

Jordão, A. (2000). Estrutura e composição das proantocianidinas da uva. Evolução ao longo da maturação. *Millenium*, 19

---

## ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DAS PROANTOCIANIDINAS DA UVA. EVOLUÇÃO AO LONGO DA MATURAÇÃO

ANTÓNIO M. JORDÃO \*

\* Equiparado a Assistente do 1º triénio da ESAV

### Resumo

No contexto dos compostos fenólicos, os flavonóides e especialmente as proantocianidinas, são os principais responsáveis pelas sensações gustativas dos vinhos, nomeadamente ao nível da adstringência, assumindo ainda um importante papel no envelhecimento do vinho.

Neste artigo, pretende-se numa primeira parte efectuar uma revisão breve sobre a estrutura química e composição das uvas nesses compostos fenólicos, os seus efeitos potenciais na saúde humana, assim como os factores que determinam os teores destes compostos nas uvas.

Numa segunda parte serão abordadas as questões relativas à quantificação destes compostos nas várias partes do cacho de uva, como também a forma como evoluem ao longo da maturação. Relativamente a esta segunda parte, tenta-se, quanto possível, dar exemplos referentes a estudos realizados com várias castas portuguesas.

**Palavras chave:** castas, engaços, grainhas, maturação, películas, proantocianidinas.

### 1. As proantocianidinas: Definição e estrutura química

Os principais constituintes fenólicos presentes nas uvas são, por ordem crescente em termos de concentração: os flavonóis, os ácidos fenólicos, as antocianinas, as catequinas e as proantocianidinas (Laureano, 1988; Roggero et al., 1986).

A proantocianidina corresponde actualmente à designação que até alguns anos era dada aos taninos condensados. A relevância destes compostos, ao nível do seu papel e função nos produtos de origem vegetal, tem merecido grande destaque nos últimos anos, não só devido ao seu importante papel na Enologia, como também dos seus potenciais benefícios para a saúde humana. Assim, estes compostos assumem um importante papel ao nível das características gustativas dos vinhos, assim como na cor e

sabor destes devido à sua associação com as antocianinas (Michaud et al., 1971; Czochanska et al., 1979; Lee e Jaworki, 1989; Prieur et al., 1994; De Freitas, 1995; Dallas et al., 1996 a, b; Moutounet et al., 1996). Por outro lado, reagem com as proteínas da saliva, sendo esta reacção a responsável pela adstringência evidenciada pelos vinhos (Haslam, 1974; Bourzeix et al., 1986; Ricardo da Silva et al., 1991 b; Barquette e Trione, 1998).

Em termos da estrutura química, estas moléculas são compostos cujas unidades fundamentais são estruturas monoméricas de 2-fenilbenzopiranos com uma estrutura em forma de  $C_6-C_3-C_6$ .

Em meio ácido, alcoólico e a quente, as proantocianidinas caracterizam-se por libertarem antocianidinas, devido à ruptura das ligações estabelecidas entre as unidades monoméricas. As antocianidinas libertadas para o meio poderão ser a pelargonidina, a cianidina ou a delphinidina, consoante se trate da propelargonidina, procianidina ou da prodelfinidina, respectivamente.

Além dos taninos condensados (proantocianidina), podem ainda ocorrer na natureza os taninos hidrolizáveis, caracterizados por serem, como o próprio nome indica, facilmente hidrolizáveis. Estes, a nível estrutural, são constituídos por uma molécula glucídica ligada ao ácido gálico ou ao ácido elágico (Barquette e Trione, 1998).

Apesar de existirem estes 2 grupos, só os taninos condensados ocorrem realmente nas uvas e nos seus derivados. No caso das uvas (*Vitis vinifera* L.), os principais elementos são as formas monoméricas de (+)-catequina e (-)-epicatequina e ainda os oligómeros e polímeros formados a partir das formas monoméricas através do estabelecimento de ligações  $C_4-C_8$  ou  $C_4-C_6$  ( Bourzeix et al., 1986; Ricardo da Silva et al., 1991 b; Cheynier et al., 1992; Prieur et al., 1994; Souquet et al., 1996). Estas estruturas presentes nas uvas e vinhos podem ainda encontrar-se associadas a ácidos, como seja o ácido gálico, normalmente ao nível do carbono 3 (Lee e Jaworski, 1989; Ricardo da Silva et al., 1991 b).

O grau de esterificação varia consoante a parte do cacho de uva em estudo. Assim, Prieur et al. (1994), referem que nas grainhas o grau de esterificação varia entre 13 e 23%, enquanto que nas películas é referido um intervalo de valores a oscilar entre 2,7 e 6,0% (Souquet et al., 1996).

As proantocianidinas presentes nas uvas encontram-se de uma forma geral na forma polimerizada (Haslam, 1980; Sun et al., 1996; Jordão, 1999). Prieur et al. (1994), num estudo realizado com grainhas, referem que o grau de polimerização médio presente nesta parte do cacho de uva varia de 2,3 a 16,7, enquanto que Souquet et al. (1996) verificaram nas películas valores entre 3,4 e 83,3.

No quadro I, são apresentadas as designações dos 3-flavanóis monoméricos e das procianidinas quantificadas e identificadas na uva.

**Quadro I** - 3-flavanóis monoméricos e procianidinas quantificadas e identificadas na uva.

**Designação**

**Monómeros**

(+)-catequina

(-)-epicatequina

(-)-epicatequina 3-O-galato

**Procianidinas diméricas**

procianidina B1 [ (-)-epicatequina-(4b →8)-(+)-catequina]

procianidina B2 [ (-)-epicatequina-(4b →8)-(-)-epicatequina]

procianidina B3 [ (+)-catequina-(4a →8)-(+)-catequina]

procianidina B4 [ (+)-catequina-(4a →8)-(-)-epicatequina]

procianidina B5 [ (-)-epicatequina-(4b →6)-(-)-epicatequina]

procianidina B6 [ (+)-catequina-(4a →6)-(+)-catequina]

procianidina B7 [ (-)-epicatequina-(4b →6)-(+)-catequina]

procianidina B8 [ (+)-catequina-(4a →6)-(-)-epicatequina]

