

20. Productos Naturales Bioactivos y sus Aplicaciones

Caracterización de la composición fenólica de subproductos leñosos de la vitivinicultura y su potencialidad como fuente de compuestos bioactivos

Ferreyra, Susana; Bottini, Rubén; Fontana, Ariel

sferreyra@conicet-mendoza.gob.ar; afontana@conicet-mendoza.gob.ar;

Instituto de Biología Agrícola de Mendoza

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-Universidad Nacional de Cuyo

Resumen

En los últimos años ha aumentado el interés por el desarrollo de alimentos más seguros (inocuos) y saludables, impulsado por una mayor conciencia de los consumidores. Al mismo tiempo, esta tendencia se encuentra potenciada por el desarrollo de procesos productivos sostenibles que minimicen el impacto ambiental y aporten valor agregado. La industria vitivinícola produce un volumen importante de subproductos leñosos, como escobajos y restos de poda, que constituyen potenciales fuentes de bajo costo de una amplia gama de compuestos fenólicos con importantes aplicaciones biotecnológicas, escasamente explotadas. El objetivo de este trabajo fue la extracción y caracterización de compuestos fenólicos presentes en los extractos de escobajo y restos de poda de diferentes variedades implantadas en Mendoza, Argentina. Los extractos se obtuvieron a partir de las muestras secas pulverizadas de escobajo y restos de poda por extracción sólido-líquido utilizando una mezcla etanol:agua (50:50 v/v) y acetona:agua (50:50 v/v), respectivamente, con ultrasonido a 60 °C durante 60 min. La caracterización cualitativa y cuantitativa de los compuestos fenólicos de bajo peso molecular (LMW-PPs) se llevó a cabo por cromatografía de líquidos acoplada a un detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD). Se identificaron y cuantificaron 17 compuestos fenólicos, resaltando la presencia de derivados estilbenoides (trans-resveratrol) y (trans- ϵ -viniferin), de ácidos hidroxicinámicos (ácido caftárico) y de flavanoles ((+)-catequina). Este trabajo permitió conocer el perfil fenólico de los extractos de ambas matrices, proporcionando una base de datos valiosa previo al desarrollo de futuras aplicaciones biotecnológicas como ingredientes funcionales.

Palabras clave: subproductos de la vid, escobajo, restos de poda, compuestos fenólicos, perfilado químico.

Introducción

En los últimos años se ha incrementado el interés de los consumidores por el consumo de alimentos más seguros y saludables, impulsando la necesidad de desarrollar alternativas más naturales en el campo de los aditivos alimentarios y los alimentos funcionales (Pawlus et al., 2013; Piñeiro, Marrufo-Curtido, Vela, & Palma, 2017). A su vez, las industrias son cada vez más conscientes de la sostenibilidad de sus procesos productivos, por lo que tienden a reducir el impacto ambiental de los residuos generados, buscando desarrollar procesos más limpios y aumentar el valor agregado de sus productos (Lambert et al., 2013; Zhang et al., 2011).

La uva es uno de los cultivos frutícolas más grandes del mundo con una producción anual de 75 millones de toneladas, donde alrededor del 50% se destina a la producción de vino (FAO-OIV FOCUS, 2016). Actualmente, Argentina cuenta con el 3% del área total cultivada por uva en el mundo (Antoniolli, Fontana, Piccoli, & Bottini, 2015), resaltando la importancia de ésta actividad en la región. La industria del vino produce volúmenes importantes de subproductos leñosos, como escobajos y restos de poda, que en los últimos años se vienen investigando como fuentes alternativas de compuestos fitoquímicos

