

COMPOSTOS FENÓLICOS DO VINHO: ESTRUTURA E AÇÃO ANTIOXIDANTE

MARIA EUGÊNIA DE OLIVEIRA MAMEDE *
GLÁUCIA MARIA PASTORE **

Este trabalho de revisão teve por objetivo investigar as propriedades biológicas dos compostos fenólicos presentes em vinhos tinto e branco. Foram abordadas a composição, a atividade antioxidante e a estrutura química dos compostos fenólicos (flavonóides e ácidos fenólicos). Concluiu-se que a capacidade antioxidante dos compostos fenólicos está diretamente ligada à sua estrutura química, a qual pode estabilizar radicais livres. A ingestão diária e moderada de vinho pode promover a saúde e prevenir o risco de incidência de doenças do coração e certos tipos de câncer. No entanto, não deve ser considerada como tratamento para pessoas que já desenvolveram essas enfermidades.

PALAVRAS-CHAVE: VINHO; ATIVIDADE ANTIOXIDANTE; FENÓIS.

1 INTRODUÇÃO

Já foi detectada a ocorrência de mais de 8000 compostos fenólicos em plantas (DREOSTI, 2000). Esse grande e complexo grupo faz parte dos constituintes de ampla variedade de vegetais, frutas e produtos industrializados como chocolates, chá e vinho (ARTS, HOLLMAN e KROMHOUT, 1999; KOVA BOURZEIX et al., 1995; LU e FOO, 1997; LU e FOO, 1999; SANBONGI, OSAKABE e NATSUME,

* Professora Dra. em Ciência de Alimentos, Departamento de Análises Bromatológicas, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA (e-mail: mmamede@ufba.com.br).

** Professora Dra. em Ciência de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

1998; WATERHOUSE, SHIRLEY e WALZEM, 1996; WISEMAN, BALENTINE e FREI, 1997).

As frutas e os vegetais, além da sua composição nutritiva, apresentam moléculas como as vitaminas C e E, α -tocoferol, β -caroteno e compostos fenólicos, que protegem o organismo de várias doenças. Essas moléculas que fazem parte dos constituintes da dieta são poderosos antioxidantes naturais (GAULEJAC, GLORIES e VIVAS, 1999a). A ação antioxidante dos compostos fenólicos está relacionada com sua estrutura química (RICE-EVANS et al., 1995).

Os compostos fenólicos são constituintes das uvas e por isso estão presentes tanto no vinho tinto quanto no branco (JANG et al., 1997; KANNER et al., 1994; WENZEL, DITTRICH e HEIMFARTH, 1987). Tem ocorrido muita discussão sobre o consumo moderado de vinho e a inibição da incidência de doenças cardiovasculares. A França apresenta baixo índice de mortalidade por doenças do coração e dieta rica em gordura de origem animal. No início, os estudos procuravam investigar quais alimentos faziam parte da dieta dos franceses. RICHARD (1987), um dos pioneiros nesses estudos, constatou que os franceses consumiam grande quantidade de vinho. Nessa fase já era conhecido que o vinho trazia em sua composição quantidade elevada de compostos fenólicos (WENZEL; DITTRICH e HEIMFARTH, 1987). Mais tarde, a Organização Mundial de Saúde confirmou (pelo projeto MONICA) que o nível de mortalidade provocado pelas doenças do coração era muito menor na França do que em outros países em que o consumo de vinho era mais baixo. Os franceses consomem 7,6 vezes mais vinho do que a população norte americana e 3 a 13 vezes mais do que o resto da população européia (CRIQUI e RINGEL, 1994). O fato é que a população da França apresenta alto nível de colesterol e hipertensão em decorrência da dieta rica em gordura saturada e pobre em vegetais e frutas. A mortalidade na França em decorrência da doença arterial coronária (DAC) é baixa, quando comparada com países com alto índice dessa doença que seguem dieta mais saudável. O termo “paradoxo francês” surgiu dessas discussões. RENAUD e LORGERIL (1992) afirmaram que a ingestão de 3 a 5 doses de vinho ao dia reduziu para 49%, o índice de mortalidade por doenças do coração na França. A ingestão moderada de vinho também é capaz de inibir a incidência de certos tipos de câncer e doenças inflamatórias (BROWNSON et al., 2002; LUCERI et al., 2002; RIFICI, SCHNEIDER e KHACHADURIAN, 2002).

Os compostos fenólicos desempenham função importante na qualidade do vinho, contribuindo para seu sabor e aroma (MAMEDE, CARDELLO e PASTORE, 2005). A quantidade desses compostos varia de acordo com alguns fatores, como: clima, natureza do solo, variedade da uva, maturidade da uva, maceração da uva, temperatura de fermentação, pH, dióxido de enxofre e etanol (KOVA et al., 1995; PENNA, DAUDT e HENRIQUES, 2001; TEISSEDRE, WATERHOUSE e FRANKEL, 1995).

Este trabalho teve por objetivo investigar as propriedades biológicas desempenhadas pela ação antioxidante dos compostos fenólicos presentes em vinhos tinto e branco.

2 COMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM VINHOS TINTO E BRANCO

A quantidade de compostos fenólicos no vinho tinto é maior (1000-4000 mg/L) do que no vinho branco (200-300 mg/L) (BRAVO, 1998). As uvas tintas contêm em sua composição as antocianinas, moléculas responsáveis pela pigmentação (e portanto ausentes em uvas brancas). A diferença na quantidade de compostos fenólicos dos vinhos tintos e brancos não se deve apenas à presença das antocianinas, mas também aos processos de fabricação para obtenção do vinho. Em alguns tipos de vinho tinto, as uvas são esmagadas com o engaço, casca e semente, gerando maior quantidade de compostos fenólicos (FRANKEL, WATERHOUSE e TEISSEDRE, 1995). Segundo AMERINE e JOSLYN (1987), o engaço contém de 1 a 4%, a casca cerca de 1 a 2% e as sementes 5 a 8% de compostos fenólicos.

