

6º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo, 26 a 28 de Maio de 2004, Évora, Portugal

## VENENOS E PANACEIAS DO VINHO TINTO

Rita Serra; Isabel Araújo; Armando Venâncio; José Oliveira<sup>1</sup>

### Resumo

É o propósito dos autores apresentar nesta comunicação uma reflexão crítica, com base nos dados disponíveis até à data, sobre os fundamentos dos debates recentes sobre segurança alimentar no vinho, bem como sobre o papel do vinho na saúde, usando como caso de estudo dados conjuntos sobre a casta *Vinhão*, quanto à presença da toxina ocratoxina A e antocianinas. Aspectos como a avaliação e gestão do risco quanto à ocratoxina A, em termos de estabelecimento de limites máximos recomendados, e comunicação do risco ao consumidor serão aqui debatidos dos pontos de vista científicos, políticos e económicos, tendo a saúde do consumidor em vista final. Os mesmos pontos são focados na visão inversa, dos compostos com efeito benéficos para a saúde, quanto às antocianinas. Um balanço final é apresentado.

Palavras-chave: ocratoxina A, antocianinas, vinhão, vinho tinto

### 1 - O VINHO: MISTÉRIO QUÍMICO

O vinho é um produto com história, tipicamente mediterrânico. Na sua composição já foram identificados milhares de compostos químicos até à data. As razões que levaram os diferentes povos a fazer e beber vinho são várias, e estão intimamente ligadas à história e cultura das civilizações. A produção de uvas e fabrico de vinho foi dotada no passado dum verdadeiro estatuto de arte, quase alquimia, que se mantém ainda hoje. No entanto, o progresso nas técnicas analíticas e a modernização e globalização dos mercados, fez com que a tecnologia tomasse um papel fundamental no fabrico do vinho. As aplicações constantes dos avanços da química à enologia e viticultura permitiram a caracterização dos vinhos, estabelecendo perfis de autenticidade, fundamentar as diferenças que se sentem na prova, valorizar as regiões demarcadas e melhorar a qualidade.

Entre os milhares compostos identificados no vinho, encontram-se vários com reconhecida actividade tóxica e outros com reconhecida actividade antioxidante, considerada benéfica para a saúde. A ciência determina se um dado composto é benéfico ou prejudicial, mas como determina a ciência se um dado produto, como o vinho, é benéfico, seguro, saudável ou prejudicial à saúde? Especulações sobre este

---

<sup>1</sup> Centro de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4700-057 Braga, Portugal: [jmoliveira@deb.uminho.pt](mailto:jmoliveira@deb.uminho.pt)

assunto têm repercussões económicas, sendo as questões da segurança alimentar e saúde frequentemente usadas em campanhas de *marketing* para promoção ou descrédito de certos produtos alimentares, com conseqüentes repercussões políticas.

No laboratório de Ciência e Tecnologia Alimentar do Centro de Engenharia Biológica, desenvolveram-se dois projectos simultaneamente: a zonagem vitícola da região dos Vinhos Verdes, que compreendia, entre outras, a determinação das antocianinas, e a determinação do risco de contaminação das uvas e de vinho com a micotoxina ocratoxina A. Deram-se, naturalmente, saudáveis discussões e debates apaixonados sobre qualidade do vinho e segurança alimentar entre ambas as partes, que culminou na reflexão aqui apresentada, tendo como caso de estudo uvas e vinho da casta *Vinhão*.

## **2 - OCRATOXINA A: TOXICIDADE E OCORRÊNCIA**

A ocratoxina A (OTA) é uma micotoxina produzida por alguns fungos que tem sido detectada em diversos produtos alimentares, entre os quais uvas e vinho. Possui propriedades nefrotóxicas, hepatotóxicas, teratogénicas e imunotóxicas para várias espécies de animais, e causa tumores em ratinhos e ratazanas (WHO, 1996). Quanto aos humanos, a IARC (1993) (International Agency for Research on Cancer) classificou a OTA como possível carcinogénica.

