar que a acidez total do vinho pode favorecer o enriquecimento em compostos com actividade de redução férrica, quer por facilitar a sua extracção a partir das massas, quer por contribuir para a sua estabilização no mosto, apesar de outros factores como a concentração destes compostos no bago, a sua interacção com outros elementos da matriz e as condições específicas de vinificação serem também decisivos na actividade redutora final do vinho.

Por outro lado, os próprios ácidos orgânicos presentes na matriz vinho podem actuar como agentes totais, contribuindo para valores mais elevados quer na reacção de Folin-Ciocalteu quer na avaliação do poder redutor férrico (FRAP).

No entanto, há que salvaguardar que esta foi uma tendência geral observada mas para a qual existem muitas excepções de vinhos com menor acidez e maior actividade redutora do que outro vinho da mesma casta e região; a título de exemplo, podemos referir os vinhos C33 e C43, que apresentaram uma acidez total de 5,2 e 6,4 g/L de ác. tartárico e actividade redutora de 75,7 e 57,0 mM, ESF.

Os vinhos rosés estudados neste trabalho apresentaram actividade redutora férrica entre 12,4 mM, ESF e 52,4 mM, ESF, destacando-se os vinhos E31 (Aragonez-Tinta Roriz) e E30 (Touriga Nacional), que apresentaram o valor máximo deste parâmetro. Apesar da limitada amostragem dos vinhos rosés, parece haver uma tendência para apresentarem valores elevados de actividade redutora, bem como de fenólicos totais, os vinhos deste tipo produzidos na região do Tejo, independentemente da casta.

A actividade redutora dos vinhos de castas brancas representadas por mais de uma amostra, variou entre 6,9 a 7,5 mM, ESF mas os vinhos Antão Vaz e Verdelho apresentaram valores bastante mais baixos 4,5 e 2,0 mM, ESF.

Os vinhos C41 (Península de Setúbal), E32 (Tejo) e F1 a F6 (Vinhos Verdes) apresentaram valores de actividade redutora superiores a 8,0 mM, ESF, o que poderá reflectir a influência da região pois tanto a região da Península de Setúbal como a região dos Vinhos Verdes já tinham apresentado actividades redutoras destacadas no caso dos vinhos tintos.

Além dos ácidos orgânicos também os açúcares totais podem contribuir com algum efeito de matriz na determinação do teor de fenólicos totais e da actividade redutora dos vinhos. Estes componentes são interferentes em alguns testes de actividade antioxidante mas como a sua reactividade específica é inferior à de muitos dos compostos fenólicos e como a sua concentração é menos variável do que as de metabolitos secundários como os compostos fenólicos, eles contribuem com um valor residual que é equivalente para as várias amostras.

No entanto, em amostras com valores de acidez total ou açúcares totais muito inferiores ou superiores aos restantes vinhos do mesmo tipo, o efeito de matriz pode afectar a determinação de fenólicos totais ou actividade antioxidante nos testes sensíveis a agentes totais.

Em particular, no caso do vinho A15 da casta Verdelho, o teor de açúcares totais (2,9 mg/L) pode contribuir para o seu menor poder redutor na medida em que terá um contributo da matriz, inferior.

Também o vinho rosé E31, da casta Aragonez-Tinta Roriz, que teve valores elevados de fenólicos totais e de actividade redutora quando comparado com os restantes vinhos rosés, apresentou valores de acidez total de, 5,6 g/L de ác. Tartárico, mas sobretudo valores de açúcares totais de 11,7 mg/L, acima da média dos restantes vinhos estudados.

No entanto, como já referido para o teor de fenólicos totais, os valores elevados de actividade redutora em vinhos individuais, são certamente o resultado de influências múltiplas, pois por exemplo o vinho rosé E30, que também apresentou o valor máximo do poder redutor férrico dos vinhos rosés, teve uma acidez total superior a 5 g/L de ác. tartárico mas um teor de açúcares totais de 3,4 mg/L.

É natural que estes efeitos de matriz, sejam mais pronunciados para vinhos brancos ou rosés do que para vinhos tintos pois os seus conteúdos mais baixos de compostos fenólicos tornam relativamente mais importantes os efeitos de interferentes nas reacções de avaliação da actividade redutora.

A avaliação da actividade antiradicalar através do teste de sequestração do radical DPPH também pode sofrer influência de efeitos de matriz, sendo sensível por exemplo à concentração de ácido ascórbico mas não sofre a interferência dos açúcares totais (Stratil *et al.*, 2008).

A actividade antiradicalar média das castas tintas analisadas neste trabalho situou-se entre 4000 e 5000 mg/L, ET, mas apresentou uma grande variabilidade, com os valores individuais a variarem numa gama de 1000 a 7000 mg/L para as castas representadas por mais de 10 amostras.

Esta maior variabilidade, reflecte a maior especificidade desta propriedade na medida em que a actividade antiradicalar requer a capacidade de cedência não só de um electrão, mas também de um protão, e de estabilização do produto formado, pelo que alguns compostos fenólicos poderão apresentar capacidade redutora mas não serem tão activos na neutralização de radicais.

Por outro lado, a menor susceptibilidade da reacção com o DPPH a alguns componentes da matriz como os açúcares totais, pode contribuir para uma maior sensibilidade às variações individuais no teor de compostos fenólicos.

No que diz respeito à actividade antiradicalar destacou-se a casta Touriga Nacional, na região do Dão com 7 vinhos a ultrapassarem o valor de 6500 mg/L, ET; também tiveram actividade antiradicalar

superior a este valor os vinhos C17, C27 e C36 (Alicante Bouschet), C32 (Aragonez-Tinta Roriz), C29 (Castelão), A31 e C33 (Petit Verdot) e C52 (Touriga Nacional) o que evidencia de novo a actividade antioxidante dos vinhos da casta Alicante Bouschet e demonstra que também ao nível da actividade antiradicalar se destacam os vinhos produzidos na Península de Setúbal.

As castas Alicante Bouschet e Petit Verdot destacaram-se na actividade antioxidante pelos valores médios mais elevados, maior variabilidade de valores individuais e maiores valores máximos desta propriedade.

No caso dos vinhos rosés, a actividade antiradicalar foi em geral ligeiramente superior a 2000 mg/L, ET, excepto para o vinho E2 (Touriga Nacional, Tejo) com um valor de 330 mg/L, ET. O vinho H20, da casta Touriga Nacional e região do Dão destacou-se com um valor de DPPH superior a 4000 mg/L, ET, muito superior aos restantes vinhos rosés. Este vinho apresentou um teor de acidez total de 6,5 g/L de ác. tartárico e um teor de açúcares totais de 19,7 mg/L valores acima da média para esta casta e para os restantes vinhos. A sua intensidade de cor foi de 1,42, próxima do valor máximo registado para vinhos rosés o que indicia a presença de concentrações elevadas dos compostos fenólicos detectados a 420 nm, 520nm e 620 nm.

Os vinhos brancos apresentaram actividades antiradicalares numa gama de 200 a 400 mg/L ET, com excepção de alguns vinhos com valores superiores nomeadamente os vinhos D13 (Arinto, Lisboa), C6 (Chardonnay, Península de Setúbal), D14, E33 e E47 (Fernão Pires, Lisboa e Tejo) e finalmente F4 (Arinto, Verdes), com um valor de 637,2 mg/L, ET muito superior aos restantes vinhos da mesma casta e aos restantes vinhos brancos.

O vinho F4 foi também o vinho branco com os valores máximos de actividade redutora (FRAP) e teor de fenólicos totais (Folin-Ciocalteu) de entre todos os vinhos brancos testados, mas nesses parâmetros mais próximo dos restantes vinhos da casta Arinto e da região dos Verdes, e que também apresentaram valores elevados de acidez total, açúcares totais e intensidade de cor.

A casta nacional Fernão Pires destacou-se também a nível da actividade antiradicalar, incluindo diversos vinhos com valores superiores desta actividade em duas regiões de produção.

Quando se avaliaram as correlações entre as características de absorção aos diferentes comprimentos de onda e a actividade antioxidante dos 190 vinhos tintos não se encontraram coeficientes de correlação superiores a 0,6, ou seja estas correlações foram moderadas ou fracas.

Dada a diversidade de resultados obtidos para as diferentes castas pareceu então, que a avaliação de correlações casta a casta poderia fornecer alguma informação mais relevante, pois a sua diversidade genética parece condicionar a relação entre as propriedades cromáticas, a composição e a actividade antioxidante que apresenta, portanto, graus diferentes de interdependência.

Algumas castas apresentaram correlações fortes entre as absorvâncias na região do visível (420 nm, 520 nm e 620 nm) e a actividade antioxidante.

Assim, o teor de compostos fenólicos totais mostrou-se fortemente correlacionado com a absorvância a 420 nm, para os vinhos das castas Aragonez-Tinta Roriz e Trincadeira o que indica que nestas castas, os pigmentos fenólicos com tonalidades de amarelo dão um contributo importante para a totalidade dos compostos antioxidantes, apesar de se tratarem de castas tintas.

O teor de compostos fenólicos totais apresentou também correlações fortes com a absorvância a 520 nm, tipicamente devida a antocianinas, para as castas Aragonez-Tinta Roriz e Trincadeira evidenciado a importância deste grupo de compostos nestas castas nacionais.

No caso da casta Aragonez-Tinta Roriz, o teor de fenólicos totais esteve também fortemente correlacionado com a absorvância a 620 nm ou seja, todos os pigmentos fenólicos que absorvem no visível têm uma influência decisiva na actividade antioxidante dos vinhos desta casta.

Os vinhos da casta Vinhão apresentaram uma correlação forte entre o teor de fenólicos e a % de Azul ou seja os vinhos desta casta que apresentam maiores concentrações de fenólicos apresentam também maiores concentrações de antocianinas que absorvem a 620 nm, que devem portanto existir em concentrações elevadas nas uvas desta casta.

O teor de fenólicos totais apresentou também uma forte correlação com fenólicos não corados que absorvem a 280 nm, presentes nos vinhos das castas Trincadeira, Aragonez-Tinta Roriz e Alicante Bouschet; no caso das duas últimas castas o teor de fenólicos totais também se mostrou fortemente correlacionado com a absorvância a 360 nm, associada à presença de flavonóis e derivados.

Estas correlações evidenciam a importância dos fenólicos incolores para a concentração total deste tipo de compostos em vinhos tintos, indicando que a sua presença e as propriedades que lhes estão associadas não dependem apenas da cor neste tipo de vinhos.