FRANKEL, WATERHOUSE e TEISSEDRE. (1995) investigaram a composição dos compostos fenólicos majoritários (Tabela 1) de vinhos tinto e branco da Califórnia (USA).

A catequina e a epigalocatequina são os compostos fenólicos majoritários do vinho branco, pois estão presentes em maior quantidade no extrato da casca da uva branca. No vinho tinto a catequina e o ácido gálico são os compostos fenólicos em maior abundância. Independentemente do vinho, a predominância desses compostos pode sofrer alterações de acordo com a procedência e o tipo da uva (JACKSON, 1994).

TABELA 1 - CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS MAJORITÁRIOS EM VINHOS TINTOS E BRANCOS

Fenóis	Vinho Tinto (mg/L)	Vinho Branco (mg/L)
Catequina	191	35
Epigallocatequina	82	21
Ácido Galúico	95	7
Cianidina	3	0
Malvidina-3-glicosídeo	24	1
Rutina	9	0
Quercetina	8	0
Miricetina	9	0
Ácido Cafóico	7,1	2,8
Resveratrol	1,5	0
Teores médios de fenóis totais*	2567	239

Fonte: FRANKEL, WATERHOUSE e TEISSEDER (1995).

* Expressos em equivalente de ácido gálico em mg/L.

3 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E ESTRUTURA QUÍMICA

A estrutura química dos fenóis é formada pelo anel benzênico com grupos hidroxilas associadas diretamente à estrutura cíclica. O grande grupo dos fenóis divide-se em flavonóides (polifenóis) e não-flavonóides (fenóis simples ou ácidos) (JACKSON, 1994).

As propriedades biológicas dos compostos fenólicos estão relacionadas com a atividade antioxidante que cada fenol exerce sobre determinado meio. A atividade dos antioxidantes, por sua vez, depende de sua estrutura química, podendo ser determinada pela ação da molécula como agente redutor (velocidade de inativação do radical livre, reatividade com outros antioxidantes e potencial de quelação de metais).

Alguns estudos *in vitro* mostraram que a atividade antioxidante dos flavonóides é maior que a das vitaminas E e C (RICE-EVANS, MILLER e PAGANGA, 1997; RICE-EVANS et al., 1995).

A atividade antioxidante total de diferentes compostos fenólicos foi investigada por MILLER et al., 1993; RICE-EVANS e MILLER, 1994).

O cálculo teve como padrão a medida da atividade antioxidante equivalente de Trolox (em inglês, *Trolox equivalent antioxidant activity* - TEAC). O Trolox, antioxidante análogo a vitamina E, é solúvel em água. A longa cadeia linear saturada da vitamina-E foi substituída por um hidrogênio, dando maior solubilidade para a molécula em água. A TEAC reflete a capacidade do Trolox inativar radicais livres com carga positiva como o 2,2'-azino-*bis*(3-etilbenzotiazoline-6-ácido sulfônico (ABST⁺) ao doar um hidrogênio.

A ação antioxidante dos compostos fenólicos também foi investigada pelo cálculo do potencial médio (Ep/2-mV). Os resultados mostraram que quanto menor o Ep/2 maior será a eficiência do composto como antioxidante. Compostos com Ep/2 < 0,2 apresentam alta atividade antioxidante. A quercetina tem Ep/2 igual a 0,03 e atividade antioxidante total igual a 4,7. Já a catequina tem Ep/2 igual a 0,16 e atividade antioxidante (também calculada pela TEAC) igual a 2,4. Tal fato evidencia a correlação inversa entre a atividade antioxidante e o potencial médio (VAN ACKER, BAST e VIJGH, 1998).

3.1 FLAVONÓIDES

Os flavonóides são compostos polifenólicos que apresentam estrutura química de 15 átomos de carbono, ou seja, 2 anéis de benzeno (anéis A e B) ligados por um grupo pirano (anel C), cuja representação da fórmula é C₆-C₃-C₆ (HERRMANN, 1976).

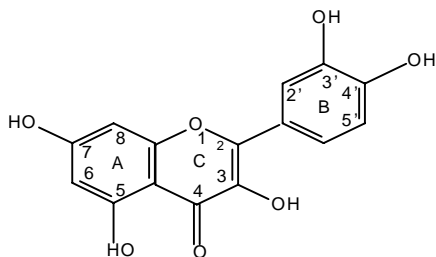
A estrutura química dos flavonóides favorece sua ação antioxidante. Os hidrogênios dos grupos hidroxilas adjacentes (*orto*-difenois), localizados em várias posições dos anéis A, B e C, as duplas ligações dos anéis benzênicos e a dupla ligação da função oxo (-C=O) de algumas moléculas de flavonóides fornecem a esses compostos alta atividade antioxidante (HRAZDINA, BORZEL e ROBINSON, 1970; RICE-EVANS et al., 1996). Os fenóis em geral são altamente sensíveis à oxidação enzimática e não-enzimática (HRAZDINA, BORZEL e ROBINSON, 1970). Para que as propriedades desses compostos sejam asseguradas, o tecido das frutas deve estar livre de lesão e os produtos manufaturados serem armazenados ao abrigo da luz. Os antioxidantes são sensíveis à luz em razão das suas duplas ligações alternadas.