MIRAGLIA e BRERA (2002) referem que a micotoxina tem sido detectada no plasma sanguíneo humano, em vários países, confirmando a exposição das populações a este contaminante. Os níveis de contaminação variam entre populações, desde 0,11 µg/L a 5,58 µg/L. PETZINGER e WEIDENBACH (2002) mostraram que a OTA tem propriedades imunotóxicas em níveis da ordem dos encontrados no plasma sanguíneo, e pensa-se que este poderá ser o efeito principal em humanos.

A descoberta da ocorrência da OTA pela primeira vez em vinhos foi feita pelos investigadores suíços ZIMMERLI e DICK (1995). Desde então, diversos estudos têm confirmado a presença da toxina em vinhos de vários países. Nos dados reunidos por MENDONÇA *et al.* (2003), verificou-se que os vinhos apresentavam teores desde níveis abaixo do limite de detecção até 16 µg/L.

Com base nos níveis de OTA detectados em vários alimentos, MIRAGLIA e BRERA (2002) estimaram que o vinho contribuía em média com 10 % para a ingestão de OTA pela população europeia, sendo a segunda maior fonte de exposição. Em Portugal,

MIRAGLIA e BRERA (2002) estimaram que o vinho contribui com 2 % para a estimativa de exposição total diária à OTA – 1,16 ng/kg<sub>peso corporal</sub>/dia.

### **3- ANTOCIANAS: PROPRIEDADES E OCORRÊNCIA**

As antocianinas são compostos da família dos flavonóides responsáveis pela enorme diversidade de cores das flores e dos frutos. A palavra antociana deriva do grego *anthos* flor e *kyanos* azul. São pigmentos que não se encontram em animais, plantas marinhas ou microrganismos. Além do papel na coloração, elas também têm outras funções nas plantas nomeadamente na protecção das radiações UV, na defesa contra patogénicos e na polinização [GOLLOP *et al.* (2001); MARTENS *et al.* (2003)].

As antocianinas têm uma estrutura de base comum, o catião flavílio (2-fenil-benzopirílio). Elas são normalmente glicosiladas na posição 3 e 5 e os açúcares mais frequentes são os monossacarídeos (glucose, galactose, ramnose e arabinose), os dissacarídeos e os trissacarídeos por combinação dos monossacarídeos anteriores. Nas uvas *Vitis vinifera*, estes açúcares podem ser acilados pelo ácido *p*-cumárico, pelo ácido cafeico e pelo ácido acético. A aglicona da antociana que é o cromóforo denomina-se antocianidina. As cinco principais antocianidinas são a cianidina, a delphinidina, a petunidina, a peonidina e a malvidina.

Para além da coloração dos frutos, das flores e de alguns vegetais as antocianinas têm uma longa história como parte da dieta humana; elas e outros flavonóis têm recebido renovada atenção pelos seus positivos atributos para a saúde [BRIDLE e TIMBERLAKE (1997)]. As antocianinas apresentam capacidade antioxidante, desempenhando portanto um papel importante como micronutriente na alimentação humana contribuindo para a diminuição de risco de doenças cardiovasculares e cancro [MARTIN e ANDRIANTSITOHAINA (2002); MILBURY *et al.* (2002); KÄHKÖNEN e HEINONEN (2003)].

### **4 - VINHÃO: CASO DE ESTUDO**

Tomou-se como caso de estudo, uvas e vinho da casta *Vinhão*, casta coincidente aos 2 trabalhos referidos. Visto que é nas uvas que se dá a produção de ocratoxina, determinaram-se os teores de OTA em amostras de uvas *Vinhão*, em dois anos, por cromatografia líquida de alta resolução com detecção por fluorescência, de acordo com o descrito por SERRA *et al.* (no prelo). Os níveis de OTA detectados

estiveram abaixo do limite de detecção ( $<0.004 \mu\text{g}/\text{Kg}$ ), o que está em conformidade com a maioria dos valores encontrados em uvas e em vinhos de outras castas analisadas [SERRA *et al.* (no prelo); RATOLA *et al.* (no prelo)]. Até à data, não foi detectada em nenhuma das centenas de amostras analisadas, níveis de OTA que excedessem o limite recomendado pela OIV,  $2 \mu\text{g}/\text{L}$ .