Quanto à actividade redutora, observaram-se correlações fortes com a absorvância a 420 nm, para as castas Alicante Bouschet e Trincadeira e nesta última, também com a absorvância a 520 nm, tal como aconteceu com o teor de fenólicos totais.

Em algumas castas, a actividade redutora não mostrou uma correlação forte com o valor de uma dada absorvância no visível mas sim com a predominância de um dado tipo de pigmentos; foi o caso da casta Syrah na qual a % de Vermelho apresenta uma correlação forte com a actividade redutora indicando que nesta casta, as antocianinas dão uma contribuição mais importante para a actividade antioxidante do que os pigmentos de cor amarela.

No caso dos vinhos Touriga Nacional foi a % de Azul o parâmetro cromático que mais se correlacionou com a actividade redutora, apresentando um coeficiente de correlação de 0,888, muito próximo do valor de 0,9 correspondente às correlações muito fortes, denotando assim a importância das antocianinas de cor azul para a actividade antioxidante dos vinhos desta casta.

Também a capacidade redutora, apresentou contributos relevantes de fenólicos não corados que absorvem a 280 nm, no caso das castas Touriga Nacional e Trincadeira e de compostos fenólicos que absorvem a 280 nm e a 360 nm, no caso das castas Aragonez-Tinta Roriz e Alicante Bouschet, confirmando a importância deste tipo de compostos para as propriedades biológicas dos vinhos.

A actividade antiradicalar em relação ao DPPH apresentou correlações fortes com parâmetros cromáticos no caso da casta Aragonez-Tinta Roriz com a absorvância a 420 nm e no caso da casta Trincadeira com as absorvâncias a 420 nm, 520 nm, 620 nm e com a intensidade da cor.

Os vinhos da casta Vinhão tiveram actividades antiradicalares fortemente correlacionadas com as suas absorvâncias a 520 nm, 620 nm e intensidade da cor o que é uma evidência de como as antocianinas de cor vermelha e azul são componentes relevantes da fracção fenólica destes vinhos e de importância para a sua capacidade antioxidante.

Os fenólicos não corados tiveram uma contribuição relevante para a actividade antiradicalar dos vinhos tintos das castas Alicante Bouschet (correlação forte com a absorvância a 280 nm) e da casta Vinhão (correlação forte com as áreas totais dos compostos detectados a 280 nm e 360 nm por HPLC, tipicamente ácidos hidroxibenzóicos, catequinas, epicatequinas e flavonóis).

Assim, as castas nacionais apresentaram mais frequentemente associações fortes entre as propriedades cromáticas e a actividade antioxidante do que as castas francesas com excepção da casta Alicante Bouschet, considerada uma casta tintureira.

As castas Cabernet Sauvignon e Castelão não apresentaram correlações fortes entre as suas propriedades cromáticas ou a sua absorvância no UV-VIS e as suas propriedades antioxidantes o que indica, que apesar de poder existir uma covariância relevante destes parâmetros para uma parte dos vinhos destas castas, alguns vinhos individuais apresentam características distintas de absorvância ou propriedades influenciando negativamente o coeficiente de correlação. Este comportamento geralmente indicia uma maior influência de parâmetros locais de produção e vinificação, que se sobrepõem às características típicas da casta.

Numa 2ª fase deste trabalho, procurou-se avaliar o perfil de compostos fenólicos não corados cujos máximos de absorvância se situam próximo dos 280 nm, 320 nm e 360 nm e que compreendem ácidos hidroxibenzóicos, catequinas, procianidinas, ácidos hidroxicinâmicos, flavonas e flavonóis e seus derivados glicosilados.

A opção de focar o trabalho nestas famílias de compostos fenólicos, teve como objectivo contribuir para o conhecimento da sua composição quantitativa e qualitativa em vinhos tintos, rosés e brancos, das castas estudadas e avaliar o seu contributo específico para a actividade antioxidante dos vinhos.

No caso dos vinhos tintos, existe bastante mais informação relativa aos compostos fenólicos corados em particular as antocianinas e antocianidinas dado o seu grande impacto nas características físico-químicas, propriedades organolépticas e propriedades funcionais dos vinhos.

No caso dos vinhos brancos e rosés pretendeu-se também perceber se estes compostos adquiriam maior relevância para as propriedades dos vinhos dada a menor presença dos compostos fenólicos corados.

A determinação da concentração destes compostos fenólicos foi efectuada por injeção directa do vinho pois pretendeu-se avaliar a sua concentração relativa tal como se encontra na matriz, sem introduzir nenhum factor de concentração resultante da selectividade dos processos de extracção.

O perfil de compostos fenólicos dos 228 vinhos monocasta (tintos, brancos e rosés) foi avaliado como descrito acima, e foram detetados 52 compostos fenólicos através da análise dos espectros de UV-VIS, da ordem de eluição e da concentração relativa e comparação com padrões cromatográficos e com resultados da literatura.

Este conjunto de compostos compreendeu 17 ácidos hidroxibenzóicos ou seus derivados, 8 flavanóis ou procianidinas, 12 ácidos hidroxicinâmicos e 7 flavonóis que foram detectados de forma consistente, em concentrações não vestigiais na maior parte dos vinhos analisados.

Os compostos cuja identidade foi estabelecida através da comparação do seu tempo de retenção e espectro de UV-VIS com padrões cromatográficos analisados nas mesmas condições que as amostras, foram os 15 componentes indicados a seguir: ácido gálico, ácido sirínico, ácido trans-cafeico, ácido trans-p-coumárico, ácido trans-ferúlico, epicatequina, catequina e procianidina B1, rutina, miricetina, quercetina, campferol, resveratrol, hidroxitirosol e galato de etilo.

Além destes, foram sugeridas identidades para os componentes que são habitualmente identificados em vinhos do mesmo tipo, que surgem em concentrações elevadas e para os quais se observou uma boa correspondência entre os espectros de UV-VIS e as ordens de eluição obtidos neste trabalho e os referidos na literatura. Neste grupo, incluíram-se os seguintes 9 compostos: ácido quínico, ácido trans-caftárico, ácido cis-caftárico, ácido trans-coutárico, ácido cis-coutárico, ácido trans-fertárico, miricetina glucosídeo, laricitrina glucosídeo e laricitrina.



Para os restantes 28 componentes fenólicos, não foi possível obter uma identificação inequívoca, porque não eram referidos de forma consistente na literatura mas o seu espectro de UV-VIS tinha qualidade suficiente para lhes atribuir uma designação da família de compostos a que pertencem.

O ácido gálico é o composto dominante no perfil de compostos fenólicos detectados a 280 nm em vinhos tintos com concentrações de 5,1 a 126,7 mg/L, tendo sido detectado em todos os vinhos analisados e destacando-se nas castas Petit Verdot, Merlot e Alicante Bouschet com valores superiores a 60 mg/L. Esta gama de concentrações é comparável com a encontrada na literatura e que foi de 3,17 a 179,4 mg/L.

A procianidina B1 é também um composto fenólico que surge frequentemente no perfil de vinhos tintos em concentrações relevantes (4,96 a 98,84) e neste trabalho foi também um componente relevante do conjunto de compostos detectados a 280 nm, presente em concentrações de 0,0 a 136,9 mg/L em vinhos tintos e destacando-se as castas Petit Verdot, Cabernet Sauvignon e Merlot, que tiveram concentrações médias superiores a 40 mg/L.

A catequina e epicatequina foram componentes que atingiram concentrações médias relativamente elevadas em vinhos de algumas castas francesas como Alicante Bouschet, Petit Verdot, Cabernet Sauvignon ou Merlot e também nos vinhos das castas portuguesas Alfrocheiro e Tinta Miúda, mas que em vinhos de outras castas apresentaram teores muito menores.

Os ácidos quínico e sirínico bem como o galato de etilo estiveram presentes em quase todos os vinhos tintos analisados, em concentrações comparáveis mas inferiores a 10 mg/L.

As concentrações totais de compostos detectados a 280 nm apresentaram valores médios entre 111,9 e 227,9, respectivamente para a casta Aragonez-Tinta Roriz e Petit Verdot. As castas francesas apresentaram concentrações mais elevadas, superiores a 200 mg/L para todas excepto a casta Syrah. Entre as castas portuguesas, destacaram-se as castas Alfrocheiro e Touriga Nacional que apresentaram os valores médios e individuais mais elevados para este grupo de compostos.

De entre os compostos detectados especificamente a 320 nm, em vinhos tintos, destacam-se os componentes trans-caftárico, trans-coutárico, cis-coutárico e trans-cafeico como dominantes no perfil a este comprimento de onda, atingindo concentrações superiores a 30 mg/L.

O ácido trans-caftárico foi detectado em todos os vinhos tintos analisados e foi o componente maioritário do perfil a 320nm, atingindo as concentrações médias mais elevadas (> 30 mg/L) para as castas Alfrocheiro, Alicante Bouschet, Petit Verdot e Touriga Nacional.

Os ácidos cis-coutárico e trans-cafeico também estiveram presentes de forma consistente nos vários vinhos tintos estudados mas com concentrações médias inferiores a 25 mg/L. O ácido cis-coutárico foi detectado nas castas tintas em concentrações médias mais homogéneas, que oscilaram entre 5,1 e 13,9 mg/L, enquanto o ácido trans-cafeico apresentou teores mais irregulares, atingindo uma concentração média de 22,0 mg/L para a casta Petit Verdot e não chegando a 2 mg/L para as castas Tinta Miúda, Touriga Nacional e Vinhão.

Também o ácido trans-coutárico esteve presente em concentrações variáveis nos vários vinhos tintos testados, atingindo uma concentração média superior a 20 mg/L para a casta Alicante Bouschet e superior a 10 mg/L para as castas Alfocheiro, Aragonez-Tinta Roriz e Touriga Nacional mas não atingindo 1 mg/L para as castas Syrah e Petit Verdot.

Também foram determinadas a 320 nm as concentrações de resveratrol, um estilbeno ao qual se atribuem importante actividade nutracêutica pelo que a sua concentração em vinhos tintos tem sido abordada por diferentes autores como uma factor de diferenciação e de contributo para o seu valor biológico.

Os valores obtidos neste trabalho oscilaram entre 0 e 7 mg/L foram inferiores aos referidos na literatura para vinhos tintos portugueses que apresentaram gamas desde 0 a 24,9 mg/L, no entanto uma característica encontrada tanto por outros autores como neste trabalho é a grande variabilidade da concentração deste componente nos vinhos individuais.