con alto valor (Ewald, Delker, & Winterhalter, 2017; A. R. Fontana, Antoniolli, & Bottini, 2013; Rodríguez-Cabo, Rodríguez, Ramil, & Cela, 2018; Spigno & De Faveri, 2007). Los escobajos se acumulan durante el despalillado de los racimos, teniendo que ser eliminados antes del proceso de vinificación y representan el 25 % del total de subproductos generados por la industria vitivinícola (Bustamante et al., 2008). En tanto los restos de material generados durante la poda anual de las vides, representan el 14 % de dichos subproductos (Galanakis, 2017). La posibilidad de recuperar componentes bioactivos (estilbenos y otros compuestos fenólicos) (Çetin, Altinöz, Tarçan, & Göktürk Baydar, 2011; Makris, Boskou, Andrikopoulos, & Kefalas, 2008; Rayne, Karacabey, & Mazza, 2008) a partir de éstos subproductos subutilizados de bajo costo que se generan de forma inevitable, se transforma en una alternativa prometedora para el desarrollo de nuevos productos o ingredientes funcionales con efectos beneficiosos para la salud (A. Fontana, Antoniolli, D'Amario Fernández, & Bottini, 2017; Piñeiro et al., 2017).

Existen pocos estudios de estos subproductos, pero todos demuestran la presencia de elevadas concentraciones de compuestos fenólicos, tanto en restos de poda (Çetin et al., 2011; Guerrero et al.,

2016; Lambert et al., 2013; Pawlus et al., 2013; Vergara et al., 2012; Xiao et al., 2008) como en escobajos (Anastasiadi, Pratsinis, Kletsas, Skaltsounis, & Haroutounian, 2012; Piñeiro, Guerrero, Fernández-Marin, Cantos-Villar, & Palma, 2013; Spigno & De Faveri, 2007). Los componentes bioactivos que los constituyen reportan propiedades antioxidantes (Lachman et al., 2013), cardioprotectoras (Otero-Pareja, Casas, Fernández-Ponce, Mantell, & Ossa, 2015), antiinflamatorias (Manca et al., 2016), antimicrobianas (Oliveira et al., 2013), antimicóticas (Schnee et al., 2013) y anticancerígenas (Jara-Palacios et al., 2015), entre otras.

En este trabajo se presentan los resultados del perfil y concentración de compuestos fenólicos presentes en extractos obtenidos a partir de escobajos y restos de poda de diferentes variedades de vid implantadas en Argentina. El objetivo es brindar una caracterización de dichas muestras como etapa inicial previa al desarrollo de futuras aplicaciones biotecnológicas que tengan

un soporte de conocimiento relacionado a los compuestos bioactivos específicos. Conocer los perfiles químicos de estos subproductos brindará la información necesaria para elegir un subproducto de acuerdo a un uso particular, permitiendo explotar de una forma sustentable estos materiales actualmente descartados por la industria.

Objetivos

- 1) Extraer los compuestos fenólicos presentes en los extractos de escobajo y restos de poda de las variedades Malbec, Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Chardonnay, Sauvignon Blanc, Pinot Noir, Merlot y Viognier.
- 2) Determinar los perfiles y las cantidades individuales de compuestos fenólicos de las diferentes familias (flavanoles, flavonoles, estilbenos y ácidos fenólicos) presentes en los extractos de cada material leñoso mediante cromatografía líquida de alto rendimiento con detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD).



Figura 1. Metodología de extracción y análisis de extractos de escobajo y restos de poda.

Materiales y Métodos

Estándares, solventes y químicos

Los estándares de ácido gálico (99%), 3-hidroxitirosol ($\geq 99.5\%$), (-)-galocatequina ($\geq 98\%$), ácido caftarico ($\geq 97\%$), (-)-epigalocatequina ($\geq 95\%$), (-)-galocatequina galato ($\geq 99\%$), (-)-epicatequina galato ($\geq 98\%$), (-)-galato de epigalocatequina ($\geq 95\%$), procianidina B1 ($\geq 90\%$), (+)-catequina ($\geq 99\%$), procianidina B2 ($\geq 90\%$), (-)-epicatequina ($\geq 95\%$), ácido cafeico (99%), ácido siríngico ($\geq 95\%$), ácido *p*-cumárico (98%), ácido ferúlico ($\geq 99\%$), polidatina ($\geq 95\%$), piceanol (99%), *trans*-resveratrol ($\geq 99\%$), ácido cinámico (99%), quercetina 3- β -D-glucósido ($\geq 90\%$), quercetina 3- β -D-galactósido ($\geq 97\%$), quercetina (95%), kaepferol-3-glucósido ($\geq 99\%$), pterostilbeno (98%), (+)- ϵ -viniferina ($\geq 95\%$) y astilbina ($\geq 98\%$) se adquirieron de Sigma-Aldrich. El estándar de 2-(4-hidroxifenil) etanol (tirosol) ($\geq 99.5\%$) se obtuvo de Fluka (Buchs, Suiza). Las soluciones madre de los compuestos se prepararon en metanol a un nivel de concentración de 1000 mg L⁻¹. Los estándares de calibración se disolvieron en la fase móvil inicial. El acetonitrilo de grado HPLC (MeCN) y el ácido fórmico (FA) se adquirieron en Mallinckrodt Baker (Inc. Phillipsburg, NJ, EE. UU.). El agua ultrapura se obtuvo de un sistema Milli-Q (Millipore, Billerica, MA, EE. UU.). Se adquirieron acetona, etanol y metanol de