As análises das antocianas dos vinhos foram efectuadas por cromatografia líquida de alta resolução segundo o método de OTTENEDER *et al.* (2001). Foram identificadas e quantificadas nove antocianas em dois vinhos da casta *Vinhão* provenientes de duas sub-regiões (Amarante - VA e Lima - VL) na Região Demarcada dos Vinhos Verdes (Figura 1).

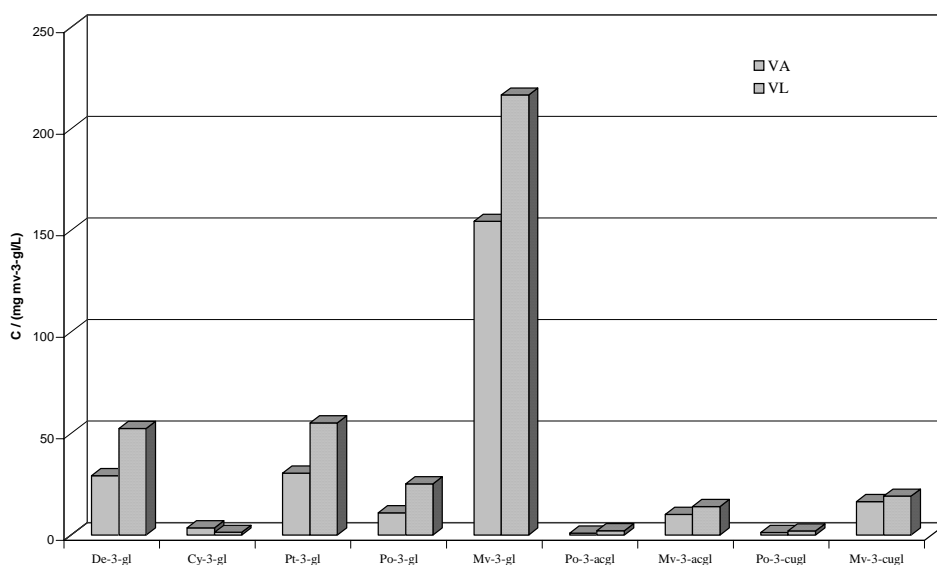


Figura 1. Concentração das antocianas nos vinhos da casta *Vinhão*.

## 5 – DISCUSSÃO

Como foi referido no início desta reflexão, existem milhares de compostos descritos para o vinho. Conhecem-se os efeitos de alguns individualizados, que podem ser nocivos, como é o caso do álcool, toxinas e outros, ou benéficos, como as antocianas e outros polifenóis. No entanto, o mesmo composto pode ser controverso, visto que pode ter efeitos benéficos e prejudiciais, como o álcool, uma das substâncias consideradas tóxicas pela OMS (Organização Mundial de Saúde) que tem sido apontado por alguns como responsável pelos efeitos favoráveis na modulação dos lípidos plasmáticos e lipoproteínas. Mas a interacção entre os compostos é largamente

desconhecida, numa bebida tão complexa. Sabe-se, por exemplo, que o aspartame reduz a toxicidade da OTA [CREPPY *et al.* (1996)]. Que papel preventivo poderão ter outros compostos do vinho, ou que potencial sinérgico em termos de efeitos tóxicos? Existem problemas metodológicos que não permitem que se dê resposta a esta pergunta.

No entanto, a detecção de compostos tóxicos em produtos alimentares obriga a tomadas de decisão. Estas tomadas de decisão são feitas tendo como base estudos toxicológicos em animais, e estudos epidemiológicos. No caso da OTA, até agora não foi provada qualquer relação entre os níveis detectados no plasma sanguíneo e qualquer doença. Apesar desta falta de evidências, com base nos estudos toxicológicos, foi recomendado por várias organizações aplicar à OTA o princípio ALARA, que estipula que os níveis de OTA devem ser reduzidos ao mínimo possível que seja tecnologicamente razoável, na base de que a prevenção é melhor que a cura.

Mas quando se estabelecem limites máximos legais admissíveis, que implicam aceitação e rejeição de lotes, vários factores estão em jogo, e factores económicos e políticos não são alheios à decisão final, para protecção do produtor e do consumidor. É necessário conseguir um equilíbrio entre a protecção ao consumidor e evitar barreiras desnecessárias ao comércio. Nem sempre o consenso entre estas três vertentes é fácil, como foi elucidado por CURVELO-GARCIA (2003).