As concentrações médias de resveratrol foram superiores a 2 mg/L para as castas Tinta Miúda e Alfocheiro, e elevadas em alguns vinhos Touriga Nacional o que pode constituir um elemento de valorização destes vinhos; teores elevados de resveratrol, numa gama de 7,5 a 24,9 mg/L, já tinham sido encontrados por Sun e colaboradores em vinhos Tinta Miúda, indicando uma tendência característica desta casta (Sun *et al.*, 2003)

As concentrações dos compostos detectados a 320 nm, considerados no seu conjunto, tiveram valores médios por casta entre 48,6 mg/L e 109,4 mg/L, destacando-se as castas Alicante-Bouschet, Alfocheiro e Touriga Nacional com concentrações superiores a 100 mg/L.

Estes resultados demonstram que os componentes fenólicos detectados a 320 nm, são relevantes em vinhos tintos, tanto por apresentarem concentrações globais relativamente elevadas como pela importância biológica dos ácidos hidroxicinâmicos, que são componentes bioactivos aos quais se atribuem actividades antioxidante, anti-inflamatória e anti-tumoral elevadas.

No perfil de compostos fenólicos de vinhos tintos, a 360 nm, predominam os picos correspondentes aos derivados glicosídicos da quercetina, miricetina e laricitrina. Estas características dominantes nos

perfis de compostos fenólicos de vinhos tintos são análogas às encontradas por outros autores que estudaram os mesmos componentes nesta matriz.

A rutina foi o flavonol com maior concentração no conjunto dos vinhos tintos analisados, com concentrações médias por casta entre 5,1 e 21,8 mg/L este último valor obtido para o vinho da casta Tinta Miúda, que apresentou também concentrações relativamente elevada de quercetina e de campferol.

A concentração de miricetina glucosídeo atingiu o valor excepcional de 103,1 mg/L no vinho E50 (Cabernet Sauvignon, Tejo) mas todos os outros vinhos apresentaram valores inferiores a 46,6 mg/L (B5, Petit Verdot, Algarve). Em termos médios por casta, este foi o flavonol com concentrações mais elevadas a seguir à rutina, variando numa gama entre 5,5 e 12,9 mg/L, com excepção dos vinhos Alfrocheiro nos quais este composto não foi detectado.

Os flavonóis laricitrina glucosídeo, miricetina e quercetina foram encontrados em concentrações médias por casta superiores a 2 mg/L e inferiores a 10 mg/L, com a excepção das castas Petit Verdot e Syrah que apresentaram teores de laricitrina glucosídeo superiores e a casta Vinhão com uma concentração média de miricetina de 11,2 mg/L.

Tal como referido por outros autores os flavonóis encontram-se maioritariamente na forma glicosilada apresentando estes derivados concentrações superiores às formas livres, relação habitual em diversos frutos e vegetais.

As concentrações totais de flavonóis e derivados oscilaram entre 22,2 mg/L para a casta Alfrocheiro e 52,7 mg/L para a casta Syrah. Além da casta Syrah, as concentrações de flavonóis foram particularmente elevadas nas castas francesas Petit Verdot e Cabernet Sauvignon e no vinho da casta portuguesa Tinta Miúda.

Os compostos fenólicos estão quase ausentes do perfil dos vinhos brancos, pois o processo de vinificação deste tipo de vinhos não requer contacto das uvas com as massas, ou seja, não existe qualquer tipo de maceração. Esta é a principal razão pela qual o teor de polifenóis nos vinhos brancos é mais baixo que nos vinhos tintos (Fuhrman *et al.*, 2001). No entanto, este tipo de vinho tem sido alvo de estudos mais particulares e ultimamente diversos autores verificaram que através de um pequeno contacto fermentativo, na presença de álcool, há extração de polifenóis com características antioxidantes semelhantes ao vinho tinto (Vinson e Hontz, 1995). No entanto alguns compostos fenólicos, como os flavonóis, que se encontram predominantemente na película e grainha, podem apresentar interações significativas com a matriz pelo que requerem tempos de extração mais longos (Jordão *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2001).

No caso dos vinhos rosés, observou-se um aumento das áreas cromatográficas dos perfis de fenólicos quando comparados com os dos vinhos brancos, em particular no caso dos flavonóis e em menor

proporção no caso dos ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos. Estas diferenças foram menos acentuadas do que na comparação com vinhos tintos e mais dependentes das características individuais de cada vinho, o que não é surpreendente tendo em conta as especificidades do processo de vinificação dos vinhos rosés, onde existe pouco contacto na maceração das massas com o mosto.

Nos vinhos rosés estudados os somatórios das concentrações dos compostos determinados aos vários comprimentos de onda apresentaram valores médios de 27,3 a 61,7 mg/L para os compostos detectados a 280 nm, de 28,8 a 72 para os fenólicos detectados a 320 nm e entre 0,8 e 16,5 para os compostos detectados a 360nm, sendo os valores mais elevados de qualquer destes grupos, obtidos para o vinho rosé E31 da casta Aragonéz-Tinta Roriz, que já se tinha distinguido dos restantes rosés em termos cromáticos e de actividade antioxidante.

Como foi referido, os perfis de compostos fenólicos dos vinhos brancos são bastante mais pobres do que os dos vinhos tintos e mesmo dos vinhos rosés tendo-se caracterizado pela presença de 29 compostos detectados a 280 nm, 23 compostos detectados a 320 nm e um composto detectado a 360 nm.

Apesar de o número de componentes determinados a 280 nm e 320 nm ser superior ao verificado para os vinhos tintos, as suas concentrações nos vinhos brancos foram geralmente inferiores a 10 mg/L com algumas excepções. Este é um resultado que seria esperado tendo em conta o pouco tempo de contacto entre o mosto e as massas, típico dos vinhos brancos, e está de acordo com os valores que se encontram na literatura para este tipo de vinhos.

Os vinhos da casta Arinto destacaram-se por apresentarem concentrações particularmente elevadas de procianidina B1 e ácido trans-cafárico, enquanto os vinhos da casta Fernão Pires mostraram concentrações de procianidina B1, epicatequina, ácido gálico, ácido trans-fertárico e miricetina glucosídeo, superiores aos restantes vinhos brancos, o que pode explicar os valores relativamente elevados de actividade antioxidante de alguns vinhos destas castas.

Finalmente procurou-se avaliar a existência de correlações entre as concentrações de compostos fenólicos não corados e a actividade antioxidante dos vinhos que os contêm. Procurou-se ainda avaliar a ocorrência simultânea dos vários componentes fenólicos através da determinação de correlações entre as suas concentrações.

De uma forma geral os compostos com maior concentração individual em cada grupo considerado, apresentaram as correlações mais elevadas com o somatório das concentrações desse grupo o que decorre naturalmente do seu maior contributo para esse somatório e significa também que os componentes minoritários não são no seu conjunto suficientes para alterar de forma muito significativa esses somatórios.

Assim, em vinhos tintos, distinguiram-se o ácido gálico, a procianidina B1 e a catequina no somatório dos compostos determinados a 280 nm, os ácidos trans-caftárico e trans-coutárico no perfil de compostos determinados a 320 nm e a rutina, miricetina glucosídeo e laricitrina glucosídeo no perfil de compostos determinados a 360 nm.

No caso dos vinhos brancos foi a procianidina B1 o componente que mais influenciou o somatório das concentrações de compostos determinados a 280 nm enquanto os ácidos trans-caftárico e cis-caftárico contribuíram decisivamente para o somatório das concentrações dos compostos detectados a 320 nm nestes vinhos.

A análise das correlações entre a actividade antioxidante e as concentrações individuais ou globais de compostos fenólicos foi efectuada casta a casta porque a análise global por tipo de vinho não revelou associações fortes. Nesta análise foram apenas consideradas as castas representadas por 10 ou mais amostras, de forma a assegurar uma maior representatividade dos resultados obtidos.

Os coeficientes de correlação entre as concentrações de componentes fenólicos individuais determinados em vinhos tintos e a sua actividade antioxidante foram geralmente inferiores a 0,8 e em cerca de 50% dos casos inferior a 0,7, o que indica que a actividade antioxidante não é influenciada por um único compostos ou grupo de compostos e resulta pelo contrário do contributo de diversos componentes corados e não corados.

Os componentes maioritários de cada grupo de compostos, influenciam certamente a sua actividade biológica, pois as suas propriedades estão demonstradas individualmente mas como apresentaram concentrações que se mantêm relativamente constantes de vinho para vinho, não são estes compostos que apresentam maior correlação com a actividade antioxidante.

Pela mesma razão, não foram os vinhos com maior actividade antioxidante como os vinhos Petit Verdot, Merlot ou Touriga Nacional que apresentaram correlações fortes entre esta propriedade e as concentrações de fenólicos não corados, mas sim, castas com menor actividade antioxidante como a Trincadeira, Syrah ou Castelão.

Os compostos que apresentaram maior capacidade de diferenciar as amostras foram o galato de etilo, a miricetina ou a laricitrina, que tendo concentrações mais diferenciadas entre amostras podem correlacionar-se mais fortemente com a sua actividade antioxidante.

Os vinhos Trincadeira e Vinhão apresentaram as maiores correlações entre concentrações de compostos fenólicos não corados e as suas actividades antioxidantes, o que indica serem estes componentes de relevância para a actividade biológica destes vinhos.

Os resultados obtidos neste trabalho revelaram a presença de diversos compostos fenólicos não corados em quantidades relevantes, em muitos vinhos tintos produzidos em Portugal, complementando o papel importante dos compostos fenólicos corados nesses vinhos.

Apesar dos resultados elevados de actividade antioxidante e concentrações de fenólicos obtidos para os vinhos de algumas castas como a Petit Verdot ou a Alicante Bouschet é também evidente a complexidade de factores que determinam as propriedades biológicas e a composição fenólica dos vinhos tintos, rosés ou brancos, e que incluem os factores edafo-climáticos e as características do processo de vinificação.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Não podemos terminar este trabalho sem sugerir algumas perspectivas de trabalhos futuros a realizar nesta área.

No que diz respeito à amostragem, seria importante ampliar a amostragem às regiões não estudadas nesta tese, como sendo a Beira interior, Bairrada, Douro e Trás-os-Montes e Alto Douro, e estender esta amostragem a vinhos monocasta, tintos, brancos e rosés, com o objectivo da caracterização nacional. Agrupar os vinhos por região, casta, ano, método de vinificação e armazenamento/envelhecimento, para avaliar o relacionamento da actividade antioxidante com cada um destes parâmetros.

Fazer um maior investimento em castas que se obteve um número de amostras insuficientes, e que revelaram propriedades antioxidantes consideráveis, nomeadamente, Tinta Miúda, Merlot, Petit Verdot e Trincadeira. O mesmo investimento seria importante para os vinhos brancos, em outras castas nacionais e ampliar o número de amostras nas já estudadas nesta tese.