grado HPLC de Mallinckrodt Baker (Inc. Phillipsburg, NJ, EE. UU.).

Muestras y preparación de muestras

Este estudio se realizó con muestras de distintas variedades de restos de poda (cv. Malbec, Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Chardonnay, Sauvignon Blanc, Pinot Noir, Merlot y Viognier), y escobajos (cv. Malbec, Cabernet Sauvignon y Cabernet Franc) de *Vitis vinifera* L. temporada 2017 de viñedos implantados en la provincia de Mendoza, Argentina. Cada muestra se cortó en trozos con una tijera de poda. Los restos de poda se secaron en horno a 60 °C hasta peso constante. Los escobajos se liofilizaron a -43°C, 0,03 mBar durante 4 días en sobres de aluminio perforado. Las muestras secas se pulverizaron en un molino analítico (IKA A11) y se almacenaron a temperatura ambiente en bolsas de plástico herméticas protegidas de la exposición a la luz hasta la extracción.

Extracción de compuestos fenólicos

La recuperación de los compuestos fenólicos se realizó por extracción sólido-líquido de acuerdo con reportes anteriores (Lambert et al., 2013; Pawlus et al., 2013; Piñeiro et al., 2013, 2017), con ligeras modificaciones. Brevemente, se extrajo 1 g de muestra de escobajo o restos de poda en polvo con 50 mL de una mezcla acetona/agua (50:50 v/v) y etanol/agua (50:50 v/v), respectivamente, utilizando un baño ultrasónico con una frecuencia de 50

Hz a 60 °C durante 60 min. La mezcla extraída se centrifugó 10 minutos a 3.000 rpm y se filtró con papel de filtro. Luego, los extractos obtenidos se almacenaron en botellas selladas de vidrio color caramelo y conservaron a -20 °C hasta su análisis. Finalmente, se filtraron alícuotas de cada extracto a través de *filter vials* 0,2 µm de PTFE y se analizaron mediante HPLC-DAD.

Método cromatográfico

Los compuestos fenólicos se determinaron usando un sistema Dionex Ultimate 3000 HPLC-DAD (Dionex Softron GmbH, Thermo Fisher Scientific Inc., Germering, Alemania) y una columna Kinetex C₁₈ de fase inversa (3,0 mm x 100 mm, 2,6 µm) (Phenomenex, Torrance, CA, EE. UU.). Como fases móviles se usaron H₂O ultrapura con 0,1% de FA (A) y MeCN (B). Los analitos se separaron utilizando un método previamente informado (A. R. Fontana, Antonioli, & Bottini, 2016) con el siguiente gradiente: 0-2.7 min, 5% B; 2.7-11 min, 30% B; 11-14 min, 95% de B; 14-15,5 min, 95% de B; 15,5-17 min, 5% de B; 17-20, 5% B. El flujo de fase móvil fue de 0,8 mL min⁻¹. La temperatura de la columna fue de 35 °C y el volumen de inyección fue de 1 µL. Las longitudes de onda de cuantificación para diferentes familias de analitos fueron 254 nm, 280 nm, 320 nm y 370 nm. Los analitos presentes en las muestras se cuantificaron utilizando calibración externa con estándares puros.

Las muestras fueron enriquecidas con concentraciones conocidas de cada compuesto que permiten verificar la identificación del pico y la ausencia de interferencias en los analitos tR. El software utilizado para controlar todos los parámetros del sistema HPLC-DAD y para procesar los datos obtenidos fue Chromeleon 7.1.