Verificaram-se problemas metodológicos semelhantes quanto à avaliação dos efeitos por parte das antocianinas e outros polifenóis. Apesar da reconhecida actividade benéfica em testes animais e *in vitro*, os estudos epidemiológicos de administração destes compostos sob forma de vinho ou conjugados com outras substâncias às populações, não dão resultados consensuais, e não se conseguem atribuir os efeitos a estas substâncias em particular. Desde ST LEGER *et al.* (1979), vários estudos têm sido realizados no domínio do vinho, revelando uma redução de riscos de doenças cardiovasculares nos consumidores moderados de vinho, confirmando o “paradoxo francês” ou hipoteticamente um “paradoxo mediterrânico”. Este papel cardioprotector associado ao consumo de vinho pode também ser atribuído ao álcool, como referido anteriormente, e não somente aos polifenóis (GOLDBERG *et al.*, 1996). Por outro lado, GRIMES *et al.* (1996) encontraram uma correlação negativa entre a exposição solar e as doenças cardiovasculares. Estes investigadores demonstraram que a baixa mortalidade por doenças cardiovasculares está associada com a luz solar e não com a temperatura ou regime alimentar. Ora é no mediterrâneo

que o vinho tem a sua maior expressão cultural e onde se verificam os maiores consumos *per capita*. Como tal, são ainda necessários muitos estudos clínicos para melhor compreender os mecanismos complexos da acção e dos efeitos dos prolifenóis no homem para não se cair em ideias feitas que no futuro poderão ser rejeitadas. Não esqueçamos o famoso Popeye e a sua lata de espinafres que enganaram o mundo durante gerações.

No caso de estudo abordado, não foi detectada a presença de OTA, e estão presentes antocianas, substâncias tidas como benéficas desde longa data. Estes factos são positivos em termos de valorização da casta *Vinhão*. Caso não o fossem, e tivesse sido detectada OTA em níveis que excedessem o limite provisório de 2 µg/L proposto pela OIV, como dar a notícia ao consumidor? O consumidor tem o direito a estar bem informado sobre a qualidade e inocuidade dos alimentos que consome, mas segundo defendido por BELLÍ *et al.* (2003), a informação disponível deve ser completa e interactiva, sobre os factores de perigo e riscos, a explicação dos resultados da determinação do risco e a motivação das decisões relacionadas com a gestão do risco.

## **6 - CONCLUSÃO: PORQUÊ BEBER VINHO?**

A afirmação da qualidade dos vinhos Portugueses, face a um mercado globalizado, pode e tem de ser feita a todos os níveis.

No entanto, com base nos dados e experiências disponíveis que nos fornece a química, toxicologia e clínica moderna, quanto às substâncias em discussão dentro dos limites legais ou recomendados, a conclusão a que chegam os autores é simples: beber ou não beber vinho não pode ser uma decisão baseada em outras razões que não de ordem pessoal, social ou cultural. É, e tem que ser, uma questão de gosto. Mais ainda, com base em alguns estudos científicos, os autores partilham da opinião seguinte, da autoria do Visconde de Santo Thyrsó, expressa num livro de SANTOS (1982):

“Para matar a sede o homem natural, como bruto, bebe água. O homem civilizado modifica a natureza e bebe, conforme o grau de civilização, aguardente, cerveja, vinho ordinário e champanhe, até chegar ao período da decadência, em que bebe água engarrafada, o que é uma inversão da natureza, pois nem a água se fez para as garrafas, nem as garrafas para a água”.

