

## Polifenóis de vinhos tintos e brancos

Jorge Manoel Ricardo-da-Silva

### Os compostos fenólicos dos vinhos

Os compostos fenólicos das uvas e dos vinhos são fundamentalmente do tipo flavonóide, ou seja, possuem um esqueleto C6-C3-C6. Encontramos aqui as antocianinas, as proantocianidinas (flavanóis ou ainda designadas por taninos condensados), os flavonóis e os flavanonóis.

Nos vinhos e nas uvas encontramos também compostos fenólicos não flavonóides: São os ácidos fenólicos e os estilbenos. Os ácidos fenólicos são compostos derivados do ácido cinâmico e do ácido benzóico. Os ácidos cinâmicos encontram-se nas uvas e, em grande parte nos vinhos, sob a forma de esteres tartáricos, ou seja, o ácido cinâmico está ligado ao ácido tartárico, principal ácido orgânico das uvas e do vinho.

Os vinhos poderão conter ainda outros compostos fenólicos menos abundantes, como sejam os compostos fenólicos voláteis, tal como o 4-etil-fenol, 4-vinil-fenol, a vanilina, etc. E ainda o triptofol e o tirosol, derivados de aminoácidos aromáticos, e produzidos por microrganismos associados à fermentação vinária.

Por fim, se durante a vinificação e/ou maturação, os vinhos sofrem algum contacto com a madeira, poderemos então encontrar neles um incremento em polifenóis. Alguns destes compostos são quimicamente idênticos aos que normalmente aparecem nos vinhos, na ausência de qualquer contacto com a madeira. Todavia, encontramos outros compostos fenólicos nos vinhos que são, tanto quanto se sabe, da exclusiva responsabilidade da madeira. Como exemplo, temos os taninos elágicos, o ácido elágico, as cumarinas, os aldeídos cinâmicos, os aldeídos benzóicos, as lenhanas e outros fenóis voláteis (eugenol, gaiacol, etc.).

### Antocianinas

As antocianinas das uvas (*Vitis vinifera*) e dos vinhos são 3-glucósidos de cinco antocianidinas: delphinidina, cianidina, petunidina, peonidina e malvidina (Rankine *et al*, 1958; Fong *et al*, 1971). Estas antocianinas podem também estar na forma acilada, nomeadamente com o ácido p-cumárico, o ácido acético e ainda o ácido cafeico (Wulf and Nagel, 1978; Piergiovanni e Volonterio, 1983), ácidos estes que se esterificam no oxidrilo associado ao carbono 6 da glucose.

De acordo com vários autores, as antocianinas mais abundantes são compostos do tipo malvidina, podendo a malvidina-3-glucósido variar de 33% a 60% do conjunto das antocianinas presentes, enquanto que a malvidina p-cumarilglucósido variará de 2 a 51 %, e por fim a malvidina 3-acetilglucósido atingirá de 1 a 15% (Bakker e Timberlake, 1985). A malvidina 3-cafeilglucósido e outros cafeilglucósidos, muitas vezes ausentes, poderão nalguns casos atingir os 2,5% (Roggero *et al*, 1984).

### Proantocianidinas

O termo tanino condensado tem sido hoje em dia generalizadamente substituído pela designação de proantocianidina ou apenas flavanol. Estas moléculas formam uma família de compostos fenólicos extremamente heterogénea: são oligómeros e polímeros de flavanóis monoméricos; 3-flavanóis, por exemplo. As proantocianidinas caracterizam-se por libertarem antocianidinas quando aquecidas em meio fortemente ácido e alcoólico, mediante ruptura

das suas ligações interflavânicas C-C, ou seja, as ligações entre as unidades monoméricas. Como exemplo de antocianidinas libertadas, referimos a cianidina que deriva de procianidinas e a delfinidina que deriva de prodelfinidinas. Procianidinas e prodelfinidinas são dois "bons" exemplos de proantocianidinas naturais com notável interesse em Enologia.