Uma vez que os vinhos da região da Região da Península de Setúbal mostraram com alguma consistência, valores mais elevados de actividade antioxidante, seria muito interessante apostar nos vinhos desta região e realizar trabalhos mais robustos, onde se desse algum destaque às características do solo e também às condições edafo-climáticas, além do próprio processo de vinificação.

Do ponto de vista analítico, seria um complemento aos dados encontrados nesta tese, na caracterização das castas, a quantificação de antocianinas e taninos, pois são estes pigmentos que representam a classe dos flavonoides e que têm mais importância na avaliação da cor e estrutura do vinho. E ainda, quantificar o resveratrol, pela sua importante actividade nutracêutica, já estudada por outros autores, desde a sua presença na uva, até ao produto final (vinho), incluindo todas as etapas da vinificação e a sua estabilidade no envelhecimento.

### 5.3 Bibliografia

Baroni M.V., Naranjo R.D.P., García-Ferreya C., Otaiza S., Wunderlin D.A. (2012). How good antioxidant is the red wine. Comparison of some *in vitro* and *in vivo* methods to assess the antioxidant capacity of Argentinean red wines. *LWT - Food Science and Technology*, 47 (1), 1–7.

Cabrita M. J., Ricardo-da-Silva J.M., Laureano O. (2006). Os compostos fenólicos das uvas e dos vinhos. *I Seminário Internacional de Vitivinicultura*. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.

Cadahía E., Fernández A., Simón B., Sanz M., Poveda P., Coli J. (2009). Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels. *Food Chemistry*, 115, 639–649.

Cejudo-Bastante M.J., Hermosín-Gutiérrez I., Pérez-Coello M.S. (2011). Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part I: Petit Verdot wines. *Food Chemistry*, 124, 727-737.

Gargaruso I., Nardini M. (2015). Polyphenols content, phenolics profile and antioxidant activity of organic red wines produced without sulfur dioxide/sulfites addition in comparison to conventional red wines. *Food Chemistry*, 179, 336-342.

Jordão A.M., Simões S., Correia A.C., Gonçalves F.J. (2011). Antioxidant activity evolution during Portuguese red wine vinification and their relation with the proanthocyanidin and anthocyanin composition. *Journal of Food Processing and Preservation*, 36 (4), 298-309.

Laureano O., Ricardo-da-Silva J. M., Sousa I. (1998). Fermentação e conservação de vinhos brancos varietais em madeira. *Actas do 4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, 2 (4), 81-88.

Paixão N., Perestrelo R., Marques J.C., Câmara J.S., (2007). Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rosé and white wines. *Food Chemistry*, 105, 204-214.

Stratil P., Kubáň V., Fojtová J. (2008). Comparison of the phenolic content and total antioxidant activity in wines as determined by spectrophotometric methods. *Czech Journal of Food Science*, 26, 242–253.

Sun B.S., Ferrão C., Spranger M.I. (2003). Effect of wine style and winemaking technology on resveratrol level in wines. *Ciência Técnica Vitivinícola*, 18, 77-91.

Teixeira S., Nunes F.M., Fradique S., Cosme F., Vilela A. (2013). Caracterização sensorial e fenólica de vinhos brancos monovarietais da região demarcada do Douro. *Actas do 9º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, Évora, Portugal.

Woraratphoka J., Intarapichet K. O., Indrapichate K. (2007). Phenolic compounds and antioxidative properties of selected wines from the northeast of Thailand. *Food Chemistry*, 104 (4), 1485 –1490.

## Anexo I – Amostragem

Tabela AI.1: Amostragem realizada para vinhos do Alentejo.

<b>ALENTEJO</b>			
<b>Código</b>	<b>Casta</b>	<b>Ano</b>	<b>Localidade</b>
A1	Syrah	2007	Reguengos de Monsaraz
A2	Syrah	2007	S. Saturnino - Fronteira
A3	Aragonez	2009	Estremoz
A4	Syrah	2007	Arraiolos
A5	Cabernet Sauvignon	2007	Reguengos de Monsaraz
A6	Touriga Nacional	2005	Estremoz
A7	Touriga Nacional	2004	Estremoz
A8	Touriga Nacional	2006	Vendinha - Reguengos de Monsaraz
A9	Aragonês	2006	Borba
A10	Syrah	2006	Borba
A11	Alicante Bouschet	2004	Estremoz
A12	Aragonez	2007	Vidigueira
A13	Antão Vaz	2009	Vidigueira
A14	Trincadeira	2007	Vendinha - Reguengos de Monsaraz
A15	Verdelho	2007	Borba
A16	Aragonez	2005	Cortes - Leiria
A17	Arinto	2010	Fronteira
A18	Syrah	2009	Arraiolos
A19	Trincadeira	2008	Reguengos de Monsaraz
A20	Trincadeira	2003	Estremoz
A21	Trincadeira	2008	Vidigueira
A22	Touriga Nacional	2007	Santa Vitória - Beja
A23	Alicante Bouschet	2006	Borba
A24	Cabernet Sauvignon	2010	Igrejinha - Arraiolos
A25	Trincadeira	2010	Igrejinha - Arraiolos
A26	Aragonez	2010	Igrejinha - Arraiolos
A27	Alicante Bouschet	2010	Igrejinha - Arraiolos
A28	Cabernet Sauvignon	2011	Igrejinha - Arraiolos
A29	Petit Verdot	2009	Igrejinha - Arraiolos
A30	Trincadeira	2011	Igrejinha - Arraiolos
A31	Petit Verdot	2010	Igrejinha - Arraiolos
A32	Aragonez	2011	Igrejinha - Arraiolos
A33	Alicante Bouschet	2011	Igrejinha - Arraiolos
A34	Arinto	2011	Estremoz
A35	Fernão Pires	2011	Estremoz
A36	Petit Verdot	2011	Estremoz
A37	Cabernet Sauvignon	2011	Estremoz
A38	Castelão	2011	Estremoz
A39	Alicante Bouschet	2011	Estremoz
A40	Touriga Nacional	2011	Estremoz
A41	Syrah	2011	Estremoz
A42	Aragonez	2011	Estremoz



Tabela AI.2: Amostragem realizada para vinhos do Algarve.

<b>ALGARVE</b>			
<b>Código</b>	<b>Casta</b>	<b>Ano</b>	<b>Localidade</b>
B1	Petit Verdot	2009	Portimão
B2	Touriga Nacional	2009	Penina - Portimão
B3	Touriga Nacional	2009	Estombar - Lagoa
B4	Aragonez	2009	Odiáxere - Lagos
B5	Petit Verdot	2008	Odiáxere - Lagos
B6	Syrah	2009	Guia
B7	Alicante Bouschet	2009	Guia
B8	Touriga Nacional	2007	Algoz
B9	Alicante Bouschet	2008	Algoz
B10	Syrah	2009	Algoz
B11	Cabernet sauvignon	2009	Algoz

Tabela AI. 3: Amostragem realizada para vinhos de Lisboa.

<b>LISBOA</b>			
<b>Código</b>	<b>Casta</b>	<b>Ano</b>	<b>Localidade</b>
D1	Syrah	2009	Arruda dos Vinhos
D2	Touriga Nacional	2009	Arruda dos Vinhos
D3	Aragonez	2005	Dois Portos
D4	Alicante bouschet	2007	Dois Portos
D5	Arinto	2009	Dois Portos
D6	Aragonez	2011	Santiago dos Velhos - À-De-Mourão
D7	Alicante bouschet	2011	Santiago dos Velhos - À-De-Mourão
D8	Castelão	2011	Santiago dos Velhos - À-De-Mourão
D9	Castelão	2011	Santiago dos Velhos - À-De-Mourão
D10	Aragonez	2008	Dois Portos
D11	Touriga Nacional	2011	Santiago dos Velhos - A-De-Mourão
D12	Touriga Nacional	2004	Codiceira - Azoia - Leiria
D13	Arinto	2010	Codiceira - Azoia - Leiria
D14	Fernão Pires	2010	Codiceira - Azoia - Leiria
D15	Castelão	2009	Codiceira - Azoia - Leiria
D16	Aragonez	2008	Codiceira - Azoia - Leiria
D17	Alfrocheiro	2010	Codiceira - Azoia - Leiria
D18	Arinto	2009	Q. da Fonte Bela - Vila Chã Ourique
D19	Tinta roriz	2005	Q. da Fonte Bela - Vila Chã Ourique
D20	Touriga Nacional	2008	Q. da Fonte Bela - Vila Chã Ourique
D21	Alicante Bouschet	2009	Q. da Fonte Bela - Vila Chã Ourique
D22	Chardonnay	2008	Q. da Fonte Bela - Vila Chã Ourique
D23	Syrah	2009	Q. da Fonte Bela - Vila Chã Ourique
D24	Tinta Miúda	2012	Arruda dos Vinhos
D25	Chardonnay	2009	Arruda dos Vinhos
D26	Touriga Nacional	2007	Arruda dos Vinhos

Tabela Al. 4: Amostragem realizada para vinhos da Península de Setúbal.