## 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bellí, N., Marín, S., Ramos, A. J., Sanchis, V. (2003) Primera aproximación al control de la ocratoxina A en vinos. Estudios micológicos. In: Impacto da Contaminação Fúngica sobre a Competitividade de Vinhos - Ocratoxina A. Cerdeira, A., Venâncio, A., Alves, A., Barros, P. e Tomás Simões (Editores), Micoteca da Universidade do Minho, Braga, 9-28
- Bridle P., Timberlake C.F. (1997) Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. *Food Chemistry*, 58(12), 103-109
- Creppy, E. E., Baudrimont, I., Belmadani, A., Betbeder, A. M. (1996) Aspartame as a preventive agent of chronic toxic effects of ochratoxin A in experimental animals. *Food Addit Contam* 13 Suppl: 51-52
- Curvelo-Garcia, A.S. (2003) Ocratoxina A – ações desenvolvidas no plano internacional. In: Impacto da Contaminação Fúngica sobre a Competitividade de Vinhos - Ocratoxina A. Cerdeira, A., Venâncio, A., Alves, A., Barros, P. e Tomás Simões (Editores), Micoteca da Universidade do Minho, Braga, 9-28
- Goldberg D.M., Garovic-Kocic V., Diamandis E.P., Pace-Asciak C.R. (1996) Wine: does the colour count? *Clinica Chimica Acta*, 246, 183-193
- Gollop R., Farhi S., Perl A. (2001) Regulation of leucoanthocyanidin dioxygenase gene expression in *Vitis Vinifera*. *Plant Science*, 161, 579-588
- Grimes D.S., Hindle E., Dyer T. (1996) Sunlight, cholesterol and coronary heart disease. *Q. J. Med.*, 89, 579-589
- IARC (1993) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic Risks to humans, some naturally Occurring Substances: Food Items and Constituents, Heterocyclic Aromatic Amines and Mycotoxins, Vol. 56, Lyon, 489-521
- Kähkönen M.P., Heinonen M. (2003) Antioxidant activity of anthocyanins and their aglycons. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 628-623
- Martens S., Knott J., Seitz C: A., Janvari L., Yu S., Forkmann G. (2003) Impact of biochemical pre-studies on specific metabolic engineering strategies of flavonoid biosynthesis in plant tissues. *Bio. Eng. Journal*, 14, 227-235
- Martin S., Andriantsitohaina R. (2002) Mécanismes de la protection cardiaque et vasculaire des polyphénols au niveau de l'endothélium. *Ann. Cardiol. Angéiol*, 51, 304-315

- Mendonça, C., Abrunhosa, L., Serra, R., Venâncio, A. (2003) A contaminação fúngica e a ocratoxina A em vinhos. In: Impacto da Contaminação Fúngica sobre a Competitividade de Vinhos - Ocratoxina A. Cerdeira, A., Venâncio, A., Alves, A., Barros, P. e Tomás Simões (Editores), Micoteca da Universidade do Minho, Braga, 9-28
- Milbury P.E., Cao G., Prior R.L., Blumberg J. (2002) Bioavailability of elderberry anthocyanins. *Mech. Ageing Develop.*, 123(8), 997-1006
- Miraglia, E., Brera, C. (2002) Assessment of dietary intake of ochratoxin A by the population of EU member states. *Report on Tasks for Scientific Cooperation, Directorate-General Health and Consumer Protection.*
- Otteneder H., Marx R., Olschimke D. (2001) Methode-performance study on the determination of nine characteristic anthocyanins in wine by HPLC. *O.I.V. F. V.* n° 1130 2830/210301
- Petzinger, E., Weidenbach, A. (2002) Mycotoxins in the food chain: the role of ochratoxins. *Livestock Production Science* 76 (3):245-250.
- Ratola, N., Martins, L., Alves, A. (no prelo) Ochratoxin A in wines-assessing global uncertainty associated with the results. *Anal.Chim.Acta.*
- Santos S.P. (1982) *Os caminhos de Baco*. T.A. Queiroz Editor, São Paulo
- Serra, R., Mendonca, C., Abrunhosa, L., Pietri, A., Venancio, A. (no prelo) Determination of ochratoxin A in wine grapes: comparison of extraction procedures and method validation. *Anal.Chim.Acta.*
- St Leger A.S., Cochrane A.L., Moore F. (1979) Factors associated with cardiac mortality in developed countries with particular reference to the consumption of wine. *Lancet*, 1, 1017-20
- Zimmerli, B., Dick, R. (1995) Determination of ochratoxin A at the ppt level in human blood, serum, milk and some foodstuffs by high-performance liquid chromatography with enhanced fluorescence detection and immunoaffinity column cleanup: methodology and Swiss data. *Journal of Chromatography B* 666 (1):85-99
- WHO. (1996) Ochratoxin A- Toxicological Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Food Additives series 35, Geneva, 363-376