Nas uvas e nos vinhos, as procianidinas são fundamentalmente proantocianidinas, isto é, oligómeros e polímeros de (+)-catequina e (-)-epicatequina (Su e Singleton, 1969; Weinges e Piretti, 1971; Haslam, 1977; Lea *et al.*, 1979; Czochanska *et al.* 1979a; Ricardo da Silva *et al.*, 1991; Rigaud *et al.*, 1991). A ligação entre as unidades monoméricas das proantocianidinas pode ser estabelecida entre C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>.

Por vezes, as proantocianidinas podem estar em parte esterificadas pelo ácido gálgico, normalmente ao nível do carbono 3 (Su e Singleton, 1969; Czochanska *et al.*, 1979; Ricardo da Silva, *et al.*, 1991; Escribano-Baillon *et al.*, 1992). O grau de esterificação das proantocianidinas pelo ácido gálgico é variável.

Alguns autores observaram que as prodelfinidinas que podem atingir cerca de 31 % do total de proantocianidinas da película da uva (Souquet *et al.*, 1996), contendo neste caso como unidades monoméricas a (+)-galocatequina e/ou a (-)-epigalocatequina. Este facto tem implicações óbvias na composição em taninos dos vinhos resultantes.

Por fim, importa referir que a maior parte das proantocianidinas das uvas e dos vinhos, existe fundamentalmente na forma polimerizada (Czochanska *et al.*, 1980; Haslam, 1980; Sun *et al.*, 1998, 1999, 2001a,b; Souquet *et al.*, 1996, 2000; Monagas *et al.*, 2003). Por exemplo, Sun *et al.* (1998) obtiveram um valor de 19,4 para a fracção mais polimerizada que foi possível isolar, de taninos condensados de um vinho tinto elaborado a partir da casta Tinta Miuda (Graciano, em Espanha). Refere-se ainda que os graus médios de polimerização dos taninos condensados em vinhos podem variar de 6 a 13, de acordo com a bibliografia (Atanasova *et al.*, 2002; Monagas *et al.*, 2003).

## A tecnologia de vinificação e os compostos fenólicos dos vinhos

### Vinhos Brancos

No que respeita à composição em proantocianidinas dos vinhos brancos, alguns estudos têm sido feitos, mas dificuldades na sua quantificação são assinaladas, devido aos seus teores normalmente muito baixos (Lea *et al.*, 1979; Bourzeix *et al.*, 1986; Ramey *et al.*, 1986; Cheynier *et al.*, 1989; Jouve *et al.*, 1989; Ricardo-da-Silva *et al.*, 1992b; 1993).

Na verdade, os vinhos brancos elaborados de bica aberta, com os cuidados habituais de evitar acções mecânicas violentas sobre a uva ou ainda a maceração, têm sempre teores muito baixos em proantocianidinas e, em geral também dos outros compostos fenólicos.

Claro que, se ocorre uma maceração (pré-fermentativa, carbónica ou mesmo curtimenta), ou até um contacto com madeira, o teor de polifenóis e, em particular de proantocianidinas, tende a ser mais elevado (Ramey *et al.*, 1986; Cheynier *et al.*, 1989; Ricardo-da-Silva *et al.*, 1992b; 1993; 2001; Landrault *et al.*, 2003; Laureano *et al.*, 1998, 2003), dado que esses compostos estão fundamentalmente localizados nas partes sólidas do cacho de uva e necessitam de um certo tempo de maceração para serem extraídos.

Quando se aplica uma hiperoxigenação (oxidação intensa) ao mosto de uva branco, logo após a sua extracção ou após uma prévia maceração, nota-se um decréscimo muito acentuado no teor de compostos fenólicos, nomeadamente em proantocianidinas (Muller-Spath, 1977; Singleton *et al.*, 1980; Guerzoni *et al.*, 1981; Nagel e Graber, 1988; Cheynier *et al.*, 1989, Ricardo-da-Silva *et al.*, 1993).