Os flavonóides do vinho foram divididos em três grupos: flavonóis, flavanóis ou flavan-3-óis, e antocianinas (JACKSON, 1994).

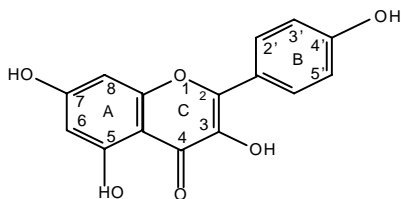
3.1.1 Flavonóis

Na classe dos flavonóis pode-se encontrar a quercetina, o campferol e a miricetina, todos originários da uva. A Figura 1 mostra a estrutura química dessas moléculas.

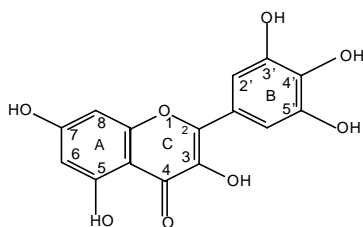
FIGURA 1 – MOLÉCULAS DOS FLAVONÓIS



A Molécula da quercetina



B Molécula de campferol



C Molécula da miricetina

3.1.2 Flavanóis (Flavan-3-óis)

Pertencem ao grupo dos flavanóis a catequina (Figura 2), a epigalocatequina (Figura 3), as procianidinas e os polímeros de taninos. Esses compostos são encontrados em maior quantidade nas sementes e no engaço da uva.

FIGURA 2 - MOLÉCULA DA CATEQUINA

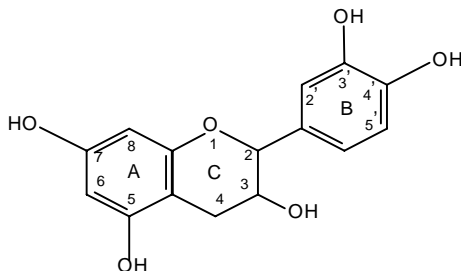
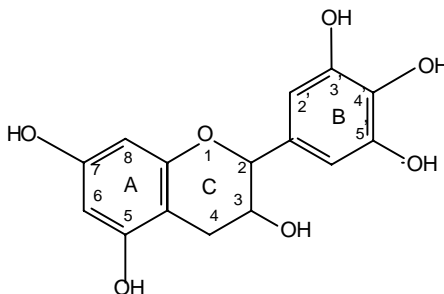
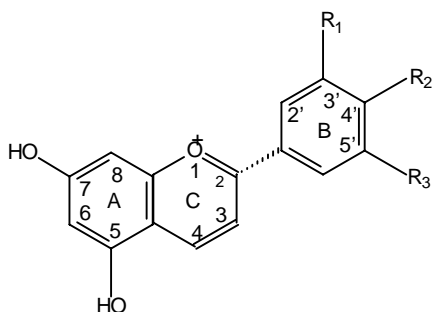


FIGURA 3 – MOLÉCULA DA EPICALOCATEQUINA



O grupo das antocianinas foi dividido em seis classes de compostos (Figura 4), responsáveis pelas diferentes pigmentações: cianidina (vermelho), peonidina (vermelho escuro), delfinidina (azul), malvidina (púrpura) e petunidina (vermelho escuro) (JACKSON, 1994).

FIGURA 4 – CLASSIFICAÇÃO DAS ANTOCIANINAS



Antocianinas	R ₁	R ₂	R ₃
Cianidina	OH	OH	-
Peonidina	OCH ₃	OH	-
Delfinidina	OH	OH	OH
Malvidina	OCH ₃	OH	OCH ₃
Petunidina	OCH ₃	OH	OH

Fonte: JAKSON, 1994.

O número de grupos hidroxilas nas moléculas da quercetina, catequina e cianidina no anel B é o mesmo, mas a atividade antioxidante dessas moléculas é diferente. A dupla ligação na posição 2,3 e a função oxo (-C=O) no anel C da quercetina lhe proporciona maior atividade antioxidante em comparação com a catequina. A cianidina (antocianina) não tem a função oxo (-C=O) no anel C, mas conta com três duplas ligações que podem fazer conjugação e apresentar, praticamente, a mesma atividade antioxidante da quercetina.

Não só os grupos hidroxilas do anel C são importantes para a atividade antioxidante dos flavonóides, mas também os do anel B. A molécula do campferol apresenta baixa atividade antioxidante quando comparada com a da quercetina, pois no anel B só há um grupo hidroxila. A miricetina conta com terceiro grupo hidroxila no anel B, mas isto não aumenta sua atividade antioxidante em relação à quercetina.

A epigalocatequina é a molécula de catequina com mais um grupo hidroxila no anel B. Esse grupo hidroxila é responsável pela maior

atividade antioxidante em relação à catequina, mas não em relação à quercetina. A quercetina é o flavonóide do vinho que apresenta a maior atividade antioxidante (RICE-EVANS et al., 1996).

3.2 ÁCIDOS FENÓLICOS (NÃO-FLAVONÓIDES)

Na classe dos fenóis ácidos estão os derivados dos ácidos hidroxicinâmico (Figura 5 A) e hidroxibenzóico (Figura 5 B), freqüentemente na forma de ésteres de ácido tartárico (BARANOWSKI e NAGEL, 1981). Os fenóis ácidos encontram-se distribuídos na casca e na polpa da uva e seus teores diminuem com o amadurecimento e também durante a fermentação do vinho (MACHEIX, SAPIS e FLEURIET, 1991; PENNA, DAUDT e HENRIQUES, 2001).