**Procianidinas diméricas esterificadas com ácido gálico**

procianidina B1-3-O-galato [ (-)-epicatequina-3-O-galato-(4b →8)-(+)-catequina]

procianidina B2-3-O-galato [ (-)-epicatequina-(4b →8)-(-)-epicatequina]

procianidina B2-3'-0-galato [ (-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina-3-0-galato]

procianidina B4-3'-0-galato [ (+)-catequina-(4a ->8)-(-)- epicatequina-3-0-galato]

procianidina B7-3-0-galato [ (-)- epicatequina-3-0-galato-(4b ->6)-(+)-catequina]

procianidina B2-3.3'-di-0-galato [ (-)-epicatequina-3-0-galato-(4b ->8)-(-)-

epicatequina-3-0-galato]

### **Procianidinas triméricas**

procianidina C1 [ (-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina]

procianidina C2 [ (+)-catequina-(4a ->8)-(+)-catequina-(4a ->8)-(-)-

epicatequina-(-)-epicatequina- (4a ->8)-(+)-catequina-(4a ->8)-(-)-epicatequina]

procianidina T2 [ (-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina-(4b ->8)-(+)-catequina]

procianidina T3 [ (-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina-(4b ->6)-(+)-catequina]

procianidina T4 [ (-)-epicatequina-(4b ->6)-(-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina]

procianidina T5 [ (-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina-(4b ->6)-(-)-epicatequina]

procianidina T6 [ (-)-epicatequina-(4b ->6)-(-)-epicatequina-(4b ->8)-(+)-catequina]

### **Procianidinas triméricas esterificadas com ácido gálico**

procianidina C1-3-0-galato [ (-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina-  
(4b ->8)-(-)-epicatequina-3-0-galato]

procianidina T2-3-0-galato [ (-)-epicatequina-(4b ->8)-(-)-epicatequina-3-  
0-galato-(4b ->8)-(+)-catequina]

procianidina C1-3.3-digalato [ (-)-epicatequina-(4b →8)-(-)-epicatequina-3-O-galato-(4b →8)-(-)-epicatequina-3-O-galato]

## 2. Aspectos nutricionais e farmacológicos das proantocianidinas

Apesar deste artigo não ter a pretensão de realizar um profundo estudo dos aspectos farmacológicos e nutricionais potencialmente benéficos para a saúde humana por parte das proantocianidinas presentes nas uvas (como de outros produtos alimentares), torna-se essencial a sua referência, embora de uma forma resumida. Assim, recentemente as proantocianidinas têm suscitado um interesse cada vez maior em virtude de lhe serem atribuídas algumas propriedades nutricionais e farmacológicas, tais como:

é Acção vasoprotectora e antiagregante plaquetária (Bisset et al., 1991; Duarte, 1999).

é Acção antioxidante (Teissedre et al., 1995; Riedl et al., 1998; Miyamoto et al., 1998; Leighon et al., 1998; Duarte, 1999).

é Acção anti-hepatotóxico (Cheng et al., 1993; Melzer et al., 1991).

é Actividade anti-tumoral (Duarte, 1999; Bomser et al., 1993).

é Actividade anti-viral (Masquelier e Michaud, 1979; Takechi et al., 1985).

é Acção de captor de radicais livres de oxigénio (Salvayre et al., 1981; Masquelier, 1988; Uchida et al., 1987; Ariga e Hamano, 1990; Ricardo da Silva et al., 1991 c).

é Protecção em relação à aterosclerose (Michaud e Masquelier, 1973; Frankel et al., 1992; Teissedre et al., 1996).

Apesar destas propriedades atribuídas a estes compostos suscitarem muitas dúvidas no que diz respeito à biodisponibilidade das proantocianidinas, bem como à sua eficácia in vivo. Tal facto permite levantar a seguinte questão: Poderão os resultados animadores relativamente às propriedades já demonstradas por inúmeros trabalhos em situações in vitro ser transpostos para situações in vivo?.

### 3. Factores que influenciam os teores de proantocianidinas presentes nas uvas

São inúmeros os factores que condicionam os teores de compostos fenólicos presentes nas uvas, muito deles intimamente interrelacionados. Deste modo, não podem ser analisados isoladamente.

Das condicionantes mais importantes que afectam a evolução dos valores de fenóis presentes nas uvas ao longo da maturação destacam-se as condições climáticas (Bisson, 1980; Roggero et al., 1986; Venencie et al., 1997) e o factor casta (Bourzeix et al., 1983; Jordão, 1997; Golberg et al., 1998).

Torna-se por outro lado evidente que as próprias práticas culturais realizadas na vinha, antes e no decorrer da maturação das uvas, vão também condicionar os valores de fenóis presentes. Assim, alguns trabalhos referem as adubações (Lepadatu et al., 1972; Morris et al., 1983), a forma de condução da vinha (Carbonneau, 1991) e ainda a própria prática da desfolha (Ribéreau-Gayon, 1990) como factores determinantes.

Consequentemente, também os teores de proantocianidinas encontrados nas uvas variam em função de alguns factores. Assim, os teores globais destes compostos variam em função da casta (Ribéreau-Gayon, 1971; Dumarzet et al., 1973; Bourzeix et al., 1986; Romeyer et al., 1986; Lee e Jaworski, 1989; Dumon et al., 1991; Ricardo da Silva et al., 1991 b, 1992 a, b; Fernandez de Simon et al., 1992; Fuleki e Ricardo da Silva, 1997; De Freitas, 1995), com as condições culturais (Souquet et al., 1996) e ainda das condições edafoclimáticas (Goldberg et al., 1998).

Recentemente, Sun et al. (1998 a), ao estudarem em várias castas portuguesas (*Vitis vinifera* L.), entre as quais o Castelão Francês, o Vital e o Arinto, o conteúdo em proantocianidinas presentes nas grainhas, películas e polpa, de acordo com o seu grau de polimerização, verificaram que os valores obtidos não sofreram diferenças significativas entre os dois anos considerados, mas sim diferenças dignas de registo entre as várias castas estudadas.

Por outro lado, De Freitas (1995), refere ainda neste contexto que as variações das condições climáticas entre os anos poderão ser um dos principais factores responsáveis pela modificação do teor em taninos totais presentes nas uvas à maturação.