## Vinhos Rosados e Tintos

Em vinhos rosados e tintos, pela maceração que ocorre, sobretudo nestes, com remontagens diárias, as antocianinas e as proantocianidinas vão sendo extraídas das partes sólidas da uva para o mosto (Haslam, 1977; Bourzeix *et al.*, 1986; Ricardo-da-Silva *et al.*, 1992a,b). A temperatura de maceração, o teor em SO<sub>2</sub>, a concentração em etanol do mosto-vinho, o programa de remontagem, o emprego de enzimas de extracção, a proporção sólidos/líquidos e o tempo de maceração, são factores extremamente importantes que condicionam os respectivos teores e tipos de compostos fenólicos nos vinhos. Para a composição final em polifenóis do vinho, deve contar-se ainda *à priori* com a própria riqueza em compostos fenólicos das uvas que, para além de ser à partida um factor genético, está também dependente de factores agronómicos, como seja a tecnologia vitícola e do denominado *terroir* (interacção: clima X solo) e, ainda, do modo como decorre o ano agrícola.

No que respeita ao tipo de vinificação empregue, a que compreende a maceração com uvas esmagadas não desengaçadas é aquela que em geral origina maiores teores em proantocianidinas e outros polifenóis, logo seguida da maceração carbónica e da vinificação com pré-aquecimento das uvas (Bourzeix *et al.*, 1986; Ricardo-da-Silva *et al.*, 1992a). Os teores mais baixos em compostos fenólicos, em particular de proantocianidinas, são encontrados em vinhos obtidos a partir de uvas esmagadas e desengaçadas, com tempos de maceração relativamente curtos (Sun *et al.*, 2001b). No entanto, se se aplicar uma maceração carbónica mais longa, os vinhos obtidos podem também ser particularmente ricos em compostos fenólicos, principalmente em taninos condensados (Sun, *et al.* 2001b).

Uma breve reflexão sobre o teor de compostos fenólicos dos vinhos em função do tipo de vinho e da tecnologia permite-nos dizer que, nos vinhos tintos, poderemos encontrar teores de 1 a 5 g/l de compostos fenólicos totais (expresso em ácido gálico), enquanto nos vinhos brancos encontramos normalmente valores de 0,5 a 1,0 g/l, sobretudo em vinhos brancos elaborados pela tecnologia clássica da "Bica aberta". (Quadro I)

Todavia, se praticamos um simples contacto com a madeira (Laureano *et al.*, 1998), uma maceração pelicular, uma maceração carbónica ou sobretudo uma curtimenta (maceração) de 6 dias por exemplo, tal como se faz na vinificação de uvas tintas, os teores em compostos fenólicos totais poderão atingir valores da ordem de 1500 mg/l, dos quais as proantocianidinas representam uma parte muito relevante (Laureano *et al.*, 2003).

Assim, nestas condições, se em vez de todos os compostos fenólicos, isolarmos e quantificarmos apenas as proantocianidinas, os valores encontrados poderão não ser substancialmente diferentes entre brancos e tintos.

Quadro I. Teores em compostos fenólicos de vinhos brancos e tintos: uma breve reflexão.

Tipo de Vinho (Tecnologia)		Compostos Fenólicos Totais (g/l)	Proantocianidinas (g/l)
Vinho Branco	Clássica	0,5 – 1	Vestígios até 0,005
	Fermentação e Maturação em Madeira	0,5 – 1	0,005
	Maceração Pelicular (ou pré-fermentativa)	1	0,015 – 0,100
	Maceração Carbónica	> 1	> 0,100
	Curtimenta (maceração de 2 a 6 dias, por exemplo)	1,5	0,400 – 0,900
Vinho Tinto	Várias	1 – 5	0,8 – 2,0