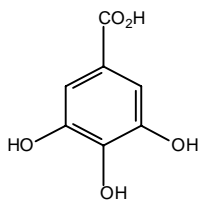
FIGURA 5 – MOLÉCULAS DO ÁCIDO HIDROCIÂNÂMICO (A) E DO HIDROXIBENZÓICO (B)



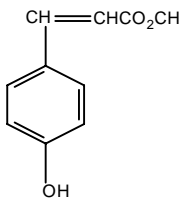
Os ácidos derivados do ácido benzóico sofrem substituições nas posições *meta* e *para* dando origem, por exemplo, ao ácido gálico. Alguns vinhos que sofrem envelhecimento em barril apresentam altos níveis de ácido gálico.

O ácido hidrocinnâmico e seus derivados como p-cumárico (Figura 6 A), caféico (Figura 6B), ferrúlico (Figura 6C) e sinápico (Figura 6D) são originados do metabolismo da fenilalanina ou tirosina (RICE-EVANS et al., 1996). Geralmente esses ácidos encontram-se esterificados, assim como o ácido caftárico (ésteres de ácido tartárico com ácidos caféico e p-cumárico).

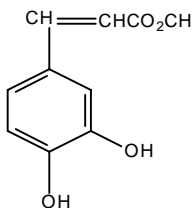
FIGURA 6 – MOLÉCULAS DE DERIVADOS DO ÁCIDO HIDROCINÂMICO



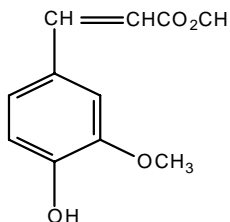
A *Molécula do Ácido p-cumárico.*



B *Molécula do Ácido cafeico.*



C *Molécula do Ácido ferráico.*



D *Molécula do Ácido sinápic.*

Fonte: RICE-EVANS; MILLER e PAGANGA (1996).

A atividade antioxidante dos não-flavonóides está relacionada com a posição dos grupos hidroxilas e também com a proximidade do grupo $-CO_2H$ com o grupo fenil. Quanto mais próximo esse grupo estiver do grupo fenil maior será a capacidade antioxidante do grupo hidroxila na posição *meta*.

Em geral, a atividade antioxidante dos derivados dos ácidos hidrocinâmicos é maior do que a dos ácidos hidrobenczóicos. A presença do grupo $-CH=CH-COOH$ na estrutura do ácido cinâmico aumenta sua capacidade de estabilizar radicais livres. Provavelmente, há conjugação da dupla ligação do grupo $-CH=CH-COOH$ com as duplas do anel.

Deve-se destacar que o ácido gálico apresenta atividade antioxidante maior do que a catequina (flavonóide), que conta com cinco grupos hidroxilas em sua estrutura (RICE-EVANS et al., 1996). A atividade antioxidante do ácido caféico é próxima a do ácido *m*-cinâmico, apesar de ter mais um grupo hidroxila. Esse grupo na posição *para* do ácido *p*-cumárico lhe proporciona maior atividade antioxidante quando comparado com o ácido hidrocinâmico.

4 PROPRIEDADES BIOLÓGICAS

O organismo está sujeito a reações de desequilíbrio que levam a formação de radicais livres, que por sua vez podem provocar vários danos celulares como a degeneração de membranas lipídicas (NEPOMUCENO et al., 1999). Para impedir ou equilibrar esse tipo de dano celular, o organismo tem a proteção de enzimas endógenas (como superóxido dismutase, glutathiona peroxidase, catalase, entre outras) capazes de catalisar reações para inativação de radicais livres. Muitas vezes, ocorre grande desequilíbrio entre a produção e a inativação de radicais livres, seja pela queda na capacidade do sistema enzimático ou pelo excesso de produção de espécies radicalares. Nesses casos, o organismo encontra-se em situação de estresse oxidativo (HALLIWELL, 2000). O estresse oxidativo está envolvido na incidência de doenças como câncer, aterosclerose, reumatismo, artrite, e de doenças degenerativas como Parkinson e Alzheimer que surgem com a idade (ARUOMA, 1998).

Os compostos fenólicos dos vinhos foram capazes de estabilizar radicais livres gerados em sistema aquoso por radiólise como: hidroxila,

azida, ânion superóxido, peroxila e alcoxil t-butila (BORS, 1990). O radical ânion superóxido gerado pelo sistema enzimático hipoxantina/xantina oxidase também foi inativado por compostos fenólicos do vinho tinto (GAULEJAC, GLORIES e VIVAS, 1999b). O radical hidroxila e o ânion superóxido estão envolvidos em uma série de reações que provocam danos celulares, como a peroxidação lipídica (HALLIWELL, 2000).

Os compostos fenólicos do vinho são capazes de atuar como antioxidante, tanto em sistema aquoso quanto em sistema lipofílico. Vários estudos constataram que os compostos fenólicos de vinho são capazes de inibir a oxidação da lipoproteína de baixa densidade (LDL). A oxidação da lipoproteína de baixa densidade está intimamente correlacionada com as complicações da aterosclerose, que se manifesta como doença arterial coronária (DAC), acidente vascular cerebral e/ou doença vascular periférica. A DAC pode ocorrer pelo acúmulo de colesterol nas camadas internas das artérias (STEINBERG et al., 1989). A LDL exerce a função de remover o colesterol da circulação sanguínea, mas sua estrutura rica em ácido graxo poliinsaturado é muito susceptível a peroxidação lipídica pelo ataque dos radicais livres (STEINBERG, 1995). Uma vez oxidada, a LDL perde a capacidade de transportar o colesterol que se deposita no interior das artérias levando à obstrução.