<b>PENÍNSULA DE SETÚBAL</b>			
<b>Código</b>	<b>Casta</b>	<b>Ano</b>	<b>Localidade</b>
C1	Castelão	2009	Pegões Velhos - Pegões
C2	Castelão	S/I	S/I
C3	Castelão	S/I	S/I
C4	Castelão	S/I	S/I
C5	Touriga Nacional	2007	Vila Nogueira de Azeitão
C6	Chardonnay	2010	Vila Nogueira de Azeitão
C7	Castelão	S/I	S/I
C8	Syrah	2010	Fernando Pó
C9	Touriga Nacional	2011	Pegões Velhos - Pegões
C10	Touriga Nacional	2010	Fernando Pó
C11	Cabernet Sauvignon	2010	Pegões Velhos - Pegões
C12	Castelão	S/I	S/I
C13	Merlot	2010	Fernando Pó
C14	Cabernet Sauvignon	2008	Fernando Pó
C15	Cabernet Sauvignon	2009	Fernando Pó
C16	Alicante Bouschet	2008	Fernando Pó
C17	Alicante Bouschet	2009	Fernando Pó
C18	Touriga Nacional	2009	Pegões Velhos - Pegões
C19	Touriga Nacional	2010	Pegões Velhos - Pegões
C20	Castelão	S/I	S/I
C21	Castelão	S/I	S/I
C22	Aragonez	2008	Pegões Velhos - Pegões
C23	Aragonez	2009	Pegões Velhos - Pegões
C24	Alicante Bouschet	2008	Pegões Velhos - Pegões
C25	Alicante Bouschet	2009	Pegões Velhos - Pegões
C26	Alicante Bouschet	2010	Pegões Velhos - Pegões
C27	Alicante Bouschet	2011	Pegões Velhos - Pegões
C28	Touriga Nacional	2010	Palmela
C29	Castelão	S/I	Sem identificação
C30	Castelão	S/I	Sem identificação
C31	Castelão	S/I	Sem identificação
C32	Aragonez	2009	Palmela
C33	Petit Verdot	2010	Fernando Pó
C34	Cabernet Sauvignon	2009	Palmela
C35	Castelão	S/I	Sem identificação
C36	Alicante Bouschet	S/I	Sem identificação
C37	Castelão	2010	Pegões Velhos - Pegões
C38	Castelão	2010	Pegões Velhos - Pegões
C39	Syrah	2010	Palmela
C40	Cabernet Sauvignon	2011	Palmela
C41	Arinto	2012	Fernando Pó
C42	Syrah	2009	Palmela
C43	Petit Verdot	2007	Fernando Pó
C44	Merlot	2009	Vila Nogueira de Azeitão
C45	Petit Verdot	2010	Cheleiros - Mafra
C46	Trincadeira	2008	Fernando Pó
C47	Trincadeira	2010	Fernando Pó
C48	Trincadeira	2009	Pegões Velhos - Pegões
C49	Syrah	2009	Pegões Velhos - Pegões
C50	Syrah	2010	Pegões Velhos - Pegões
C51	Syrah	2009	Fernando Pó
C52	Touriga Nacional	2009	Fernando Pó

Tabela A1.5: Amostragem realizada para vinhos do Tejo.

<b>TEJO</b>			
<b>Código</b>	<b>Casta</b>	<b>Ano</b>	<b>Localidade</b>
E1	Fernão Pires	2010	Almeirim
E2	Touriga Nacional - Rosé	2010	Bucelas
E3	Castelão	2006	Porto Alto - Samora Correia
E4	Arinto	2010	Valdonas -Tomar
E5	Arinto	2008	Alpiarça
E6	Castelão	2008	Azambuja
E7	Cabernet Sauvignon	2006	Almeirim
E8	Syrah	2008	Manique do Intendente
E9	Trincadeira	2009	Sardoal
E10	Cabernet Sauvignon	2008	Almeirim
E11	Cabernet Sauvignon	2007	Marmeleiro - Tomar
E12	Touriga Nacional	2008	Almeirim
E13	Touriga Nacional	2008	Rio Maior
E14	Touriga Nacional	2006	Sardoal
E15	Castelão	2008	Azambuja
E16	Touriga Nacional	2009	Bíscainho - Coruche
E17	Cabernet Sauvignon	2008	Azambuja
E18	Cabernet Sauvignon	S/I	Azambuja
E19	Syrah	2008	Almeirim
E20	Fernão Pires	2007	Benfica do Ribatejo
E21	Fernão Pires	2009	Tramagal
E22	Arinto	2010	Muge
E23	Tinta Roriz	2008	Almeirim
E24	Touriga Nacional	2009	Vila Chã de Ourique - Cartaxo
E25	Aragonez	2009	Tramagal
E26	Castelão	2007	Benfica do Ribatejo
E27	Cabernet Sauvignon	2006	Sardoal
E28	Cabernet Sauvignon	2009	Cartaxo
E29	Syrah	2008	Arruda dos Pisões
E30	Touriga Nacional - Rosé	2010	Valdonas -Tomar
E31	Aragonez -Rosé	2010	Almeirim
E32	Arinto	2010	Bucelas
E33	Fernão Pires	2010	Azambuja
E34	Touriga Nacional- Rosé	2010	Muge
E35	Alicante Bouschet	2009	Arruda dos Pisões
E36	Syrah	2009	Cartaxo
E37	Syrah	2009	Manique do Intendente
E38	Merlot	2005	Cartaxo
E39	Touriga Nacional	2007	Benfica do Ribatejo
E40	Syrah	2007	Azambuja
E41	Touriga Nacional	2005	Póvoa de Santarém
E42	Syrah	2005	Póvoa de Santarém
E43	Cabernet Sauvignon	2005	Póvoa de Santarém
E44	Touriga Nacional	2007	Almeirim
E45	Touriga Nacional	2007	Almeirim
E46	Arinto	2010	Almeirim
E47	Fernão Pires	2009	Almeirim
E48	Touriga Nacional	2008	Almeirim
E49	Touriga Nacional	2008	Brogueira - Torres Novas
E50	Cabernet Sauvignon	2010	Brogueira - Torres Novas
E51	Syrah	2009	Brogueira - Torres Novas

Tabela AI.6: Amostragem realizada para vinhos verdes.

<b>VERDES</b>			
<b>Código</b>	<b>Casta</b>	<b>Ano</b>	<b>Localidade</b>
F1	Pedernã e Arinto	2010	Travanca - Amarante
F2	Arinto	2010	Vizela
F3	Arinto	2010	Canedo de Basto - Celorico de Basto
F4	Arinto	S/I	Peneireiros - Celorico de Basto
F5	Arinto	2010	Alpendorada e Matos
F6	Arinto	2010	Baião
F7	Vinhão	2010	Requião - Vila Nova de Famalicão
F8	Vinhão	2010	Ponte de Lima
F9	Vinhão	2010	S. Pedro do Paraíso – Cast. de Paiva
F10	Vinhão	2010	Sequeiró - Santo Tirso
F11	Vinhão	2010	Agrelas - Ponte da Braca
F12	Vinhão	2010	Manhente - Barcelos
F13	Vinhão	2010	Peneireiros - Celorico de Basto
F14	Vinhão	S/D	Peneireiros - Celorico de Basto
F15	Vinhão	2010	Agrelas - Ponte da Barca
F16	Vinhão	2010	Sobrado - Valongo
F17	Vinhão	2010	Celorico de Basto
F18	Vinhão	2010	Vila Cova da Lixa - Lixa

Tabela AI.7: Amostragem realizada para vinhos do Dão.

<b>DÃO</b>			
<b>Código</b>	<b>Casta</b>	<b>Ano</b>	<b>Localidade</b>
H1	Syrah	S/I	Sabugosa - Tondela
H2	Touriga Nacional	2006	Pindelo de Silgueiros - Silgueiros
H3	Touriga Nacional	2007	Oliveirinha - Carregal do Sal
H4	Touriga Nacional	2007	Ranhados - Viseu
H5	Alfrocheiro	2007	Abrunhosa do Mato
H6	Touriga Nacional	2005	Nelas
H7	Touriga Nacional	2009	Ínsua - Penalva do Castelo
H8	Malvasia fina	2008	Mangualde
H9	Touriga Nacional	2007	Caldas de Felgueiras - Nelas
H10	Tinta Roriz	2000	Abrunhosa do Mato
H11	Touriga Nacional	2003	Mangualde
H12	Touriga Nacional	2007	Nelas
H13	Touriga Nacional	2001	Oliveirinha - Carregal do Sal
H14	Alfrocheiro	2007	Abrunhosa do Mato
H15	Touriga Nacional	2004	Santa Comba Dão
H16	Touriga Nacional	2005	Loureiro de silgueiros – Silgueiros
H17	Touriga Nacional	2007	Penalva do Castelo
H18	Tinta Roriz	2006	Silgueiros
H19	Touriga Nacional	2007	Abrunhosa do Mato
H20	Touriga Nacional - Rosé	2009	Nelas
H21	Touriga Nacional	2005	Vila Meã - Carregal do Sal
H22	Touriga Nacional	2007	Nelas
H23	Touriga Nacional	2007	Nelas
H24	Touriga Nacional	2007	Nelas
H25	Touriga Nacional	2005	Penalva do Castelo
H26	Touriga Nacional	2007	Silgueiros
H27	Touriga Nacional	2009	Nelas

Tabela A1.8: Amostragem realizada para vinhos de Trás-os-Montes e Alto Douro.

<b>TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO</b>			
<b>Código</b>	<b>Casta</b>	<b>Ano</b>	<b>Localidade</b>
J1	Touriga Nacional - Reserva	2008	Sem identificação

## Anexo II – Correlações de Pearson

Tabela AII.1: Correlação de Pearson entre as famílias de compostos fenólicos e o teor de fenólicos totais (Folin Ciocalteu) e a actividade antioxidante (FRAP e DPPH) , nos várias vinhos tintos, n&gt;10.

Casta	Famílias compostos	Compostos	TFT	FRAP	DPPH
Alicante Bouschet	Ácidos Hidroxibenzóicos	Ácido quinico	-0,168	-0,122	-0,240
		Ácido gálico	0,351**	0,375**	0,085
		Hidroxitirosol	0,102	0,070	-0,043
		Ácido siríngico	-0,051	-,0174	-0,213
		Catequina	-0,480**	-0,401**	-0,206
		Procianidina B1	0,063	0,140	-0,109
		Epicatequina	0,464**	0,511**	0,282*
		Soma AHB	0,059	0,145	-0,036
	Ácidos Hidroxicinâmicos	Ácido trans-caftárico	0,288*	0,322*	0,150
		Ácido cis-caftárico	-0,449**	-0,229	-0,128
		Ácido trans-coutárico	0,225	0,244	0,079
		Ácido cis-coutárico	0,351**	0,411**	-0,164
		Ácido trans-cafeico	0,012	0,054	-0,159
		Ácido trans-fertárico	0,298*	0,484**	-0,220
		Ácido trans-p-coumárico	0,154	-0,023	0,036
		Ácido trans-ferúlico	0,478**	<b>0,643**</b>	0,041
		Resveratrol	0,082	-0,020	0,022
		Soma AHC	0,327*	0,392**	-0,003
	Flavonóis	Miricetina glucosídeo	-0,017	0,003	-0,549**
		Rutina	0,173	0,215	-0,132
		Laricitrina glucosídeo	0,041	0,081	<b>-0,642**</b>
		Miricetina	-0,236	-0,292*	-0,303*
		Quercetina	-0,186	-0,225	-0,263
		Campferol	-0,142	-0,214	-0,167
		Laricitrina	-0,150	-0,183	-0,068
		Soma Flav	0,018	0,039	-0,516**
	Aragonez/Tinta Roriz	Ácidos Hidroxibenzóicos	Ácido quinico	-0,056	-0,054
Ácido gálico			0,087	0,151	0,122
Ácido siríngico			0,026	0,102	-0,196
Procianidina B1			-0,087	-0,134	-0,083
Etilgalato			0,346**	0,363**	0,144
Epicatequina			0,218	0,154	0,185
Soma AHB			0,085	0,094	0,032
Ácidos Hidroxicinâmicos		Ácido trans-caftárico	0,417**	0,477**	0,314*
		Ácido cis-caftárico	-0,197	0,049	0,180
		Ácido trans-coutárico	0,289*	0,237	-0,110
		Ácido cis-coutárico	0,150	0,093	0,052
		Ácido trans-fertárico	0,161	-0,010	-0,141