De facto, encontramos apenas quantidades vestigiais de taninos condensados em vinhos da

tecnologia clássica de “bica aberta”, para valores que poderão atingir as 100 mg/l em vinhos elaborados com maceração pelicular (resultados obtidos com a Casta Esgana Cão de Bucelas) (Ricardo da Silva *et al*, 2001), ou ainda 900 mg/L de taninos condensados obtidos em 2002, num vinho branco elaborado a partir da Casta Alvarinho (Laureano *et al*, 2003), com curtimenta de cerca de dois dias. Estes valores aproximam-se dos observados em vinhos tintos obtidos com tempos de curtimenta similares cujos teores variam entre 800 a 2000 mg/l, de acordo com a literatura.

## Transformações durante a vinificação e a maturação do vinho

Durante a vinificação e a maturação do vinho, as antocianinas são progressivamente convertidas em pigmentos mais estáveis envolvendo também os taninos. Os compostos resultantes, hoje em dia formalmente identificados, resultam da condensação directa (Guerra, 1996; Remy *et al*, 2000; Vivar-Quintana *et al*, 2002) entre antocianinas e flavanóis (proantocianidinas) ou envolvendo o acetaldeído (Atanasova *et al*, 2002). É provável que outros aldeídos, ou moléculas com função aldeído possam participar nestas reacções. Também as antocianinas podem reagir com as próprias antocianinas, e os flavanóis com outras moléculas de flavanóis, com ou sem intervenção do acetaldeído.

Mais recentemente, uma nova classe de pigmentos derivados das antocianinas, designados por piranoantocianinas ou vitisinas, foi detectada em vinhos. Resultam da cicloadição em C4, e com o grupo oxidrilo em C5 da antocianina nativa, com dois carbonos ligados duplamente de outra molécula. Muitas moléculas existentes no mosto e no vinho são capazes de originar vitisinas, como sejam o ácido pirúvico, o ácido  $\alpha$ -cetoglutárico, (Bakker *et al*, 1997; Fulcrand *et al*, 1998; Mateus *et al*, 2001), o acetaldeído, a acetoina (Benabdeljalil *et al*, 2000; Hayasaka e Asenstorfer, 2002), o diacetil (Castagnino e Vercauteren, 1996) e muito recentemente o 4-vinilfenol, o 4vinilguaicol, o 4-vinilcatecol, o 4-vinilsiringol ou os seus precursores, respectivamente o ácido cumárico, o ácido ferúlico, o ácido cafeico e o ácido sinápico (Cameira dos Santos *et al*, 1996; Hayasaka e Asenstorfer, 2002; Schwartz *et al*, 2003).

As piranoantocianinas, que se supõe também reagirem com os próprios flavanóis (nativos ou já de si derivados), apresentam uma cor vermelho alaranjada ou atijolada, são muito estáveis, resistindo à descoloração pelo SO<sub>2</sub> e expressam uma cor mais intensa a pH elevados, que as antocianinas suas precursoras (Dallas e Laureano, 1994; Bakker *et al*, 1997; Bakker e Timberlake, 1997; Vivar-Quintana *et al*, 2002; Mateus *et al*, 2002).

Muito recentemente (Mateus *et al*, 2003) uma nova classe de pigmentos derivados das antocianinas (pigmentos azuis), denominados de portisinas, foram isolados directamente a partir de Vinhos do Porto. As portisinas formam-se a partir da reacção entre o aduto antocianina-ácido pirúvico e o flavanol, com intervenção do acetaldeído (aduto vinilflavanol), mas a sua real contribuição para a cor do vinho não está ainda avaliada.

## Referência Bibliográficas

- ATANASOSA, V.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutounet, M. (2002) – Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Anal. Chim. Acta.* **458**:15-27.
- BAKKER, J.; Timberlake, C. F. (1985) – The distribution of anthocyanins in grape skin extracts of Port Wine cultivars as determined by high performance liquid chromatography. *J.Sci.Food Agric.*, **36**:1315-1324.
- BAKKER, J.; Timberlake, C. F. (1997) – Isolation, identification and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wines. *J.Agric.Food Chem.*, **45**:35-43.