FRANKEL et al. (1993) formaram um dos primeiros grupos a estudar a oxidação da LDL *in vitro*. Esse grupo mostrou que a oxidação da lipoproteína de baixa densidade (LDL) por radicais livres oriundos da reação de Cu^{+2} foi inibida pelos compostos fenólicos do vinho tinto. Mais tarde, foi verificado que a inibição da oxidação da LDL por compostos fenólicos de vinhos californianos estava relacionada com a concentração de ácido gálico, ácido caféico, catequina, epicatequina, miricetina e quercetina, entre outros (FRANKEL, WATERHOUSE e TEISSEDRE, 1995).

O período de maceração da uva para obtenção do mosto (suco da uva usado para fermentação) é determinante para a extração de compostos fenólicos. TEISSEDRE et al. (1996) verificaram que vinhos de uvas Syrah e Grenach, produzidos de mostos com longos períodos de maceração apresentaram concentração mais alta de compostos fenólicos que os com curtos períodos. Os vinhos produzidos com longo período de maceração mostraram-se 60% mais eficientes na inibição da oxidação de membranas.

A comparação entre compostos fenólicos e o antioxidante α -tocoferol sobre a proteção da LDL *in vitro* foi realizada. Os resultados mostraram que a catequina e o procianidina desempenharam maior efeito inibidor da oxidação da lipoproteína de baixa densidade que o α -tocoferol (TEISSEDTRE et al., 1996). Oligômeros de catequina, dímeros e trímeros de procianidina extraídos da semente de uvas também foram capazes de inibir a oxidação da lipoproteína de baixa densidade *in vitro* (TEISSEDTRE e LANDRAULT, 2000).

Estudos da oxidação da LDL também foram realizados com humanos e ratos. MIYAGI, MIWA e INOUE (1997) estudaram o efeito inibitório da oxidação da lipoproteína de baixa densidade em humanos antes e após a ingestão de vinho tinto e de suco de uva. Os flavonóides do vinho tinto exerceram efeito maior contra a oxidação da LDL do que o suco de uva. Tais autores sugeriram que a diferença pode resultar da maior absorção dos flavonóides do vinho tinto pelo intestino que os flavonóides da uva. Por outro lado, VINSON, TEUFEL e WU (2001) verificaram que o suco de uva foi tão eficaz na inibição da incidência da aterosclerose em ratos quanto o vinho tinto com e sem álcool.

Pesquisas com humanos mostraram que a concentração de polifenóis no plasma aumentou significativamente após a ingestão de vinho tinto. A concentração de catequina (+), o constituinte fenólico mais abundante do vinho tinto, aumentou de 2 nmol/L para 91 ± 14 nmol/L em nove voluntários saudáveis após o consumo de 120 mL de vinho tinto (DONOVAN et al., 1999).

LUZ et al. (1999) verificaram o efeito do vinho tinto na inibição da agregação plaquetária em ratos com dieta de 1% de colesterol durante duas semanas. O grupo (A) recebeu junto com a dieta vinho tinto e o grupo (B) vinho tinto sem álcool. No grupo testemunha foi observado aumento nas concentrações de colesterol total e LDL. Não foram observadas mudanças significativas na concentração de HDL e triglicérides. A percentagem da superfície lesionada da veia aórtica no grupo (A) e (B) foi de 38% e 47%, respectivamente. Diminuição da lesão de 74% no grupo que ingeriu vinho tinto e 67% no grupo que ingeriu vinho sem álcool foi verificada. Embora o vinho tinto tenha sido mais eficaz, tanto o vinho tinto quanto o vinho sem álcool podem ajudar na prevenção da agregação plaquetária.

A ação antioxidante dos compostos fenólicos também foi verificada em danos oxidativos de células vermelhas do sangue (CVS). Vinho

tinto envelhecido em barril de carvalho, vinhos tinto e branco sem envelhecimento foram adicionados numa suspensão de CVS e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os resultados mostraram que o vinho tinto envelhecido foi mais eficiente contra os danos oxidativos provocados pelo H_2O_2 em CVS (TEDESCO et al., 2000).

Os polifenóis isolados de vinho tinto foram capazes de inibir o crescimento de células cancerígenas. Concentrações extremamente baixas inibiram o crescimento de células epiteliais do cólon. A inibição do crescimento está associada com a capacidade da ativação máxima da modulação da proteína quinase intracelular e com a inibição da proteína quinase extracelular. Esse mecanismo de ação sobre a proteína quinase intra e extracelular indicam o caráter antiproliferativo dos compostos fenólicos do vinho tinto (BRIVIBA, PAN e RECHKEMMER, 2002).

Os resultados apresentados podem reforçar o termo “Paradoxo Francês” e mostrar que a ingestão moderada de vinho pode inibir a incidência da DAC e trazer benefícios à saúde. Segundo MULLER (1999), o vinho é benéfico para a saúde podendo ser consumido como acompanhamento alimentar. Entretanto, o consumo diário de vinho deve ser controlado para não causar doenças como úlcera gastrointestinal, alcoolismo e a cardiopatia alcoólica (ESTRUCH et al., 1993; NICOLAS et al., 1997; URBANO-MARQUEZ et al., 1995; URBANO-MARQUEZ et al., 1989).