#### 4. Distribuição quantitativa e qualitativa das proantocianidinas nas uvas

Actualmente, através de inúmeros trabalhos publicados, encontra-se estabelecido que as proantocianidinas se encontram essencialmente nas partes sólidas do cacho de uva. Por ordem decrescente de concentração: nas grainhas, nos engaços e nas películas (Romeyer et al., 1986; Bourzeix et al., 1986; Ricardo da Silva et al., 1991 a; 1992 a, b; Hmamouchi et al., 1994; Teissedre et al., 1996; Sun et al., 1998 a).

Estudos recentes realizados por Sun et al. (1998 a) em castas portuguesas (Fernão Pires, Periquita, Vital, Espadeiro e Azal tinto) revelaram que as proantocianidinas se encontram essencialmente nas grainhas, encontrando-se aí cerca de 77,2% do total de formas monoméricas (catequina), 80,8% do total das formas oligoméricas e 60,3% do total de polímeros.

Pela observação do quadro II, constata-se que os flavanóis se encontram fundamentalmente nas grainhas e sob a forma polimerizada.

**Quadro II** - Repartição das proantocianidinas e catequinas em função do grau de polimerização nas grainhas e nas películas, à maturação.

| Castas              | Grainhas<br>(mg/g de grainha) |            |           | Películas<br>(mg/Kg de película) |            |           |
|---------------------|-------------------------------|------------|-----------|----------------------------------|------------|-----------|
|                     | catequinas                    | oligómeros | polímeros | catequinas                       | Oligómeros | polímeros |
| <b>Fernão Pires</b> | 4,2                           | 22,5       | 67,4      | 150,7                            | 1827,0     | 7680,1    |
| <b>Periquita</b>    | 3,3                           | 23,7       | 73,5      | 155,6                            | 1997,7     | 15926,9   |
| <b>Vital</b>        | 1,1                           | 21,3       | 54,7      | 20,4                             | 283,5      | 1932,1    |
| <b>Espadeiro</b>    | 9,0                           | 37,7       | 73,0      | 133,3                            | 1414,3     | 10784,4   |
| <b>Azal tinto</b>   | 2,6                           | 42,7       | 75,2      | 358,8                            | 1209,0     | 20974,0   |

Adaptado de Sun et al. (1998 a)

Por outro lado, Bourzeix et al. (1986), ao analisarem 7 castas de origem francesa, verificaram, que relativamente às procianidinas oligoméricas, estas encontravam-se predominantemente nas grainhas (38%), seguindo-se os engaços (33%) e por último as películas (28%). No caso das formas monoméricas ((+)-catequina e (-)-epicatequina), constatou-se a mesma distribuição, sendo no entanto a riqueza das grainhas nestes compostos ainda mais notória (56% nas grainhas, 27% nos engaços e 17% nas películas).

Posteriormente, estudos realizados por Ricardo da Silva et al. (1991 a; 1992 a, b), ao analisarem várias castas (Carignan, Mourvèdre, Periquita e Alicante-Bouschet), observaram uma distribuição semelhante ao encontrado por Bourzeix et al. (1986) para as formas monoméricas, isto é, as películas contribuíram com 21%, os engaços com 24% e as grainhas com 54% do total de procianidinas presentes no cacho de uva.

Apesar dos teores em proantocianidinas dependerem de inúmeros factores, aliás já expostos anteriormente, a sua distribuição relativa nas várias partes do cacho de uva mantém-se semelhante (Ricardo da Silva 1995). Assim, a generalidade dos trabalhos apresentados têm revelado a procianidina B2 como sendo a forma oligomérica mais abundante nas grainhas (Bourzeix et al., 1986; Dumon et al., 1991; Ricardo da Silva et al., 1991 a, b; 1992 a, b; Ricardo da Silva, 1995; De Freitas, 1995; De Freitas et al., 1998; Fuleki e Ricardo da Silva, 1997; Tyihák et al., 1998).

Porém, no caso das películas e engaços, é a procianidina B1, a forma oligomérica doseada geralmente em maiores quantidades (Bourzeix et al., 1986; Dumon et al., 1991; Ricardo da Silva, 1995; De Freitas, 1995; Jordão et al., 1998 a, b). Este facto pode também ser constatado pela observação atenta do quadro III.

No entanto, Tyihák et al. (1998), ao terem estudado os teores em procianidinas de algumas castas húngaras, constataram que a procianidina oligomérica mais abundante nos engaços foi a B3, enquanto que nas películas foi a B2. Por outro lado, Hmamouchi et al. (1994) referem o dímero B2 como a forma mais abundante nos engaços.

No caso das procianidinas esterificadas, com o ácido gálico, estas são referenciadas por Ricardo da Silva et al. (1991 b; 1992 a, b) e Jordão (1997), como existindo em baixas concentrações nas generalidades das castas estudadas relativamente às restantes formas presentes.



De salientar que as procianidinas triméricas encontram-se também em quantidades importantes, nomeadamente o trímero T2, que é particularmente abundante nos engaços e nas películas (Ricardo da Silva et al., 1991 a; Jordão 1998, a, b).

**Quadro III** - Teores de algumas procianidinas oligoméricas doseadas nas grainhas, engaços e películas de duas importantes castas tintas Portuguesas (*Vitis vinifera* L.), à maturação.

| Flavanóis      | Grainhas <sup>I</sup><br>(mg/g de grainha) |                  | Engaços <sup>II</sup><br>(mg/g de engaço) |                  | Películas <sup>I</sup><br>(mg/g de película) |                  |
|----------------|--|------------------|---|------------------|--|------------------|
|                | Touriga Francesa                           | Castelão Francês | Touriga Francesa                          | Castelão Francês | Touriga Francesa                             | Castelão Francês |
| B1             | 0,54                                       | 0,08             | 5,84                                      | 3,45             | 0,02   | 0,08             |
| B2             | 1,35                                       | 2,02             | 1,20                                      | 0,40             | n.d.   | n.d.             |
| B3             | 0,33                                       | 0,521            | 1,16                                      | 0,17             | n.d.   | n.d.             |
| B4             | 0,60                                       | 2,64             | 0,19                                      | 1,03             | 0,02   | n.d.             |
| C1             | 0,71                                       | 0,45             | 0,48                                      | 0,63             | n.d.   | n.d.             |
| T2             | 0,50                                       | 0,93             | 2,32                                      | 1,50             | 0,06   | 0,01             |
| B1-3-O-galato  | 0,81                                       | 0,17             | 0,09                                      | 0,20             | n.d.   | n.d.             |
| B2-3-O-galato  | 0,26                                       | 0,25             | 0,38                                      | 0,47             | n.d.   | n.d.             |
| B2-3'-O-galato | 0,04                                       | 0,03             | 0,94                                      | 0,20             | n.d.   | n.d.             |

Extraído de: Jordão *et al.* (1998 a, b)<sup>I</sup>; Jordão (1999)<sup>II</sup>. n.d. - não detectado

Recentemente Glories et al. (1996), estudaram o teor da procianidina A2 (composto pertencente a uma segunda classe de dímeros) presente em algumas castas *Vitis vinifera* L. (Merlot, Cabernet Sauvignon e Cabernet Franc), tendo verificado que foi nas grainhas que os teores destes compostos foram mais elevados em comparação com os valores encontrados nas películas.