Resultados y Discusión

Por HPLC-DAD se identificaron y cuantificaron 17 compuestos no flavonoides (ácidos hidroxibenzoico e hidroxicinámico, estilbenos y análogos del feniletanol) y flavonoides (flavanoles y flavonoles) en los extractos correspondientes a los restos de poda. La Tabla 1 presenta las cantidades individuales de cada compuesto fenólico por cultivar para éstos extractos. El cv. Malbec mostró el mayor número de compuestos presentes en el extracto, un total de 16 compuestos identificados, comparado con el mínimo identificado en cv. Chardonnay, que fue de 12 compuestos. En términos de la concentración total de LMW-PPs, los cultivares que presentaron las máximas concentraciones fueron Malbec (15588 µg g⁻¹) y Sauvignon Blanc (14917 µg g⁻¹). Se pudo observar que la familia de estilbenos presentó los niveles más altos, con concentraciones que oscilan entre 9157 y

Tabla 1

Niveles de polifenoles en extractos de restos de poda ($\mu\text{g g}^{-1}$ de subproducto)

	MB	CS	CF	ML	V	PN	SB	CH
ACIDOS HIDROXIBENZOICOS								
	43 ± 3	23 ± 2	27 ± 2	35 ± 0.4	42 ± 3	33 ± 5	30 ± 2	29 ± 3
ACIDOS HIDROXICINAMICOS								
Ácido cinámico	18 ± 3	17 ± 1	20 ± 1	11 ± 1	19 ± 2	19 ± 4	18 ± 1	9 ± 1
Ácido caftárico	910 ± 88	682 ± 42	857 ± 49	1211 ± 72	916 ± 14	561 ± 69	1495 ± 16	644 ± 24
Ácido p-cumárico	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10 ± 0.8	n.d.	n.d.	n.d.
total	928	699	877	1222	945	580	1514	653
ESTILBENOS								
trans-resveratrol	15 ± 1	115 ± 13	25 ± 3	75 ± 9	209 ± 27	159 ± 2	41 ± 5	6 ± 1
ϵ -viniferina	7783 ± 569	3128 ± 454	4547 ± 378	4554 ± 496	8948 ± 106	5478 ± 822	9068 ± 126	4104 ± 383
total	7798	3244	4573	4629	9157	5637	9109	4110
FLAVANOLES								
(+)-catequina	3132 ± 354	1478 ± 113	1274 ± 100	1516 ± 185	2173 ± 229	1095 ± 120	2576 ± 84	739 ± 87
Procianidina B2	91 ± 8	42 ± 1	57 ± 3	52 ± 2	84 ± 2	46 ± 4	75 ± 3	43 ± 3
(-)-epicatequina	1653 ± 81	442 ± 25	749 ± 41	970 ± 134	1051 ± 125	390 ± 70	865 ± 29	566 ± 100
(-)-galocatequina	308 ± 18	84 ± 11	150 ± 28	196 ± 37	156 ± 18	89 ± 13	158 ± 16	138 ± 15
(-)-epigalocatequina	106 ± 10	n.d.	n.d.	27 ± 3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(-)-epicatequina	157 ± 5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Astilbina	27 ± 4	n.d.	40 ± 3	26 ± 3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
total	5342	2046	2251	2787	3464	1622	3674	1486
FLAVONOLES								
Quercetina-3-galactosido	755 ± 113	90 ± 11	16 ± 2	82 ± 4	317 ± 4	157 ± 18	126 ± 11	134 ± 10
Quercetina-3-glucosido	315 ± 39	36 ± 0.3	172 ± 18	87 ± 6	84 ± 10	82 ± 9	107 ± 2	n.d.
Kaepferol-3-glucosido	59 ± 1	32 ± 1	48 ± 2	117 ± 15	51 ± 3	29 ± 3	69 ± 1	41 ± 2
total	1129	158	150	286	452	268	248	175
OTROS COMPUESTOS								
OH-tirosol	348 ± 11	292 ± 5	309 ± 2	309 ± 11	367 ± 34	291 ± 3	342 ± 4	315 ± 0.2
TOTAL LMW-PPs								
	15588	6462	8187	9268	14427	8429	14917	6768

Identificación de muestras: MB, Malbec; CS, Cabernet Sauvignon; CF, Cabernet Franc; ML, Merlot; V, Viognier; PN, Pinot Noir; SB, Sauvignon Blanc; CH, Chardonnay n.d., no detectado. LMW-PPs, polifenoles de bajo peso molecular.