Nos Estados Unidos da América (USA) estão sendo comercializados produtos derivados da uva com compostos fenólicos concentrados (WIGHTMAN, 1999 a e b). A ingestão de produtos na forma de pó de extrato de antocianina de uva e extrato de uva seca, entre outros, aumentaram os níveis plasmáticos de polifenóis do plasma sanguíneo e diminuíram a peroxidação lipídica (MEYER et al., 1997). A ingestão de 25 a 50 mg de fenol por dia proporcionou menor risco de doenças do coração (JANG et al., 1997).

5 CONCLUSÃO

A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos está diretamente ligada à sua estrutura química, a qual pode estabilizar radicais livres. Esses participam de processos degenerativos celulares que provocam a aterosclerose, câncer e outras doenças. O vinho tinto pode ser

mais eficaz no combate à essas doenças, provavelmente devido ao maior número de compostos fenólicos como a catequina e o ácido gálico. A catequina constitui o polifenol mais abundante do vinho tinto, mas sua atividade antioxidante é menor que a da quercetina e do ácido gálico (não-flavonóide). A ingestão diária e moderada de vinho pode promover a saúde e prevenir o risco de incidência de doenças do coração e certos tipos de câncer. No entanto, não deve ser considerada como tratamento para pessoas que já desenvolveram essas enfermidades.

ABSTRACT

WINE PHENOLIC COMPOUNDS: STRUCTURE AND ANTIOXIDANT ACTION

This review article had as objective to investigate the biological properties of the phenolic compounds present in white and red wine. The composition, antioxidant activity and chemical structure of the phenolic compounds (flavonoids and phenolic acids) were studied. It was concluded that the antioxidant capacity of the phenolic compounds is directed related to their chemical structure, which can stabilize free radicals. Daily and moderated ingestion of wine may promote health and prevent the risk of heart disease incidence and certain types of cancer. However, it should not be considered as treatment for people who has already developed this diseases.

KEY-WORDS: WINE; ANTIOXIDANT ACTIVITY; PHENOLS.

REFERÊNCIAS

- 1 AMERINE, A.; JOSLYN, M. A. **Composition of grapes and distribution of phenolics from table wines, the technology of their production.** Berkeley: University of California Press, 1987. p 234-238.
- 2 ARTS, I.C.W.; HOLLMAN, P. C. H.; KROMHOUT, D. Chocolate as a source of flavonoids. **Lancet**, v. 354, p. 488, 1999.
- 3 ARUOMA, O.I. Free radicals, oxidative stress and antioxidants in human health and disease. **J. Am. Oil Chemi. Soc.**, v. 75, p. 199-212, 1998.
- 4 BARANOWSKI, J.D.; NAGEL, C. W. Isolation and identification of the hydroxycinnamic acid derivatives in white riesling wine. **Am. J. Enol. Vitic.**, v. 32, n. 1, p. 5-13, 1981.
- 5 BORS, W. Flavonoids as antioxidants: determination of radical scavenging efficiencies. **Methods Enzymol.**, p. 186, p. 343-355, 1990.
- 6 BRAVO, L. Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional

- significance. **Nutr. Rev.**, v. 56, p. 317-333, 1998.
- 7 BRIVIBA, K.; PAN, L.; RECHKEMMER, G. Red wine polyphenols inhibit the growth of colon carcinoma cells and modulate the activation pattern of mitogen-activated protein kinases. **J. Nutr.**, v. 132, p. 2814-2818, 2002.
 - 8 BROWNSON, D.M.; NICOLAS, G.A.; FUQUA, B. K.; DHARMAWARDHANE, SU, F.; MABRY, T. J. Flavonoid effects relevant to cancer. **J. Nutr.**, v. 132, p.3482S-3489S, 2002.
 - 9 CRIQUI, M.H.; RINGEL, B. L. Does diet or alcohol explain the French Paradox? **Lancet.**, v. 344, p. 1719-1723, 1994.
 - 10 DONOVAN, J.L.; BELL, J. R.; KASIM-KARAKAS, S.; GERMAN, J. B.; WALZEM, R. L.; HANSEN, R. J.; WATERHOUSE, A. L. Catechin is present as metabolites in human plasma after consumption of red wine. **J. Nutr.**, v. 129, p. 1662-1668, 1999.
 - 11 DREOSTI, I.E. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. **Nutr.**, v.16, p. 692-694, 2000.
 - 12 ESTRUCH, R.; NICOLAS, J. M.; VILLEGAS, E.; JUNQUÉ, A. Relationship between ethanol-related diseases and nutritional status in chronically alcoholic men. **Al. alcohol.**, v. 28, p. 543-550, 1993.
 - 13 FRANKEL, E.N.; KANNER, J.; GERMAN, J. B.; PARKS, E.; KINSELLA, J. E. Inhibition of human low density lipoprotein by phenolic substances in red wine. **Lancet.**, v.341, p. 454-457, 1993.
 - 14 FRANKEL, E.N.; WATERHOUSE, A.L.; TEISSEDDRE, P.L. Principal phenolic phytochemical in selected California Wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins. **J. Agric. Food Chem.**, v. 43, p. 890-894, 1995.
 - 15 GAULEJAC, N. S. P.; GLORIES, Y.; VIVAS, N. Comparative study of polyphenol scavenging activities assessed by different methods. **J. Agric. Food Chem.**, v. 47, p. 425-431, 1999a.
 - 16 GAULEJAC, N.S.C.; GLORIES, Y.; VIVAS, N. Free radical scavenging effect of anthocyanins in red wines. **Food Res. Intern.**, v.32, p. 327-333, 1999b.
 - 17 HALLIWELL, B. Lipid peroxidation, antioxidants and cardiovascular disease: how should we move forward? **Cardiol. Res.**, v. 47, n. 1, p. 410-418, 2000.
 - 18 HERRMANN, K. Flavonoids and flavones in food plants: a review. **J. Food Technol.**, v. 1, p. 433-448, 1976.
 - 19 HRAZDINA, G.; BORZEL, A. J.; ROBINSON, W. B. Studies on the stability of the anthocyanidin-3,5-diglucosides. **Am. J. Enol. Vitic.**, v.21, p. 201-204, 1970.