## 5. Evolução das proantocianidinas durante a maturação das uvas

Apesar da enorme importância dos taninos presentes nas uvas, o estudo da forma como estes constituintes fenólicos evoluem ao longo da maturação nas diversas partes do cacho de uva não tem sido objecto de muitos estudos sendo em alguns dos casos inconclusivos e por vezes contraditórios.

Podemos considerar que as primeiras investigações sobre a forma como os taninos evoluem ao longo da maturação foram apresentadas por Dumazert et al. (1973). Estes autores referem que ao longo da maturação o conteúdo em taninos sofre um forte decréscimo logo nas primeiras fases da maturação do bago sendo no entanto este decréscimo atenuado à medida que o final da maturação se aproxima. Esta constatação, apesar de não referenciar as proantocianidinas em termos individuais, vem em grande

medida fazer uma síntese geral do comportamento destes compostos durante a maturação e que foi observado em estudos posteriores.

Czochanska et al. (1979), ao analisarem as castas (*Vitis vinifera* L.) Beaujolais e Siebel, revelaram o facto da procianidina B2, ser a forma oligomérica presente em maior quantidade durante o período da maturação nos bagos de uva. Por outro lado, esta procianidina oligomérica, em conjunto com a B1, apresentou um decréscimo dos seus valores durante toda a maturação tendo no entanto evidenciado um ligeiro aumento nas últimas semanas que antecederam o final da maturação.

Trata-se, no entanto, de uma evolução contrária ao observado por estes autores para as formas monoméricas ((+)-catequina e (-)-epicatequina), nas quais se constatou um aumento a quando do período do pintor, seguindo-se ligeiras oscilações até ao final da maturação.

Lee e Jaworski (1989), ao estudarem durante dois anos consecutivos as castas Duchess, Niagara, Pinot blanc, Ravat 51 e Seyval, referem que a concentração em 3-flavanóis, procianidinas oligoméricas e seus galatos sofreram um aumento dos seus valores até à fase do pintor, tendo-se seguido um decréscimo contínuo até ao final da maturação.

Evolução semelhante é referenciada por Fernandez de Simón et al. (1992). Estes autores constataram que as formas monoméricas, (+)-catequina, (-)-epicatequina e (-)-epicatequina-galato, presentes no bago de uva, apresentaram um aumento dos seus valores durante o período que antecedeu a fase do pintor, tendo-se seguido um decréscimo, que foi, no entanto, mais prenunciado à medida que o final da maturação se aproximava.

Por outro lado, Romeyer et al. (1986) estudaram em 4 castas *Vitis vinifera* L., duas brancas (Uni blanc e Maccabeo) e duas tintas (Grenache e Carignam) a forma como evoluíram nas grainhas as unidades monoméricas e algumas procianidinas oligoméricas (B1, B2, B3 e B4). Neste estudo, estes autores observaram que os valores mais elevados de procianidinas diméricas foram encontrados no início da formação dos bagos, tendo posteriormente observado um decréscimo generalizado ao longo de toda a maturação.

Em termos da estrutura molecular, os taninos presentes nas grainhas, cujo grau de polimerização é pouco elevado na fase do pintor, vão apresentar ao longo da maturação um aumento do seu grau de polimerização (Ribéreau-Gayon et al., 1998), havendo um decréscimo de cerca de 90% no teor em dímeros e trímeros (De Freitas, 1995).

Por outro lado, os taninos presentes nas películas evidenciam uma estrutura mais complexa, cujo grau de polimerização varia de forma pouco significativa durante a maturação. No caso dos dímeros e trímeros presentes a quando do final da maturação, os seus teores são baixos, sendo pouco significativo o seu decréscimo ao longo da maturação.

De Freitas (1995) analisou durante dois anos consecutivos a forma como evoluíram ao longo da maturação os teores em procianidinas diméricas (B1, B2, B3, B4 e B5) e do trímero C1 presentes nas grainhas e nas películas nas castas brancas (*Vitis vinifera* L.) Sémillon e Ugni blanc. Este autor constatou que durante o período de maturação as proantocianidinas diméricas evidenciaram um contínuo decréscimo, tendo sido mais acentuado no caso das formas diméricas, quando comparadas com o trímero C1. Segundo Amrani Joutei et al. (1994), esta evolução poderá traduzir uma utilização destes compostos na biossíntese de outros fenóis, nomeadamente de outros taninos mais ou menos condensados que se encontrem associados a moléculas, como seja o caso de polissacáridos integrados nas paredes celulares.

Este autor (De Freitas, 1997) observou também que os extractos de grainhas evidenciaram sempre uma maior riqueza em proantocianidinas diméricas e do trímero C1 em relação às películas bem como uma evolução totalmente oposta por parte da procianidina B2 presente nos extractos de grainhas que apresentou um aumento significativo durante todo o período de maturação analisado.