- BAKKER, J.; Bridle, P.; Honda, T.; Kuwano, H.; Saito, N.; Trahara, N. e Timberlake, C. (1997) – Identification of an anthocyanin occurring in some red wines. *Phytochemistry*, **44**:1375-1382.
- BENABDELJALIL, C.; Cheynier, V.; Fulcranf, H.; Haikiki, A.; Mosaddak, M. ; Moutounet, M. (2000) – Mise en évidence de nouveaux pigments formés par réaction des anthocyanes avec des metabolites de levure. *Sci. Alim.* **20**:203-220.
- BOURZEIX, M.; Weyland, D. ; Heredia, N. (1986) - Etude des catechines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres derives de la vigne. *Bull. OIV*,**59**:1171-1254.
- CAMEIRA dos Santos, P.J.; Brillouet, J.M.; Cheynier, V.; Moutounet, M. (1996) – Detection and partial characterisation of new anthocyanins derived pigments in wine. *J. Sci. Food Agric.* **70**:204-208.
- CASTAGNINO, C.; Vercauteren, J. (1996) – Castavinol, a new series of polyphenols from Bordeaux red wines. *Tetrah. Letters.* **37**:7739-7742.
- CHEYNIER, V.; J. Rigaud; J.M. Souquet; J.M. Barillere; M. Moutounet (1989) - Effect of pomace contact and hyperoxidation on the phenolic composition and quality of Grenache and Chardonnay wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **40**:36-42.
- CZOCHANSKA, Z.; Foo L.Y.; Porter L.J. (1979) – Compositional changes in lower molecular weight flavans during grape maturation. *Phytochemistry*, **18**:1819-1822.
- CZOCHANSKA, Z.; Foo L.Y.; Newman, R.H.; Porter L.J. (1980) – Polymeric proanthocyanidins. Stereochemistry, structural units and molecular weight. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 2278-2286.
- DALLAS, C.; Laureano, O. (1994) - Effects of pH, sulfur dioxide, alcohol content, temperature and storage time on the colour composition in a young Portuguese red wines. *J. Sci. Food Agric*, **65**: 477-485.
- ESCRIBANO-BAILÓN, M.T. Gutiérrez-Fernández; Rivas-gonzalo, J.C.; Santos Buelga, C. (1992) – Characterization of procyanidins of *Vitis Vinifera* variety Tinta del País grape seeds. *J. Agric. Food Chem.*, **40**:1794-1799.
- FONG, R.A.; Kepner, R.E.; Webb, A.D. (1971) – Acetic acid acylated anthocyanin pigments in the grape skins of a number of varieties of *Vitis Vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.*, **22**:150-155.
- FULCRAND, H.; Benabdeljalil, C.; Rigaud, J.; Cheynier, V. e Moutounet, M. (1998) – A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins. *Phytochem.* **47**:1401-1407.
- GUERRA, C.C. (1997) – Recherches sur les interactions anthocyanes-flavanols: application à l'interpretation chimique de la couleur des vins rouges. Thèse de Doctorat. Université Victor Segalen Bordeaux 2, France.
- GUERZONI, M.; Zironi, R.; Intrieri, C.; Magnanini, E. (1981) - Stabilisation of white wine by early hyperoxidation of must. *Food Technol. in Australia*, **39**:442-446.
- HASLAM, E. (1977) – Review. Symmetry and promiscuity in procyanidin biochemistry. *Phytochemistry*, **16**:1625-1640.
- HASLAM, E. (1980) – *In vino veritas*: Oligomeric procyanidins and the aging of red wines. *Phytochemistry*, **19**:1577-1582.
- HAYASAKA, Y e Asenstorfer, R.E. (2002) – Screening for potential pigments derived from anthocyanins in red wine using nanoelectrospray tandem mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **50**:756-761.
- JOUBE, C.; Cabanis, J.C.; Bourzeix, M.; Heredia, N.; Rosec, J.P.; Vialatte, C. (1989) – Teneurs en catéquinaes et procyanidols de vins blancs et rosé ; effets du collage par la caséine. *Rev. Franç. Oenol. (Cahier Scientifique)* **29**:14-20.