3244 $\mu\text{g g}^{-1}$, consistente con estudios previos (Guerrero et al., 2016; Pawlus et al., 2013; Z. Piñeiro et al., 2017; Zulema Piñeiro, Marrufo-Curtido, Serrano, & Palma, 2016). La ϵ -viniferina fue el compuesto estilbenoide de mayor concentración en restos de poda, a niveles superiores a los reportados (Ewald et al., 2017; Z. Piñeiro et al., 2017; Rodríguez-Cabo et al., 2018) y máximo en el cv. Sauvignon Blanc (9068 $\mu\text{g g}^{-1}$). Éste

dímero de resveratrol ha reportado propiedades beneficiosas para la salud como actividad quimiopreventiva del cáncer (Özdemir et al., 2014), protección de las funciones de las células endoteliales vasculares y el corazón (Zghonda et al., 2012), y efecto anti-obesidad y antiinflamatorio in vitro e in vivo (Ohara et al., 2015). Le siguen en importancia de concentraciones, la (+)-catequina (flavanol) y el ácido caftárico (ácido hidroxicinámico),

cuyos valores máximos se encontraron en cv. Malbec ($3132 \mu\text{g g}^{-1}$) y Sauvignon Blanc ($1495 \mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente.

Por otro lado, en los extractos de escobajo se determinó un total de 16 compuestos no flavonoides y flavonoides. En la Tabla 2 se observa que en el cv. Malbec se identificaron 15 compuestos individuales y 13 compuestos en Cabernet Sauvignon, que correspondió al mínimo de compuestos individuales por muestra. La

concentración máxima total de LMW-PPs, la presentó el cv. Malbec con $15013 \mu\text{g g}^{-1}$ de muestra seca. En contraste con los resultados obtenidos en los extractos de restos de poda, en los extractos de escobajo se encontraron mayores niveles de concentración en la familia de flavanoles, con un rango de 9563 a $3371 \mu\text{g g}^{-1}$, destacándose la (+)-catequina como el flavanoide más abundante. A su vez, el ácido caftárico es quién le sigue en

Tabla 2

Niveles de polifenoles en extractos de escobajo ($\mu\text{g g}^{-1}$ de subproducto \pm DE)

	MB	CS	CF
ACIDOS HIDROXIBENZOICOS			
Ácido gálico	147 \pm 25	158 \pm 4	139 \pm 5
Ácido siríngico	139 \pm 8	109 \pm 5	81 \pm 1
	286	267	220
ACIDOS HIDROXICINAMICOS			
Ácido caftárico	3124 \pm 247	1846 \pm 211	1467 \pm 19
ESTILBENOS			
ϵ -viniferina	21 \pm 2	n.d.	12 \pm 1
FLAVANOLES			
Procianidina B1	843 \pm 69	507 \pm 96	93 \pm 5
(+)-catequina	5851 \pm 334	3104 \pm 250	2279 \pm 56
Procianidina B2	178 \pm 18	39 \pm 1	83 \pm 2
(-)-epicatequina	428 \pm 69	687 \pm 1	281 \pm 2
(-)-galocatequina	472 \pm 43	n. d.	330 \pm 16
(-)-epigallocatequina galato	323 \pm 25	503 \pm 58	305 \pm 17
(-)-galocatequina galato	n. d.	209 \pm 8	n. d.
Astilbina	1467 \pm 90	99 \pm 10	n. d.
total	9563	5148	3371
FLAVONOLES			
Quercetina-3-galactosido	1202 \pm 13	n. d.	41 \pm 6
Quercetina-3-glucosido	278 \pm 35	400 \pm 29	555 \pm 14
Kaepferol-3-glucosido	235 \pm 2	105 \pm 11	98 \pm 0.1
total	1715	505	693
OTROS COMPUESTOS			
OH-tirosol	304 \pm 17	154 \pm 5	217 \pm 1
TOTAL LMW-PPs			
	15013	7920	5980

Identificación de muestras: MB, Malbec; CS, Cabernet Sauvignon; CF, Cabernet Franc. n.d., no detectado. LMW-PPs, polifenoles de bajo peso molecular.

importancia de concentración con una cantidad máxima de 3124 $\mu\text{g g}^{-1}$ (cv. Malbec).