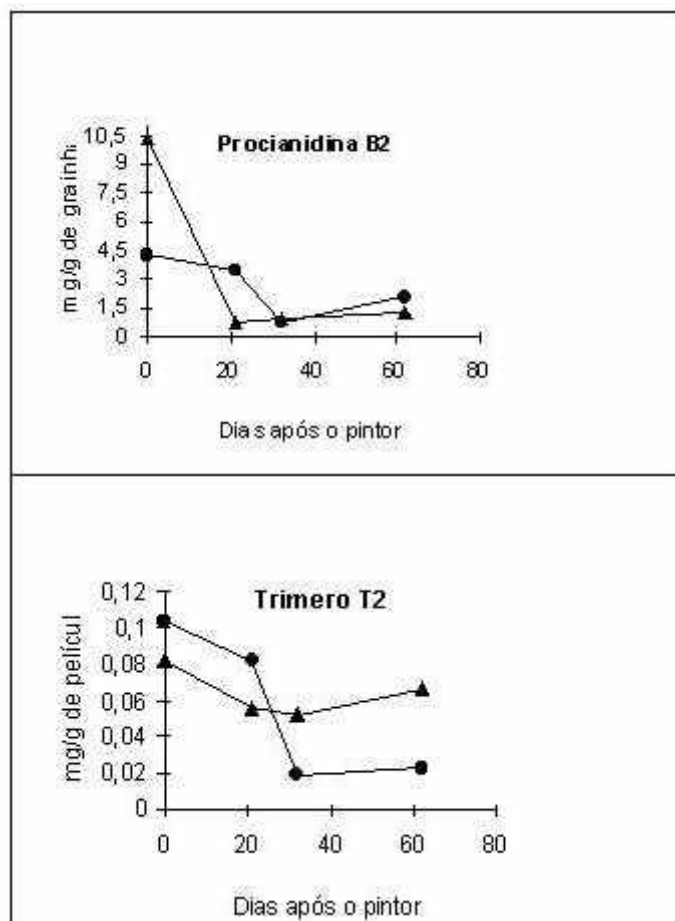
O mesmo autor considerou ainda a evolução destes compostos em castas tintas (Merlot e Cabernet-Sauvignon) tendo verificado um decréscimo dos valores de proantocianidinas do tipo B e do trímero C1 presentes no bago durante a maturação.

Em estudos recentes Jordão et al. (1998 b), ao analisarem a forma como as proantocianidinas monoméricas e algumas formas diméricas presentes nas grainhas e películas de uvas pertencentes às castas tintas (*Vitis vinifera* L.) Touriga Francesa e Castelão Francês evoluíram ao longo da maturação, verificaram uma vez mais a existência de elevados valores no início do período da maturação, ao que se seguiu um generalizado e contínuo decréscimo dos valores das várias proantocianidinas doseadas, seguido por um ligeiro aumento nas últimas semanas de maturação (figura 1).

De salientar, porém, que no caso das formas monoméricas, Jordão et al. (1998 b) referem a ocorrência de um aumento dos valores de (+)-catequina e de (-)-epicatequina presentes nas grainhas mesmo depois do período do pintor se iniciar (até 20 dias após o início desta fase), contrariamente ao relatado

por Fernández de Simon et al. (1992) e Romeyer et al. (1986), que verificaram um aumento destes compostos só até ao início do pintor.

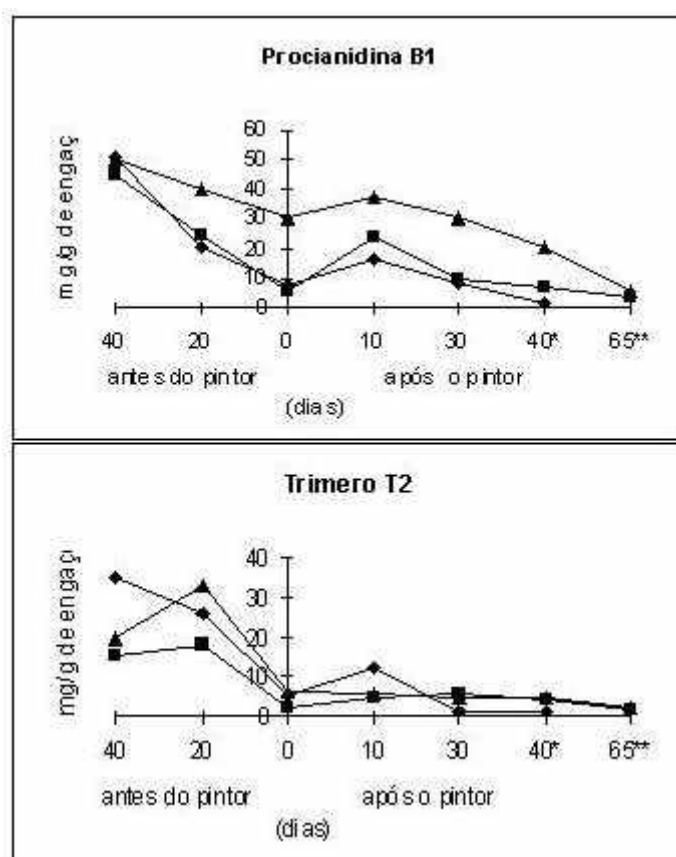
Este facto permite constatar que o estudo da forma como estes compostos presentes nas uvas evoluem durante a maturação apresenta ainda algumas contradições assim como um conhecimento algo disperso. Tal constatação é ainda mais evidente quando nos debruçamos sobre a segunda fonte mais importante de taninos do cacho de uva, o engaço. Assim, de acordo com Ribéreau-Gayon et al. (1998), a concentração de taninos presente nos engaços evidencia um valor máximo a quando da fase do pintor, variando de forma pouco significativa ao logo da maturação.