- 20 JACKSON, R. Chemical Constituents of grapes. In: WINE science: principles and applications. London: Academic Press, 1994. p. 178-219.
- 21 JANG, M.; CAI, L.; UDEANI, G. O.; SLOWING, K. V.; THOMAS, C. F.; BEECHER, C. W. W.; FONG, H. H. S.; FARNSWORTH, N. R.; DOUGLAS-KINHORN, A.; METHA, R. G.; MOON, R. C.; PEZZUTO, J. M. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes. **Sci.**, v. 257, p.218-220, 1997.
- 22 KANNER, L.; FRANKEL, E.; GRANIT, R.; GERMAN, B.; KINSELLA, J. E. Natural antioxidants in grapes and wines. **J. Agric. Food Chem.**, v.42, p. 64-69, 1994.
- 23 KERRY, N.L.; ABBEY, M. Contents of resveratrol, piceid, and their isomers in commercially available wines made from grapes cultivated in Japan. **Biosci. Biotechnol. Biochem.**, v. 61, p. 1800-1805, 1997.
- 24 KOVA, V.; BOURZEIX, M.; HEREDIA, N.; RAMOS, T. Études des catéchines et proanthocyanidols de raisins et vins blancs. **Rev. Fran. Oen.**, v. 125, p.7-15, 1995.
- 25 LU, Y.; FOO, L. Y. Identification and quantification of mayor polyphenols in apple pomance. **Food Chem.**, v. 59, p. 187-194, 1997.
- 26 LU, Y.; FOO, L. Y. The polyphenol constituents of grape pomance. **Food Chem.**, v. 65, p. 1-8, 1999.
- 27 LU, Y.; FOO, L. Y. Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomance. **Food Chem.**, v. 68, p. 81-85, 2000.
- 28 LUCERI, C.; CADERNI, G.; SANNA, A.; DOLARA, P. Red wine and black tea polyphenols modulate the expression of cyclooxygenase-2, inducible nitric oxide synthase and glutathione-related enzymes in azoxymethane-induced F344 rat colon tumors. **J. Nutr.**, v. 132, p. 1376-1379, 2002.
- 29 LUZ, P.L. da; SERRANO, C. V.; CHACRA, A.P.; MONTEIRO, H. P.; YOSHIDA, V.M.; FURTADO, M.; FERREIRA, S.; GUTIERREZ, P.; PILEGGI, F. The effect of red wine on experimental atherosclerosis: lipid-independent protection. **Exp. Mol. Pathol.**, v. 65, p. 3, p. 150-159, 1999.
- 30 MACHEIX, J.J.; SAPIS, J. C.; FLEURIET, A. Phenolic compounds and polyphenoloxidase in relation to browning in grapes and wines. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, v. 30, p. 1, p. 441-486, 1991.
- 31 MAMEDE, M.E.O.; CARDELLO, H. M. A. B.; PASTORE, G. M. Evaluation of an aroma similar to that of sparkling wine: sensory and gas chromatography analyses of fermented grape musts. **Food Chem.**, v. 89, n. 1, p.63-68, 2005.
- 32 MEYER, A.S.; YI, O.; PEARSON, D. A.; WATERHOUSE, A.; FRANKEL, E. Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation in relation to phenolic

- antioxidants in grapes. **J. Agric. Food Chem.**, v. 45, p. 1638-1643, 1997.
- 33 MILLER, N. J.; RICE-EVANS, C.; DAVIES, M. J.; GOPINATHAN, V.; MILNER, A. A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. **Clin. Sci.**, v. 84, p. 407-412, 1993.
- 34 MIYAGI, Y.; MIWA, K.; INOUE, H. Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by flavonoids in red wine and grape juice. **Am. J. Cardiol.**, v. 80, p. 1627-1631, 1997.
- 35 MULLER, C.J. 1999. Wine and health - It is more than alcohol. In:ZOECKLEIN, B. W.; FUGELANG, K. C.; GUMP, B. H.; NURY, F. S. **Wine analysis and production**. Gaithersburg, Maryland: An Aspen, 1999. p. 14-29.
- 36 NEPOMUCENO, M.F., MAMEDE, M. E. O., MACEDO, D. V., ARMINDO, A. A., PEREIRA, L. S., TABAK, M. Antioxidant effect of dipyrindamole and its derivate RA-25 in mitochondria: correlation of activity and location in the membrane. **Biochim. Biophys. Acta.**, v. 1418, p. 285-294, 1999.
- 37 NICOLAS, J.M.; ESTRUCH, R; SALAMERO, M.; ORTEU, N.; FERNADEZ-SOLA, J.; SACANELLA, E.; URBANO-MARQUEZ, A. Brain impairment in well-nourished chronic alcoholics is related to ethanol intake. **Ann. Neurol.**, v. 41, p. 590-598, 1997.
- 38 PENNA, N.G.; DAUDT, C. E.; HENRIQUES, J. A. P. Comportamento de ésteres hidrocínâmicos durante a vinificação de vinhos brancos. **Pesq. Agropec. Bras. Brasília**, v. 36, n. 7, p. 983-989, 2001.
- 39 RENAUD, S.; LORGERIL, M. de. Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary Herat disease. **Lancet.**, v. 339, p. 1523-1526, 1992.
- 40 RICE-EVANS, C.A.; MILLER, N. J. Total antioxidant status in plasma and body fluids. **Methods Enzymol.**, v. 234, p.279-283, 1994.
- 41 RICE-EVANS, C.A.; MILLER, N. J.; PAGANGA, G. Antioxidant properties of phenolic compounds. **Trends Plant Sci.**, v. 2, n. 4, p. 152-159, 1997.
- 42 RICE-EVANS, C; MILLER, N. J.; BOLWELL, G. P.; BRAMLEY, P. M.; PRIDHAM, J. B. The relative antioxidant activities of plant derived polyphenolic flavonoids. **Free Rad. Res.**, v. 22, p. 375-383, 1995.
- 43 RICE-EVANS, C.; NICOLAS, J.; MILLER, J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radic. Biol. Med.**, v.20, p.933-956, 1996.
- 44 RICHARD, J.L. Les facteurs de risqué coronarien. Le paradoxe français. **Arch. Malad. Couer**, v. 4, p. 17-21, Apr. 1987.
- 45 RIFICI, V.A.; SCHNEIDER, S. H.; KHACHADURIAN, A. K. Lipoprotein oxidation mediated by J774 murine macrophages is inhibited by individual red wine