Tabela All.1 (continuação)

Casta	Famílias compostos	Compostos	TFT	FRAP	DPPH
Aragonez/Tinta Roriz	Ácidos Hidroxicinâmicos	Ácido trans-p-coumárico	-0,137	-0,062	-0,242
		Ácido trans-ferúlico	-0,002	0,032	0,175
		Resveratrol	0,060	0,035	0,214
		Soma AHC	0,255*	0,306*	0,095
	Flavonóis	Miricetina glucosídeo	<b>0,604**</b>	0,433**	0,046
		Rutina	0,480**	0,285*	0,002
		Laricitrina glucosídeo	0,584**	0,560**	0,101
		Miricetina	-0,119	-0,202	-0,133
		Quercetina	0,380**	0,236	0,150
		Campferol	0,052	0,028	-0,369**
		Laricitrina	0,064	-0,190	0,197
		Soma Flav	<b>0,605**</b>	0,404**	0,023
	Cabernet Sauvignon	Ácidos Hidroxi-benzóicos	Ácido quinico	-0,189	-0,031
Ácido gálico			0,348**	0,202	0,223
Ácido siríngico			0,075	0,064	0,073
Catequina			0,339**	0,153	0,229
Procianidina B1			0,223	0,153	0,069
Etilgalato			0,266*	0,207	-0,060
Epicatequina			0,199	-0,054	0,181
Soma AHB			0,410**	0,235	0,097
Ácidos Hidroxicinâmicos		Ácido trans-caftárico	0,339*	0,321*	0,338*
		Ácido cis-caftárico	0,063	0,145	-0,337*
		Ácido trans-coutárico	-0,066	-0,222	0,070
		Ácido cis-coutárico	0,327*	0,311*	0,367**
		Ácido trans-cafeico	-0,013	0,083	-0,025
		Ácido trans-fertárico	0,048	-0,159	-0,377**
		Ácido trans-p-coumárico	0,071	-0,133	-0,065
		Ácido trans-ferúlico	-0,258	-0,243	-0,091
		Resveratrol	0,121	0,207	0,001
		Soma AHC	0,177	0,258	0,296*
Flavonóis		Miricetina glucosídeo	0,228	0,277*	0,118
		Rutina	0,255	0,367**	-0,216
		Laricitrina glucosídeo	<b>0,716**</b>	0,450**	-0,145
		Miricetina	-0,171	-0,206	-0,262*
		Quercetina	-0,086	-0,110	-0,111
		Campferol	0,007	-0,049	-0,222
		Laricitrina	-0,055	-0,028	-0,119
	Soma Flav	0,319*	0,355**	-0,027	
Castelão	Ácidos Hidroxi-benzoicos	Ácido quinico	-0,456**	0,019	-0,110
		Ácido gálico	0,105	-0,011	0,527**
		Ácido siríngico	0,194	0,104	-0,130

Tabela All.1 (continuação)

Casta	Famílias compostos	Compostos	TFT	FRAP	DPPH	
Castelão	Ácidos Hidroxibenzoicos	Catequina	-0,451**	-0,183	-0,246	
		Procianidina B1	<b>0,708**</b>	-0,100	0,106	
		Etilgalato	-0,356**	-0,127	-0,203	
		Epicatequina	0,068	0,096	0,430**	
		Soma AHB	0,114	0,046	0,032	
	Ácidos Hidroxicinâmicos	Ácido trans-caftárico	-0,120	-0,110	-0,224	
		Ácido trans-coutárico	0,511**	0,090	-0,321*	
		Ácido cis-coutárico	-0,009	0,028	-0,341**	
		Ácido trans-cafeico	0,339**	0,273*	0,073	
		Ácido trans-fertárico	-0,488**	-0,187	-0,127	
		Ácido trans-p-coumárico	0,104	0,464**	-0,172	
		Ácido trans-ferúlico	-0,334*	-0,032	-0,296*	
		Soma AHC	-0,199	0,153	-0,386**	
	Flavonois	Miricetina glucosídeo	-0,204	0,304*	0,188	
		Rutina	-0,166	0,328*	0,042	
		Laricitrina glucosídeo	0,173	0,337*	0,099	
		Miricetina	0,307*	0,480**	-0,482**	
		Quercetina	-0,022	0,139	-0,334*	
		Campferol	-0,023	0,233	-0,292*	
		Laricitrina	-0,073	0,248	-0,153	
		Soma Flav	-0,038	0,419**	-0,089	
	Touriga Nacional	Ácidos Hidroxibenzoicos	Ácido quinico	-0,112	-0,342**	-0,156
			Ácido gálico	0,325**	0,243**	0,114
Ácido síringico			0,249**	0,034	-0,233**	
Catequina			0,447**	0,179*	0,135	
Procianidina B1			0,447**	0,269**	0,133	
Etilgalato			0,224**	0,191*	0,279**	
Soma AHB			0,418**	0,130	0,085	
Ácidos Hidroxicinâmicos		Ácido trans-caftárico	0,053	0,236**	0,149	
		Ácido cis-caftárico	-0,005	0,115	0,306**	
		Ácido trans-coutárico	0,100	0,121	0,173*	
		Ácido cis-coutárico	0,277**	0,077	-0,007	
		Ácido trans-cafeico	-0,138	0,009	0,185*	
		Ácido trans-fertárico	0,312**	-0,020	-0,103	
		Ácido trans-p-coumárico	0,220**	-0,055	0,188*	
		Ácido trans-ferúlico	-0,052	0,041	-0,090	
		Soma AHC	0,155	0,237**	0,226**	
Flavonóis		Miricetina glucosídeo	0,016	0,006	-0,349**	
		Rutina	0,046	0,025	-0,218**	



Tabela All.1 (continuação)

Casta	Famílias compostos	Compostos	TFT	FRAP	DPPH
Touriga Nacional	Flavonóis	Laricitrina glucosídeo	0,154	-0,026	-0,390**
		Miricetina	-0,170*	-0,081	0,104
		Quercetina	0,007	0,056	-0,013
		Campferol	-0,163*	-0,249**	-0,291*
		Laricitrina	-0,094	-0,046	-0,205*
		Soma Flav	0,024	-0,003	-0,273**
Syrah	Ácidos Hidroxibenzoicos	Ácido quinico	-0,252*	-0,205	-0,372**
		Ácido gálico	0,171	-0,269*	0,364**
		Ácido siríngico	-0,439**	-0,191	-0,545**
		Procianidina B1	-0,354**	-0,078	-0,232*
		Etilgalato	0,452**	0,186	0,250*
		Epicatequina	-0,108	-0,122	-0,097
	Soma AHB	-0,106	-0,186	-0,081	
	Ácidos Hidroxicinâmicos	Ácido trans-caftárico	0,121	0,344**	0,086
		Ácido cis-coutárico	0,136	0,384**	0,018
		Ácido trans-cafeico	0,346**	0,152	0,134
		Ácido trans-fertárico	0,473**	0,503**	0,119
		Ácido trans-p-coumárico	-0,067	-0,131	0,288*
		Soma AHC	0,273*	0,456**	0,124
	Flavonois	Miricetina glucosídeo	0,479**	0,462**	0,154
		Rutina	0,402**	0,424**	0,250*
		Laricitrina glucosídeo	0,467**	<b>0,612**</b>	0,058
		Miricetina	0,089	0,105	-0,191
		Quercetina	0,227	0,097	0,175
Campferol		0,122	-0,017	0,179	
Laricitrina		0,179	0,224	-0,040	
Soma Flav		0,485**	0,505**	0,181	
Trincadeira	Ácidos Hidroxibenzoicos	Ácido quinico	-0,365*	-0,300	-0,554**
		Ácido gálico	0,425*	0,344	0,389*
		Ácido siríngico	-0,181	-0,154	0,230
		Catequina	-0,039	0,232	0,075
		Procianidina B1	-0,088	0,029	-0,248
		Etilgalato	<b>0,837**</b>	0,705**	<b>0,816**</b>
		Soma AHB	0,184	0,269	0,069
	Ácidos Hidroxicinâmicos	Ácido trans-caftárico	0,411*	0,599**	0,413*
		Ácido cis-caftárico	-0,134	-0,067	-0,335
		Ácido trans-coutárico	0,377*	0,541**	0,277
		Ácido cis-coutárico	0,434*	0,581**	0,376*
		Ácido trans-cafeico	0,033	-0,022	-0,204
		Ácido trans-fertárico	-0,002	0,071	0,561**
		Ácido trans-p-coumárico	-0,002	-0,154	-0,139

Tabela All.1 (continuação)

Casta	Famílias compostos	Compostos	TFT	FRAP	DPPH
Trincadeira	Ácidos Hidroxicinâmicos	Ácido trans-ferúlico	0,112	-0,042	0,126
		Resveratrol	-0,453*	-0,444*	<b>-0,670**</b>
		Soma AHC	0,450*	<b>0,604**</b>	0,363*
	Flavonóis	Miricetina glucosídeo	0,376*	0,386*	0,195
		Rutina	<b>0,798**</b>	<b>0,772**</b>	0,484**
		Laricitrina glucosídeo	<b>0,750**</b>	<b>0,661**</b>	0,423*
		Miricetina	-0,378*	-0,362*	-0,563**
		Quercetina	-0,165	-0,164	-0,521**
		Campferol	-0,295	-0,270	-0,752**
		Laricitrina	-0,260	-0,409*	0,574**
Soma Flav	0,562**	0,539**	0,139		
Vinhão	Ácidos Hidroxibenzóicos	Ácido quinico	0,362*	0,204	-0,487**
		Ácido gálico	0,568**	0,358*	0,124
		Hidroxitirosol	0,439**	-0,178	0,195
		Ácido siríngico	0,545**	0,266	0,559**
		Catequina	<b>0,748**</b>	-0,030	0,272
		Procianidina B1	-0,071	<b>0,668**</b>	0,147
		Etilgalato	0,365*	0,114	0,404*
		Epicatequina	0,596**	-0,438**	0,354*
		Soma AHB	0,750**	0,350*	0,460**
	Ácidos Hidroxicinâmicos	Ácido trans-cafárico	0,240	0,220	0,435**
		Ácido cis-cafárico	<b>-0,601**</b>	0,191	0,051
		Ácido trans-coutárico	0,590**	0,273	0,604**
		Ácido cis-coutárico	<b>0,765**</b>	0,174	0,338*
		Ácido trans-cafeico	0,163	0,132	0,275
		Ácido trans-fertárico	0,434**	0,395*	-0,007
		Ácido trans-p-coumárico	0,524**	0,597**	0,341*
		Ácido trans-ferúlico	0,449**	0,269	0,299
		Soma AHC	0,310	0,227	0,291
	Flavonóis	Miricetina glucosídeo	-0,058	<b>0,725**</b>	0,199
		Rutina	0,146	0,547**	0,279
		Laricitrina glucosídeo	0,022	0,009	0,178
		Miricetina	0,185	0,071	<b>0,663**</b>
		Quercetina	0,517**	-0,332*	0,352*
		Campferol	-0,142	0,493**	0,140
		Laricitrina	<b>0,685**</b>	-0,242	0,311
Soma Flav	0,176	0,591**	0,519**		

\*\* Correlação com um nível de significação de 99,99% \* correlação com um nível de significação de 99,95%.