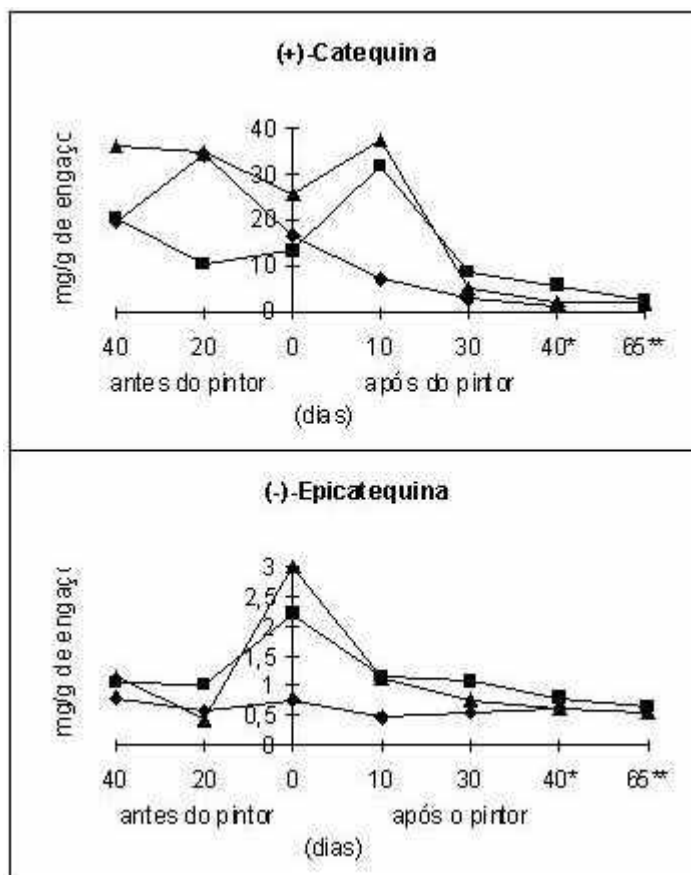
**Figura 1** - Evolução dos teores das procianidina oligomérica B2 e do trímero T2 presentes nas grainhas e nas películas, respectivamente em duas castas tintas portuguesas, ao longo da maturação (-●- - Castelão Francês; -▲- - Touriga Francesa). Extraído de Jordão et al. (1998 b).

Porém, só estudos efectuados recentemente por Jordão (1999), utilizando três importantes castas *Vitis vinifera* L. Portuguesas (Castelão Francês, Touriga Francesa e Viosinho), permitiram ter uma noção mais clara da forma como as proantocianidinas evoluem ao longo da maturação nesta parte do cacho de uva.

Assim, ao acompanhar a evolução destes compostos desde 60 dias antes do pintor até à maturação tecnológica, este autor constatou que a generalidade dos teores de proantocianidinas oligoméricas e as formas monoméricas ((+)-catequina e (-)-epicatequina) evidenciaram elevados teores no início da maturação seguindo-se um decréscimo dos valores até à fase do pintor, onde se observou um 'pico' que, em alguns casos, se prolongou até 10 dias após o início do pintor e, finalmente, um generalizado decréscimo até ao final da maturação (figura 2 e 3).



**Figura 2** - Evolução dos teores das procianidinas oligomérica B1 e do trímero presentes nos engaços ao longo da maturação de três castas portuguesas (-n - Castelão Francês; -s - Touriga Francesa; -u - Viosinho). Extraído de Jordão (1999).



**Figura 3** - Evolução dos teores das formas monoméricas ((+)-catequina e (-)-epicatequina) presentes nos engaços ao longo da maturação de três castas portuguesas (-n - Castelão Francês; -s - Touriga Francesa; -u - Viosinho). Extraído de Jordão (1999).

## 6. Considerações finais

O estudo das proantocianidinas presentes nas uvas e no vinho tem nas últimas décadas apresentado progressos assinaláveis, quer ao nível da separação das várias fracções, assim como no âmbito da identificação e quantificação através do recurso e desenvolvimento de várias técnicas cromatográficas. No entanto, o estudo destes compostos ainda se encontra muito restrito à separação de oligómeros de baixo peso molecular.

Um ponto de grande importância, prende-se com a necessidade de se compreenderem melhor os mecanismos relacionados com a biossíntese destes compostos, nomeadamente durante a maturação das uvas. Trata-se pois de uma questão fulcral na compreensão da dinâmica destes compostos ao longo

da maturação, podendo conduzir ao estabelecimento de um 'padrão' sobre a forma como estes compostos evoluem ao longo da maturação.

## 7. Referencias bibliográficas

AMRANI-JOUTEI, K.; GLORIES, Y.; MERCIER, M. (1994) - Localization des tanins dans la pellicule de baie de raisin. *Vitis*, **33**: 133-138.

ariga, t. e hamano, m. (1990) - Radical scavenging action and its mode in procyanidins B1 and B3 from azuki beans to peroxy radicals. *Agric. Biol. Chem.*, **54**: 2499-2504.

Barquette, b. e trione, d. (1998) - Les tanins. Actas do 4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo. Vol II : 255-261.

BISSET, N. G.; HOUGHTON, P. J.; HYLANDS, P. J. (1991) - Some current trends in medicinal plant research. In: *The Medical Plant Industry* (Ed. Wigsekera, R.O.B.).

Bisson, j. (1980) - Application de l'étude des matières colorantes du raisin noir à la selection variétale. Thèse Docteur en Oenologie-Ampélogie. Université de Bordeaux II.

BOMSER, J. (1993) - In virus anticancer activity of fruit extracts from *Vaccinium* species. *Planta Medica*, **62**: 212-216 (cit. por Duarte, 1999).

BOURSIQUOT, J. M. (1987), Thèse, ENSA, Montpellier (cit. por Souquet, et al. 1996).

BOURZEIX, M.; HEREDIA, N.; KOVAC, V. (1983) - Richesse de différents cépages en composés phénoliques totaux et en anthocyanes. *Progrès Agricole et Viticole*, **17**: 421-428.

BOURZEIX, M.; WEYLAND, D.; HEREDIA, N. (1986) - Étude des catéchines et des procyanidols de la grape de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne. *Bull. de l'O.I.V.*, **669-670**: 1175-1254.

CARBONNEAU, A. (1991) - Conduite du vignoble et qualité du vin: des faux débats sur la densité de plantation à la "lyriculture". *Riv. Viti. Enol.*, **4**: 329-333.

CHENG, J. T. et al., (1993) - Antihypertensive principles from the leaves of *Melastoma candidum*. *Planta Medica*. **59**: 405-407 (cit. por Duarte, 1999).

CHEYNIER, V.; RIGAUD, J.; RICARDO-DA-SILVA (1992) - Structure of procyanidin oligomers isolated from grape seeds in relation to some of their chemical properties. In: Plant polyphenols. (Ed. R. W. Hemingway and P.E. Laks), Plenum Press, New York, 281-294.

CZOCHANSKA, Z.; FOO, L. Y.; PORTER, L. J. (1979) - Compositional changes in lower molecular weight flavans during grape maturation. *Phytochemistry*, **18**: 1819-1822.

DALLAS, C.; RICARDO-DA-SILVA, J. M.; LAUREANO, O. (1996 a) - Interations of oligomeric procyanidins in model wine solutions containing malvidin-3-glucoside and acetaldehyde. *J. Agric. Food Chem.*, **70**: 493-500.