- polyphenols but not by ethanol. **J. Nutr.**, v. 132, p. 2532-2537, 2002.
- 46 SANBONGI, C.; OSAKABE, N.; NATSUME, M. Antioxidative polyphenols isolated from *Theobroma cacao*. **J. Agric. Food Chem.**, v. 46, p. 454-457, 1998.
- 47 STEINBERG, D. Clinical trials of antioxidants in arterioesclerose: Are we doing the right thing? **Lancet.**, v. 346, p.36-38, 1995.
- 48 STEINBERG, D.; PARTHASARATY, S.; CAREW, T. E.; KHOO, J. C.; WITZUM, J. L. Beyond cholesterol. Modification of low density lipoproteins that increase its atherogeneity. **NEJM.**, v. 320, p. 915-924, 1989.
- 49 TEDESCO, I.; RUSSO, M.; RUSSO, P.; IACOMINO, G.; RUSSO, G. L.; CARRATURO, A.; FARUOLO, C.; MOIO, L.; PALUMBO, R. Antioxidant effect of red wine polyphenols on red blood cells. **J. Nutr. Biochem.**, v. 11, p. 114-119, 2000.
- 50 TEISSEDE, P.L.; FRANKEL, E. N.; WATERHOUSE, A. L.; PELEG, H.; GERMAN, J. B. Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolic antioxidants grapes and wines. **J. Sci. Food Agric.**, v. 122, p. 157-168, 1996.
- 51 TEISSEDE, P.L.; LANDRAULT, N. Wine phenolics: contribution to dietary intake and bioavailability. **Food Res. Int.**, v. 33, p.461-467, 2000.
- 52 TEISSEDE, P.L.; WATERHOUSE, A. L.; FRANKEL, E. N. Principal phytochemicals in French syrah and Grenache Rhône wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low density lipoproteins. **J. Int. Sci. Vig. Vin.**, v.29, n. 4, p.205-212, 1995.
- 53 URBANO-MARQUEZ, A.; ESTRUCH, R; FERNADEZ-SOLA, J.; NICOLAS, J. M.; PARE, J. C.; RUBIN, E. The greatest risk of alcoholic cardiomyopathy in women compared to men. **J. Am. Med. Ass.**, v. 274, p. 149-154, 1995.
- 54 URBANO-MARQUEZ, A.; ESTRUCH., R; NAVARRO-LÓPEZ, F.; GRAU, J. M.; MONT, L.; RUBIN, E. The effects of alcoholism on skeletal and cardiac muscle. **N. Engl. J. Med.**, v. 30, p. 28-33, 1989.
- 55 Van ACKER, S.A.B.E.; BAST, A.; van der VIJGH, W. J. F. Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. In: Rice-Evans, C. A.; Packer, L. Flavonoids in health and disease. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. p. 221-251.
- 56 VINSON, J.A.; TEUFEL, K.; WU, N. Red wine, dealcoholized red wine, and especially grape juice, inhibit atherosclerosis in a hamster model. **Atherosclerosis**, v. 156, p. 67-72, 2001.
- 57 WATERHOUSE, A.L.; SHIRLEY, J. R.; WALZEM, K. L. Antioxidants in chocolate. **Lancet.**, v. 348, p. 819-834, 1996.
- 58 WENZEL, K.; DITTRICH, H. H.; HEIMFARTH, M. Die zusammensetzung der

- anthocyane in den beeren verschiedener rebsorten. **Vitis**, v. 26, p. 65-78, 1987.
- 59 WISEMAN, S.A.; BALENTINE, D. A.; FREI, B. Antioxidants in tea. **Criti. Rev. Food Sci. Nutr.**, v. 37, p. 705-718, 1997.
- 60 WIGHTMAN, J.D. **Analytical phenolic profiles of commercial grape seed extracts**. 1999a. Disponível em: <<http://www.confex2.com/ift/99annual/99program/s48.htm>>. Acesso em 04 set. 2004.
- 61 WIGHTMAN, J.D. **Number of industrial grape products of health relevance in US supply chain**. 1999b. Disponível em: <<http://www.confex2.com/ift/99annual/99program/s54.htm>>. Acesso em 04 set. 2004.

AGRADECIMENTOS

A Chandon do Brasil S/A e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).