Por último, se pudo observar que las muestras obtenidas a partir del cv. Malbec se destacan de los otros cultivares por su alto contenido en la mayoría de los compuestos individuales, especialmente en la familia de flavonoides y estilbenos, para ambas matrices. Es el primer estudio de caracterización de extractos de resto de poda y escobajo de cultivares implantados en Argentina, siendo el Malbec la variedad más cultivada en del país (37% de la superficie total de variedades tintas) (Instituto Nacional de Vitivinicultura, 2017), potenciando su utilización como una fuente importante de compuestos bioactivos para futuras aplicaciones biotecnológicas. Sin embargo, el contenido de polifenoles varió entre los diferentes cultivares, pudiendo ser influenciado por los lugares, la cosecha y las condiciones de crecimiento (F. Berli et al., 2008; F. J. Berli, Alonso, Bressan-Smith, & Bottini, 2013). Otro factor a destacar en este estudio fue la cuantificación y caracterización de compuestos fenólicos diferentes de la familia de estilbenos, como ácido siríngico (hidroxibenzoico), ácido caftárico (hidroxicinámico), (+)-catequina (flavonoides) y quercetina-3-galactósido (flavonoles) y OH-tirosol de gran importancia fitoquímica para la industria alimentaria y farmacéutica.

Conclusiones

Se identificaron y cuantificaron un máximo de 17 compuestos fenólicos, resaltando la presencia de algunos derivados estilbenoides monoméricos (trans-resveratrol) y oligoméricos (trans- ϵ -viniferin), de ácidos hidroxicinámicos (ácido caftárico) y de flavanoles ((+)-catequina) para los cuales no existen reportes en nuestro país. Es el primer estudio de caracterización de extractos de resto de poda y escobajo de cultivares implantados en Argentina, destacando la potencialidad del Malbec como fuente importante de compuestos bioactivos y el cultivar de mayor extensión en el país. Este trabajo permitió obtener el perfil de compuestos fenólicos de los extractos obtenidos a partir de matrices diferentes como etapa inicial de caracterización previa al desarrollo de futuras aplicaciones biotecnológicas y su uso como ingredientes funcionales.

Bibliografía

- Anastasiadi, M., Pratsinis, H., Kletsas, D., Skaltsounis, A. L., & Haroutounian, S. A. (2012). Grape stem extracts: Polyphenolic content and assessment of their in vitro antioxidant properties. *LWT - Food Science and Technology*, 48(2), 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.006>
- Antoniolli, A., Fontana, A. R., Piccoli, P., &