DALLAS, C.; RICARDO-DA-SILVA, J. M.; LAUREANO, O. (1996 b) - Products formed in model wine solutions involving anthocyanins, procyanidin B2 and acetaldehyde. *J. Agric. Food Chem.*, **44**: 2402-2407.

DE FREITAS, V. A. P. (1995) - Recherches sur les tanins condensés: application à l'étude des structures et propriétés des procyanidines du raisin et du vin. Thèse. Université de Bourdeaux II, France.

DE FREITAS, V. A. P.; pereira, e. l.; godinho, s.m.a.c.; ruão, p. (1998) - Study of polyphenol composition of Port wine enriched with procyanidins from grape seeds. *Actas do XXIII Congresso do O.I.V., Lisboa*, **vol. II**: 510-514.

DUARTE, N. M. (1999) - Contribuição para o estudo do pó de cortiça e da cortiça: Extracção de proantocianidinas. Tese de Mestrado em Química Farmacêutica, Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa.

DUMAZERT, G.; MARGULIS, H.; MONTREAU, F. R. (1973) - Evolution des composés phénoliques au cours de la maturation d'un *Vitis vinifera* blanc: le Mauzac. *Ann. Technol. Agric.*, **22**: 137.

DUMON, M. C.; MICHAUD, J.; MASQUELIER, J. (1991) - Dosages des procyanidols des pépins de raisin de cépages rouges et blancs du Bordelais. *Bull. de l'O.I.V.* **725-726**: 533-542.

FERNANDEZ-DE-SIMON, B.; HERNANDEZ, T.; ESTRELLA, I.; GOMEZ-CORDOVÉS, C. (1992) - Variation in phenol content in grapes during ripening: low-molecular-weight phenols. *Z. Lebensm. Unters Forsch.*, **194**: 351.



FRANKEL, E. N.; GERMAN, J. B.; DAVIS, P. A. (1992) - Headspace gas chromatography to determine human low density lipoprotein oxidation. *Lipids*, **27**: 1047-1051.

FULEKI, T. e RICARDO-DA-SILVA, J.M. (1997) - Catechin and procyanidin composition of seeds from grape cultivars grown in Ontario. *J. Agric. Food Chem.*, **45**: 1156-1160.

GLORIES, Y.; SAINT-CRIQ, N.; VIVAS, N.; AUGUSTIN, M. (1996) - Identification et dosage de la procyanidine A<sub>2</sub> dans les raisins et les vins de *Vitis Vinifera* L. Cabernet Franc., Cabernet Sauvignon et Merlot. 18<sup>th</sup> International Conference of Polyphenols Group. Bordeaux, vol. 1: 153.

goldberg, d. m.; karumanchi, a.; tsang, e; soleas, g. j. (1998) - Catechin and epicatechin concentrations of red wines: regional and cultivar-related differences. *Am. J. Enol. Vitic.*, **49**: 23-33.

HASLAM, E. (1974) - polyphenols-proteins interactions. *J. Biochem.*, **139**: 285.

HASLAM, E. (1980) - In vino veritas: Oligomeric procyanidins and the aging of red wines. *Phytochemistry*, **19**: 2577-2582.

HMAMOUCHE, M., ESSAFI, N.; BOUBEKRI, C.; BOURZEIX, M.; ESSASSI, E. M. (1994) - Qualitative and quantitative analysis for cluster proanthocyanidins of four grape varieties issuing from Morocco. *Bull. O.I.V.*, **67**: 901.

Jordão, a. m. (1997) - Evolução das antocianinas e procianidinas ao longo da maturação de uvas tintas das castas periquita e touriga francesa (*Vitis vinifera* L.): Incidência da prática da rega. Relatório de Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agro-Industrial, ISA-UTL.

JORDÃO, A. M.; RICARDO-DA-SILVA; J.M.; LAUREANO, O. (1998 a) - Influência da rega na composição fenólica das uvas tintas da casta touriga francesa (*Vitis vinifera* L.). *Ciencia y Tecnologia Alimentaria*, Vol. 2, **2**: 60-73.

JORDÃO, A. M.; RICARDO DA SILVA, J. M.; LAUREANO O. (1998 b) - Evolução das antocianidinas e proantocianidinas ao longo da maturação das uvas tintas das castas touriga francesa e castelão francês. *Actas do 4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, vol. II, pp: 167-174.

JORDÃO, A.M. (1999) - Caracterização das proantocianidinas dos engaços em *Vitis vinifera* L. Evolução ao longo da maturação das castas Touriga Francesa, Castelão Francês e Viosinho. Tese de Mestrado para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Universidade Técnica de Lisboa.

Laureano, O. (1988) - A matéria corante dos vinhos tintos. Relações com a cor e a origem dos vinhos. Dissertação apresentada para efeitos de acesso à categoria de Investigador Auxiliar. ISA, Lisboa.

Lee, C. y. e jaworski, A. (1989) - Major phenolic compounds in ripening white grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **1**: 43-46.

LEIGHTON, F.; URQUIAGA, I.; DIEZ, M. S. (1998) - Propriétés antioxydantes du vin et de ses composants. *Bull. de O.I.V.*, **807-808**: 463-490.

Lepadatu, v.; alexu, a.; mudjaba, f. (1972) - Les anthocyanes. Variation de leur teneur selon le cépage et l'écosystème. *Bull. de O.I.V.*, **497-498**: 650-666.

Masquelier, j. (1988) - Physiological effects of wine. Its share in alcoholism. *Bull. O.I.V.*, **61**: 554-578.

Masquelier, j.; MICHAUD, J. (1979) - Action bactéricide et antivirale du vin. C.R. 104e Congrès National des Sociétés Savantes, Bourdeaux Sciences, Fasc. II: 447-457.

MELZER, R.; FRICKE, U.; HOLZL, J. (1991) - Vasoactive properties of procyanidins from *Hypericum perforatum* L. in isolated porcine coronary arteries. *Arzneimittelforschung*. **41**: 481-483 (cit. Duarte, 1999).

MICHAUD, J.; LACAZE, P.; MASQUELIER, J. (1971) - Fractionnement des oligomeres flavanoliques du raisin. *Bull. Soc. Pham., Bordeaux*, **110**: 111-116.