Tabela AII.2: Correlação de Pearson entre as famílias de compostos fenólicos e o teor de fenólicos totais (Folin ciocalteau) e a actividade antioxidante (FRAP e DPPH), nos vinhos da casta Arinto.

Casta	Famílias compostos	Compostos	TFT	FRAP	DPPH
Arinto	Ácidos Hidrobenzóicos	Ácido quinico	-0,121	0,084	0,226
		Ácido gálico	-0,153	-0,346*	-0,282*
		Hidroxitirosol	-0,297	-0,263	0,015
		Procianidina B1	0,246	0,260	0,166
		Etilgalato	-0,250	-0,483**	-0,010
		Epicatequina	0,014	-0,072	0,396**
		Soma AHB	0,407**	0,201	0,537**
	Ácidos Hidroxicinâmicos	Ácido trans-caftárico	0,151	0,406**	0,164
		Ácido cis-caftárico	0,150	0,075	0,264
		Ácido trans-coutárico	0,008	0,072	0,015
		Ácido cis-coutárico	-0,046	-0,098	0,287*
		Ácido trans-cafeico	-0,053	0,135	-0,082
		Ácido trans-fertárico	0,241	0,338*	0,125
		Ácido trans-p-coumárico	-0,116	0,036	-0,044
		Ácido trans-ferúlico	-0,228	-0,049	0,007
		Resveratrol	-0,022	0,114	-0,155
	Soma AHC	0,259	0,405**	0,261	
	Flavonois	Rutina	-0,050	-0,014	0,181
		Soma Flav	-0,050	-0,014	0,181

\*\* Correlação com um nível de significação de 99,99%\* correlação com um nível de significação de 99,95%

### Anexo III – Valores individuais para a caracterização físico-química das amostras

Tabela AIII.1: Resultados para as propriedades físico químicas dos 228 vinhos das 18 castas analisadas.

Códigos	Acidez total (g/L ác. Tartárico)	pH	Acidez volátil (g/L ác. acético)	Açúcares totais (g/L)	SO <sub>2</sub> livre (mg/L)	SO <sub>2</sub> total (mg/L)	TAVA (% v/v)
A1	4,5	3,70	0,53	4,0	19	30	13,50
A2	5,0	3,65	0,58	4,0	19	19	14,00
A3	4,3	3,54	0,49	4,7	19	19	14,00
A4	5,5	3,26	0,35	4,5	19	20	13,50
A5	4,7	3,74	0,48	4,8	19	19	13,50
A6	4,4	3,63	0,49	5,5	19	19	14,50
A7	4,6	3,66	0,51	5,8	19	19	14,50
A8	5,1	3,69	0,70	4,9	19	46	12,00
A9	4,6	3,57	0,61	4,5	19	19	14,00
A10	4,7	3,45	0,49	4,5	19	46	14,50
A11	4,7	3,71	0,77	5,5	19	19	14,00
A12	4,7	3,59	0,58	5,2	19	19	14,00
A13	4,9	3,41	0,31	3,3	19	81	13,50
A14	5,3	3,56	0,88	4,4	19	69	13,50
A15	5,9	3,43	0,60	2,9	19	182	13,00
A16	5,4	3,22	0,28	4,0	19	29	13,00
A17	5,1	3,24	0,42	2,0	19	52	12,50
A18	4,3	3,79	0,68	4,4	19	46	13,50
A19	4,5	3,73	0,58	4,4	19	34	14,00
A20	4,3	3,56	0,64	6,1	19	19	14,00
A21	4,4	3,60	0,46	4,5	19	19	14,00
A22	5,0	3,61	0,74	5,2	19	19	14,00
A23	4,5	3,61	0,59	5,2	19	19	14,00
A24	5,0	3,68	0,53	4,9	19	19	14,00
A25	5,1	3,52	0,59	4,5	19	19	14,00
A26	4,1	3,73	0,60	4,4	19	19	14,00
A27	6,5	3,32	0,38	4,8	19	19	14,00

Tabela AIII.1 (continuação)

Códigos	Acidez total (g/L ác. Tartárico)	pH	Acidez volátil (g/L ác. acético)	Açúcares totais (g/L)	SO <sub>2</sub> livre (mg/L)	SO <sub>2</sub> total (mg/L)	TAVA (% v/v)
A28	5,0	3,88	0,62	4,4	19	19	14,00
A29	6,9	3,43	0,77	6,4	19	56	14,00
A30	4,5	3,79	0,58	4,2	19	19	14,00
A31	5,2	3,72	0,47	7,0	19	34	14,00
A32	5,2	4,09	0,68	4,3	19	19	14,00
A33	5,8	3,52	0,72	5,4	19	19	14,00
A34	5,8	3,26	0,47	2,8	19	125	14,00
A35	6,4	3,22	0,38	3,9	19	153	14,00
A36	5,5	3,50	0,52	4,1	19	30	14,00
A37	5,7	3,54	0,49	4,4	19	19	14,00
A38	5,2	3,70	0,58	5,1	19	19	14,00
A39	5,2	3,64	0,67	5,6	19	19	14,00
A40	5,1	3,62	0,73	6,3	19	19	14,00
A41	4,9	3,75	0,67	6,4	19	19	14,00
A42	4,6	3,77	0,58	5,4	19	21	14,00
B1	5,1	3,57	0,50	4,5	19	25	14,00
B2	4,9	3,77	0,36	3,9	19	58	14,50
B3	6,0	3,55	0,88	3,9	19	75	13,00
B4	5,5	3,83	0,69	3,1	19	45	14,00
B5	5,6	3,84	0,80	3,9	19	68	14,00
B6	5,7	3,60	0,39	4,6	19	55	14,00
B7	5,9	3,61	0,52	5,2	19	59	14,00
B8	6,5	3,57	0,60	4,7	19	31	14,00
B9	6,6	3,50	0,54	5,4	19	21	14,60
B10	6,2	3,53	0,62	4,2	19	32	14,00
B11	6,7	3,51	0,66	4,3	19	27	14,00
C1	4,8	3,83	0,53	4,2	22	106	13,43

Tabela AIII.1 (continuação)

Códigos	Acidez total (g/L ác. Tartárico)	pH	Acidez volátil (g/L ác. acético)	Açúcares totais (g/L)	SO <sub>2</sub> livre (mg/L)	SO <sub>2</sub> total (mg/L)	TAVA (% v/v)
C2	5,8	3,65	0,6	4,4	29	68	14,74
C3	5,6	3,56	0,57	6,6	19	83	13,51
C4	5,8	3,65	0,61	4,4	31	71	14,74
C5	6,4	3,62	0,7	5,2	19	72	14,22
C6	5,7	3,30	0,48	2,9	19	81	14,19
C7	5,8	3,62	0,51	4,2	19	97	12,82
C8	5,9	3,62	0,66	6,7	19	86	14,60
C9	5,9	3,78	0,7	4,0	19	73	13,80
C10	6,2	3,65	0,9	6,7	20	88	14,19
C11	5,8	3,47	0,61	5,9	25	105	13,61
C12	5,1	3,44	0,24	5,4	25	127	13,57
C13	5,8	3,59	0,74	7,4	19	80	14,25
C14	6,0	3,40	0,69	5,4	19	86	13,95
C15	6,1	3,58	0,77	3,5	19	35	14,84
C16	6,0	3,57	0,72	6,8	19	92	13,70
C17	6,4	3,62	0,81	4,2	19	66	13,96
C18	6,0	3,58	0,78	5,6	19	98	13,30
C19	6,1	3,56	0,74	5,8	19	100	13,26
C20	5,1	3,68	0,47	2,8	22	96	13,51
C21	5,0	3,44	0,22	5,5	19	128	13,61
C22	6,1	3,60	0,65	8,3	19	64	14,11
C23	5,9	3,71	0,78	4,7	19	43	14,05
C24	6,5	3,56	0,7	8,6	22	110	14,12
C25	6,5	3,56	0,75	8,4	19	99	14,20
C26	6,4	3,56	0,76	6,5	19	68	14,49
C27	5,9	3,80	0,73	4,2	19	70	13,80
C28	6,0	3,85	0,67	4,3	19	58	13,48

Tabela AIII.1 (continuação)

Códigos	Acidez total (g/L ác. Tartárico)	pH	Acidez volátil (g/L ác. acético)	Açúcares totais (g/L)	SO <sub>2</sub> livre (mg/L)	SO <sub>2</sub> total (mg/L)	TAVA (% v/v)
C29	5,2	3,74	0,64	5,8	30	104	14,18
C30	5,3	3,68	0,64	5,1	38	101	14,54
C31	5,2	3,74	0,63	5,9	33	106	14,08
C32	5,5	3,95	0,93	3,4	19	47	13,83
C33	5,2	3,58	0,67	6,8	19	83	13,17
C34	5,5	3,75	1,08	3,7	69	148	13,13
C35	5,3	3,47	0,41	9,2	19	102	11,26
C36	5,8	3,60	0,78	4,7	19	64	13,68
C37	4,8	3,73	0,71	4,4	25	43	13,04
C38	5,0	3,73	0,73	4,6	33	48	13,05
C39	5,4	3,84	0,64	3,1	19	53	13,10
C40	5,5	3,67	0,64	3,6	19	53	13,79
C41	5,5	3,39	0,35	6,1	19	118	13,19
C42	5,5	3,63	0,57	5,8	19	85	13,60
C43	6,4	3,56	0,74	4,6	19	73	13,70
C44	6,0	3,44	0,58	3,6	19	40	14,52
C45	5,9	3,65	0,87	6,9	19	60	13,70
C46	6,7	3,35	0,83	5,4	19	88	14,39
C47	6,2	3,43	0,89	6,3	19	108	14,46
C48	6,3	3,42	0,79	5,8	19	80	14,00
C49	6,4	3,55	0,62	5,9	19	78	14,00
C50	6,2	3,52	0,59	6,0	19	78	13,88
C51	6,8	3,38	0,82	4,9	19	54	14,70
C52	6,4	3,60	1,16	7,9	19	102	13,86
D1	5,5	3,55	0,50	5,0	19	100	13,50
D2	5,7	3,50	0,51	3,5	19	100	13,50
D3	5,3	3,73	0,66	4,6	19	43	14,00