- Bottini, R. (2015). Characterization of polyphenols and evaluation of antioxidant capacity in grape pomace of the cv. Malbec. *Food Chemistry*, 178, 172–178.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.082>
- Berli, F., D'Angelo, J., Cavagnaro, B., Bottini, R., Wuilloud, R., & Silva, M. F. (2008). Phenolic composition in grape (*Vitis vinifera* L. cv. Malbec) ripened with different solar UV-B radiation levels by capillary zone electrophoresis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(9), 2892–2898.
<https://doi.org/10.1021/jf073421+>
- Berli, F. J., Alonso, R., Bressan-Smith, R., & Bottini, R. (2013). UV-B impairs growth and gas exchange in grapevines grown in high altitude. *Physiologia Plantarum*, 149(1), 127–140.
<https://doi.org/10.1111/ppl.12012>
- Bustamante, M. A., Moral, R., Paredes, C., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., & Pérez-Murcia, M. D. (2008). Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Management*, 28(2), 372–380.
<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2007.01.013>
- Çetin, E. S., Altinöz, D., Tarçan, E., & Göktürk Baydar, N. (2011). Chemical composition of grape canes. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 994–998.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.03.004>
- Ewald, P., Delker, U., & Winterhalter, P. (2017). Quantification of stilbenoids in grapevine canes and grape cluster stems with a focus on long-term storage effects on stilbenoid concentration in grapevine canes. *Food Research International*, 100, 326–331.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.08.003>
- FAO-OIV FOCUS. (2016). *Focus 2016 Table and dried grapes*. Retrieved from <http://www.oiv.int/js/lib/pdfjs/web/viewer.html?file=/public/medias/5268/fao-oiv-focus-2016.pdf>
- Fontana, A., Antonioli, A., D'Amario Fernández, M. A., & Bottini, R. (2017). Phenolics profiling of pomace extracts from different grape varieties cultivated in Argentina. *RSC Advances*, 7(47), 29446–29457.
<https://doi.org/10.1039/c7ra04681b>
- Fontana, A. R., Antonioli, A., & Bottini, R. (2013). Grape Pomace as a Sustainable Source of Bioactive Compounds: Extraction, Characterization, and Biotechnological Applications of

- Phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(38), 8987–9003. <https://doi.org/10.1021/jf402586f>
- Fontana, A. R., Antonioli, A., & Bottini, R. (2016). Development of a high-performance liquid chromatography method based on a core-shell column approach for the rapid determination of multiclass polyphenols in grape pomaces. *Food Chemistry*, 192, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.101>
- Galanakis, C. M. (2017). Membrane Technologies for the Separation of Compounds Recovered From Grape Processing By-Products. In *Handbook of Grape Processing By-Products* (pp. 137–154). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809870-7.00006-5>
- Guerrero, R. F., Biais, B., Richard, T., Puertas, B., Waffo-Teguo, P., Merillon, J.-M., & Cantos-Villar, E. (2016). Grapevine cane's waste is a source of bioactive stilbenes. *Industrial Crops and Products*, 94, 884–892. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.055>
- Instituto Nacional de Vitivinicultura, I. (2017). *INFORME VARIEDAD MALBEC ELABORADO DEPARTAMENTO DE ESTADÍSTICA Y ESTUDIOS DE MERCADO. Informe Variedad Malbec*. Retrieved from www.inv.gov.ar.
- Jara-Palacios, M. J., Hernanz, D., Cifuentes-Gomez, T., Escudero-Gilete, M. L., Heredia, F. J., & Spencer, J. P. E. (2015). Assessment of white grape pomace from winemaking as source of bioactive compounds, and its antiproliferative activity. *Food Chemistry*, 183, 78–82. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2015.03.022>
- Lachman, J., Hejtmánková, A., Hejtmánková, K., Horníčková, Š., Pivec, V., Skala, O., ... Příbyl, J. (2013). Towards complex utilisation of winemaking residues: Characterisation of grape seeds by total phenols, tocopherols and essential elements content as a by-product of winemaking. *Industrial Crops and Products*, 49, 445–453. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2013.05.022>
- Lambert, C., Richard, T., Renouf, E., Bisson, J., Waffo-Tégou, P., Bordenave, L., ... Cluzet, S. (2013). Comparative analyses of stilbenoids in canes of major *Vitis vinifera* L. cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(47), 11392–11399. <https://doi.org/10.1021/jf403716y>
- Makris, D. P., Boskou, G., Andrikopoulou, N. K., & Kefalas, P. (2008).