MICHAUD, J.; Masquelier, j. (1973) - Quelques aspects nouveaux de la connaissance des tannins catéchiqes, leurs relations avec la vitamine C2 (P). *Prod. Prob. Pharm.*, **28**: 499-520.

Miyamoto, k.; murayama, t.; hatano, t.; yoshida, t.; okuda, t. (1998) - Host-mediated anticancer activities of tannins. Third Tannin Conference, Bend, Oregon, USA: 137-138.

MORRIS, J. R.; CAWTHON, D. L.; SIMS, C. A. (1983) - Effects of excessive potassium levels on pH, acidity and color of fresh and stored grape juice. *Am. J. Enol. Vitic.*, **34**: 35-39.

MOUTOUNET, M.; RIGAUD, J.; SOUQUET, J. M.; CHEYNIER, V. (1996) - Caractérisation structurale des tanins de la baie de raisin. Quelques exemples de l'incidence du cépage, du terroir et du mode de conduite de la vigne. Bull. de O.I.V., **738-784**: 433-443.

PRIEUR, C.; RIGAUD, J.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. (1994) - Oligomeric and Polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry*, **36**: 781-784.

RIBÉREAU-GAYON, F. (1990) - Observation sur les composés phénoliques dans les vins rouges du Bordelais en 1987. *Revue Française d'Œnologie*, **123**: 25-33.

RIBÉREAU-GAYON, P. (1971) - Evolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin. *Conn. Vigne Vin*, **5**: 247-261.

RIBÉREAU-GAYON, P.; Glories, y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. (1998) - *Traité d'oenologie. Chimie du vin stabilisation et traitements*, Dunod (Ed.), Tomo II.

RICARDO-DA-SILVA, J. M. (1995) - Estrutura e composição das procianidinas da uva e do vinho. Efeitos potenciais na saúde. *Actas do 3º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*: 343-356.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; Bourzeix, m.; cheyner, v.; moutounet, m. (1991 a) - Procyanidin composition of Chardonnay, Mauzac and Grenache blanc grapes. *Vitis*, **30**: 245-252.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; CHEYNIER, V.; SOUQUET, J. M.; MOUTOUNET, M. (1991 b) - Interaction of grape seed procyanidins with various proteins in relation to wine fining. *J. Agric. Food Chem.*, **57**: 111-125.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; DARMON, N.; FERNANDEZ, Y.; MITJAVILA, S. (1991 c) - Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds. *J. Agric. Food Chem.*, **39**: 1549-1552.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; BELCHIOR, A. P.; SPRANGER, M. I.; BOURZEIX, M. (1992 a) - Oligomeric procyanidins of three grapevine varieties and wines from Portugal. *Sciences des Aliments*, **12**: 223-237.

RICARDO-DA-SILVA, J. M.; ROSEC, J. PH.; BOURZEIX, M.; MOURGUES, J.; MOUTOUNET, M. (1992 b) - dimer and trimer procyanidins in Carignan and Mourvèdre. *Vitis*, **31**: 55-63.

Riedl, k. m.; hagerman, a. e.; jones, g. a.; sovik, k. n.; richard, n. t.; riechel, t. l.; hartzfeld, p. w. (1998) - Tannins as biological antioxidants. Third Tannin Conference, Bend, Oregon, USA,: 169-170.

ROGGERO, J. P.; COEN, S.; RAGONNET, B. (1986) - High performance liquid chromatography survey on changes in pigment content in ripening grapes of Syrah. An approach to anthocyanin metabolism. *Am. J. Enol. Vitic.*, **37**: 77-83.

ROMEYER, F. M.; MACHEIX, J. J.; SAPIST, J. C. (1986) - Changes and importance of oligomeric procyanidins during maturation of grape seeds. *Phytochemistry*, **25**: 219-221.

SALVAYRE, R.; BRAQUET, P.; PERRUCHOT, P.; DOUSTE-BLAZY, L. (1981) - Comparasion of the scavenger effect of bilberry anthocyanides with various flavanoides. In: *Flavanoides and Bioflavanoides* (ed: FARKAS, L.; GABOR, M.; KALLY, F.; WAGNER, H.): 437-442.

souquet, r. m.; chenier, v.; manchado, p.s.; moutounet, m. (1996) - Les composés phénoliques du raisin. *J. Int. Sc. Vigne et Vin, Hors Série, Martillac, France*: 99-107.

SUN, B. S.; SPRANGER, M. I.; RICARDO-DA-SILVA, J. M. (1996) - Extraction of grape seed procyanidins using different organic solvents. *Polyphenols Communications 96, Bordeaux, France*.

sun, b. s.; RICARDO-da-SILVA, J. M.; spranger, m. i. (1998) - Proanthocyanidin content of several grape vine varieties from Portugal. *Actas do XXIII Congresso do O.I.V., Lisboa*, **Vol. II**: 651-655.

TAKECKI, M., TANAKA, T.; TAKEHARA, M.; NONAKA, G. I.; NISHIOKA, I. (1985) - Structure and antileherpetic activity among the tannins. *Phytochemistry*, **24**: 2245-2250.

teissedre, p. l.; waterhouse, a. l.; frankel, e. n. (1995) - Principal phytochemicals in French Syrah and Grenache Rhône wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low density lipoproteins. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **12**: 1-8.

teissedre, p. l.; waterhouse, a. l.; walzem, r.l.; german, j. b.; frankel, e. n.; ebeler, s. e.; clifford, a. j. (1996) - Composés phénoliques du raisin et du vin et santé. *Bull. de O.I.V.*, **781-782**: 252-277.

tyihák, e.; kerényi, z.; király, z.s.; kállay, m. (1998) - Measurement of procyanidins and resveratrol in hungarian wines by OPLC and HPLC. Third Tannin Conference, Bend, Oregon, USA, :401-403.

Uchida, s.; edamatsu, r.; hiramatsu, m.; mori, a.; nonaka, g. y.; nishioka, i.; niwa, m.; ozaki, m. (1987) - Condensed tannins scavenge active oxygen free radicals. *Med. Sci. Res.*, **15**: 831-832. (cit. Ricardo-da-Silva, 1995).

venencie, c.; uveira, n.; guiet, s. (1997) - Maturité polyphénolique du raisin mise en place d'une méthode d'analyse de routine. *Revue Française d'Oenologie*, **167**: 36-41.