Tabela AIII.1 (continuação)

Códigos	Acidez total (g/L ác. Tartárico)	pH	Acidez volátil (g/L ác. acético)	Açúcares totais (g/L)	SO <sub>2</sub> livre (mg/L)	SO <sub>2</sub> total (mg/L)	TAVA (% v/v)
D4	5,9	3,50	0,54	4,9	19	50	13,50
D5	5,2	3,32	0,26	1,8	19	76	13,00
D6	5,0	3,76	0,38	2,8	19	32	13,50
D7	6,3	3,52	0,48	3,4	19	24	13,50
D8	6,3	3,62	0,62	3,7	19	47	13,50
D9	5,2	3,74	0,58	6,0	19	51	13,50
D10	5,6	3,70	0,65	6,3	19	35	13,50
D11	6,4	3,51	0,44	4,1	19	125	13,50
D12	7,9	3,42	0,53	5,1	19	62	13,00
D13	6,2	3,30	0,25	2,9	19	92	12,50
D14	6,1	3,45	0,21	3,0	19	111	12,50
D15	5,6	3,65	0,50	3,2	19	23	13,00
D16	5,5	3,81	0,40	3,6	19	20	13,00
D17	7,0	3,59	0,45	4,0	19	68	13,00
D18	5,7	3,37	0,36	2,8	19	105	12,50
D19	4,7	3,79	0,57	5,9	19	28	13,00
D20	5,8	3,77	0,55	5,1	19	39	13,00
D21	5,8	3,82	0,73	5,2	19	38	13,00
D22	6,7	3,43	0,65	2,5	19	133	13,00
D23	6,1	3,74	0,61	6,1	19	43	13,50
D24	5,5	3,74	0,68	4,4	19	20	13,50
D25	5,4	3,34	0,33	3,0	19	74	13,50
D26	5,2	3,90	0,53	3,5	19	73	14,00
E1	5,1	3,41	0,22	2,3	19	107	12,00
E2	5,6	3,30	0,37	7,7	19	190	12,50
E3	4,9	3,83	0,49	4,2	19	43	14,00
E4	4,7	3,29	0,23	1,8	19	105	12,50



Tabela AIII.1 (continuação)

Códigos	Acidez total (g/L ác. Tartárico)	pH	Acidez volátil (g/L ác. acético)	Açúcares totais (g/L)	SO <sub>2</sub> livre (mg/L)	SO <sub>2</sub> total (mg/L)	TAVA (% v/v)
E5	5,9	3,36	0,43	2,7	19	142	13,50
E6	6,1	3,36	0,47	5,1	19	56	14,50
E7	5,4	3,78	0,61	4,1	19	29	14,00
E8	5,5	3,76	0,39	3,5	19	87	13,50
E9	6,2	3,83	0,70	6,2	19	29	14,00
E10	5,4	3,79	0,56	3,8	19	23	14,00
E11	5,7	3,61	0,49	3,9	19	20	13,00
E12	5,5	3,74	0,60	8,3	19	73	13,50
E13	5,4	3,78	0,48	7,9	19	79	13,00
E14	6,4	3,68	0,69	6,1	19	109	14,00
E15	6,1	3,63	0,49	5,6	19	79	14,50
E16	5,4	3,73	0,52	4,0	19	68	13,50
E17	4,9	3,90	0,61	4,5	19	46	13,00
E18	5,4	3,69	0,48	5,0	19	79	13,50
E19	5,8	3,69	0,57	3,8	19	42	13,50
E20	5,7	3,22	0,31	3,6	19	112	13,00
E21	5,8	3,27	0,29	1,8	19	105	13,50
E22	5,0	3,36	0,26	2,7	19	85	12,00
E23	5,5	3,60	0,55	8,0	19	56	13,50
E24	6,2	3,50	0,51	5,1	19	51	13,50
E25	5,6	3,73	0,59	3,0	19	20	13,50
E26	5,4	3,57	0,62	4,0	19	28	13,50
E27	6,0	3,57	0,54	5,2	19	58	14,00
E28	6,2	3,62	0,62	3,9	19	57	14,50
E29	6,0	3,62	0,69	6,8	19	54	15,00
E30	5,1	3,17	0,38	3,4	19	80	13,00
E31	5,6	3,18	0,39	11,7	19	189	13,50

Tabela AIII.1 (continuação)

Códigos	Acidez total (g/L ác. Tartárico)	pH	Acidez volátil (g/L ác. acético)	Açúcares totais (g/L)	SO <sub>2</sub> livre (mg/L)	SO <sub>2</sub> total (mg/L)	TAVA (% v/v)
E32	5,6	3,19	0,47	4,5	19	167	13,00
E33	6,6	3,07	0,30	2,4	19	68	11,50
E34	5,3	3,40	0,29	8,4	19	82	12,50
E35	6,6	3,85	1,19	5,1	19	44	15,00
E36	5,4	3,64	0,53	4,5	19	21	14,00
E37	5,8	3,72	0,64	4,1	19	70	13,00
E38	6,0	3,38	0,50	4,3	19	20	14,00
E39	5,5	3,70	0,77	3,9	19	53	13,50
E40	4,8	3,73	0,48	4,0	19	20	13,50
E41	5,8	3,52	0,49	5,0	19	20	13,00
E42	5,7	3,54	0,53	4,7	19	20	13,50
E43	5,8	3,52	0,49	4,9	19	20	13,50
E44	6,0	3,47	0,80	3,9	19	66	13,00
E45	5,8	3,63	0,91	4,1	19	20	13,50
E46	5,1	3,32	0,32	5,8	19	103	13,50
E47	5,3	3,41	0,42	3,0	19	97	13,00
E48	5,8	3,55	0,66	5,2	19	53	14,00
E49	5,7	3,57	0,60	5,8	19	73	14,00
E50	5,9	3,61	0,70	5,0	19	56	13,50
E51	5,7	3,60	0,60	5,4	19	26	14,00
F1	5,5	3,2	0,42	2,2	19	122	13,00
F2	6,9	3,15	0,3	6,0	19	115	11,50
F3	6,6	3,12	0,35	22,9	19	109	12,00
F4	6,4	3,14	0,58	10,8	19	127	13,00
F5	5,0	3,43	0,31	7,9	19	92	12,50
F6	6,8	3,29	0,33	2,4	19	100	12,00
F7	5,7	3,59	0,54	3,8	19	20	12,00

Tabela AIII.1 (continuação)

Códigos	Acidez total (g/L ác. Tartárico)	pH	Acidez volátil (g/L ác. acético)	Açúcares totais (g/L)	SO <sub>2</sub> livre (mg/L)	SO <sub>2</sub> total (mg/L)	TAVA (% v/v)
F8	6,7	3,42	0,81	3,3	19	20	11,50
F9	7,1	3,64	1,12	4,4	19	20	11,50
F10	7,5	3,3	0,42	3,3	19	22	11,50
F11	6,1	3,49	0,45	3,3	19	23	12,00
F12	6,6	3,37	0,51	4,2	19	20	11,00
F13	7,4	3,22	0,37	3,9	19	20	13,00
F14	7,4	3,21	0,37	3,9	19	20	13,00
F15	6,2	3,49	0,45	3,1	19	20	11,00
F16	5,7	3,74	0,58	4,2	19	20	11,50
F17	6,9	3,37	0,56	3,2	19	20	11,50
F18		3,25	0,46	4,4	19	20	12,00
H1	4,9	3,66	0,45	3,3	19	20	13,50
H2	5,2	3,80	0,73	4,4	19	20	14,00
H3	5,0	3,71	0,64	4,1	19	20	13,00
H4	5,2	3,70	0,51	4,8	19	20	13,00
H5	5,5	3,70	0,58	4,7	19	20	13,50
H6	5,6	3,55	0,39	4,0	19	20	13,50
H7	5,1	3,78	0,50	4,2	19	20	13,00
H8	5,3	3,15	0,39	14,0	19	50	13,00
H9	4,7	3,94	0,54	4,0	19	20	14,00
H10	6,5	3,50	0,38	3,4	19	23	12,50
H11	5,7	3,73	0,62	3,3	19	20	13,50
H12	6,0	3,46	0,41	5,3	19	20	13,00
H13	5,0	3,83	0,64	5,0	19	20	13,00
H14	5,8	3,71	0,61	4,7	19	20	13,50
H15	4,9	3,69	0,71	4,1	19	99	13,00
H16	5,8	3,56	0,78	4,7	19	90	13,50

Tabela AIII.1 (continuação)

<b>Códigos</b>	<b>Acidez total (g/L ác. Tartárico)</b>	<b>pH</b>	<b>Acidez volátil (g/L ác. acético)</b>	<b>Açúcares totais (g/L)</b>	<b>SO<sub>2</sub> livre (mg/L)</b>	<b>SO<sub>2</sub> total (mg/L)</b>	<b>TAVA (% v/v)</b>
H17	5,5	3,66	0,55	4,7	19	20	14,00
H18	5,5	3,78	0,73	4,8	19	20	14,00
H19	5,5	3,70	0,68	4,6	19	20	13,50
H20	6,5	3,26	0,40	19,7	19	64	13,00
H21	5,5	3,61	1,07	3,6	19	84	13,50
H22	6,5	3,36	0,77	4,3	19	88	13,00
H23	6,2	3,40	0,52	5,3	19	52	13,00
H24	6,5	3,42	0,74	4,5	19	88	13,00
H25	5,4	3,66	0,62	4,3	19	59	14,50
H26	5,7	3,74	0,64	4,8	19	59	14,50
H27	5,6	3,62	0,46	3,9	19	99	13,50
J1	6,1	3,65	0,98	3,5	19	20	13,00