- Characterisation of certain major polyphenolic antioxidants in grape (*Vitis vinifera* cv. Roditis) stems by liquid chromatography-mass spectrometry. *European Food Research and Technology*, 226(5), 1075–1079.
<https://doi.org/10.1007/s00217-007-0633-9>
- Manca, M. L., Marongiu, F., Castangia, I., Catalán-Latorre, A., Caddeo, C., Bacchetta, G., ... Manconi, M. (2016). Protective effect of grape extract phospholipid vesicles against oxidative stress skin damages. *Industrial Crops and Products*, 83, 561–567.
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.12.069>
- Oliveira, D. A., Salvador, A. A., Smânia, A., Smânia, E. F. A., Maraschin, M., & Ferreira, S. R. S. (2013). Antimicrobial activity and composition profile of grape (*Vitis vinifera*) pomace extracts obtained by supercritical fluids. *Journal of Biotechnology*, 164(3), 423–432.
<https://doi.org/10.1016/J.JBIOTEC.2012.09.014>
- Otero-Pareja, M., Casas, L., Fernández-Ponce, M., Mantell, C., & Ossa, E. (2015). Green Extraction of Antioxidants from Different Varieties of Red Grape Pomace. *Molecules*, 20(6), 9686–9702.
<https://doi.org/10.3390/molecules20069686>
- Pawlus, A. D., Sahli, R., Bisson, J., Rivière, C., Delaunay, J. C., Richard, T., ... Mérillon, J. M. (2013). Stilbenoid profiles of canes from *Vitis* and *Muscadinia* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(3), 501–511.
<https://doi.org/10.1021/jf303843z>
- Piñeiro, Z., Guerrero, R. F., Fernández-Marin, M. I., Cantos-Villar, E., & Palma, M. (2013). Ultrasound-assisted extraction of stilbenoids from grape stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(51), 12549–12556.
<https://doi.org/10.1021/jf4030129>
- Piñeiro, Z., Marrufo-Curtido, A., Vela, C., & Palma, M. (2017). Microwave-assisted extraction of stilbenes from woody vine material. *Food and Bioproducts Processing*, 103, 18–26.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.02.006>
- Rayne, S., Karacabey, E., & Mazza, G. (2008). Grape cane waste as a source of trans-resveratrol and trans-viniferin: High-value phytochemicals with medicinal and anti-phytopathogenic applications. *Industrial Crops and Products*, 27(3), 335–340.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.11.009>

- Rodríguez-Cabo, T., Rodríguez, I., Ramil, M., & Cela, R. (2018). Assessment of alcoholic distillates for the extraction of bioactive polyphenols from grapevine canes. *Industrial Crops and Products*, 111, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.011>
- Schnee, S., Queiroz, E. F., Voinesco, F., Marcourt, L., Dubuis, P.-H., Wolfender, J.-L., & Gindro, K. (2013). *Vitis vinifera* Canes, a New Source of Antifungal Compounds against *Plasmopara viticola*, *Erysiphe necator*, and *Botrytis cinerea*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(23), 5459–5467. <https://doi.org/10.1021/jf4010252>
- Spigno, G., & De Faveri, D. M. (2007). Antioxidants from grape stalks and marc: Influence of extraction procedure on yield, purity and antioxidant power of the extracts. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 793–801. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.020>
- Vergara, C., Von Baer, D., Mardones, C., Wilkens, A., Wernekinck, K., Damm, A., ... Winterhalter, P. (2012). Stilbene levels in grape cane of different cultivars in southern Chile: Determination by HPLC-DAD-MS/MS method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(4), 929–933. <https://doi.org/10.1021/jf204482c>
- Xiao, K., Zhang, H.-J., Xuan, L.-J., Zhang, J., Xu, Y.-M., & Bai, D.-L. (2008). Stilbenoids: Chemistry and bioactivities. *Studies in Natural Products Chemistry*, 34, 453–646. [https://doi.org/10.1016/S1572-5995\(08\)80032-4](https://doi.org/10.1016/S1572-5995(08)80032-4)
- Zghonda, N., YOSHIDA, S., EZAKI, S., OTAKE, Y., MURAKAMI, C., MLIKI, A., ... MIYAZAKI, H. (2012). ϵ -Viniferin Is More Effective Than Its Monomer Resveratrol in Improving the Functions of Vascular Endothelial Cells and the Heart. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 76(5), 954–960. <https://doi.org/10.1271/bbb.110975>
- Zhang, A., Fang, Y., Li, X., Meng, J., Wang, H., Li, H., ... Guo, Z. (2011). Occurrence and estimation of trans-resveratrol in one-year-old canes from seven major Chinese grape producing regions. *Molecules*, 16(4), 2846–2861. <https://doi.org/10.3390/molecules16042846>

Financiamiento

Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Proyectos PICT-2013-1856 y PICT-2016-0486.