LANDRAULT, N., Poucheret, P., Azay, J., Krosniak, M., Gasc, F., Jenin, C., Cros, G, Teissedre, P.L. (2003) – Effect of a polyphenols-enriched Chardonnay white wine in diabetic rats. *J. Agric. Food Chem.* 51:311-318.

LAUREANO, O.; Ricardo da Silva, J.M.; Sousa, I. (1998) – Fermentação e conservação de vinhos brancos varietais em madeira. *Enologia*, 31/32: 27- 30.

LAUREANO, O.; Ricardo da Silva, J.M.; Sousa, I. (2003) – A hora dos brancos está a chegar! Os vinhos brancos têm ou não uma quantidade de compostos fenólicos adequada a promover efeitos benéficos para a saúde humana? *Revista de Vinhos*, 163:118-122.

LEA, A.G.H.; Bridle, P.; Timberlake, C.F. e Singleton V.L. (1979) – The procyanidins of white grapes and wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30:289-300.

MATEUS, N.; Silva, A.; De Freitas, V.; Vercauteren, J. ; De Freitas, V. (2001) – Occurrence of anthocyanins-derived pigments in red wines. *J. Agric. Food Chem.*, 49:4836-4840.

MATEUS, N.; Silva, A.; Santos-Buelga, C.; Rivas-Gonzalo, J. e De Freitas, V. (2002) – Identification of anthocyanin-flavanol pigments in red wines by NMR and mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 50:2110-2116.

MATEUS, N.; Silva, A.M.S.; Rivas-Gonzalo, J.; Santos-Buelga, C.; De Freitas, V. (2003) –A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines. *J. Agric. Food Chem.*, 51:1919-1923.

MONAGAS, M.; Gomez-Cordevez, C.; Bartolomé, B.; Laureano, O.; Ricardo da Silva, J.M. (2003) – Monomeric oligomeric and polymeric flavan-3-ol composition of wines and grapes from *Vitis Vinifera L.* cv. Graciano, Tempranillo and Cabernet Sauvignon. *J. Agric. Food Chem.*, 51:6475-6481.

MULLER-SPATH, A. (1977) - Connaissances nouvelles sur L'influence de l'oxygène en vinification vue sous l'angle de la pratique. *Die Weinmirtschaft*,6:1-12.

NAGEL, C.W.; Graber W.R. (1988) - Effect of must oxidation on quality of white wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 39:1-4.

PIERGIOVANI, L.; Volonterio, G. (1983) – Studio della frazione antocianica delle uva. Nota II. Variazione di composizione durante la maturazione. *Technol. Aliment. Imbottigliamento*, 6:22.

RAMEY, D.; Bertrand, A.; Ough; C.S.; Singleton, V.J.; Sanders, E. (1986) - Effects of skin contact temperature on Chardonnay must and wine composition. *Am. J. Enol. Vitic.* 37:99-106.

RANKINE, B.C.; Kepner, R.E.; Webb, A.D. (1958) – Comparison of anthocyanin pigments of vinifera grapes. *Am. Technol. Agric.*, 9:105.

REMY, S.; Fulcrand, H.; Labarbe, B.; Cheynier, V. e Moutounet, M. (2000) – First confirmations in red wine of products resulting from direct anthocyanin-tannin reactions. *J. Sci. Food Agric*, 80:745-751.

RICARDO da Silva, J.M.; Rigaud, J.; Cheynier, V.; Cheminat, A. e Moutounet, M. (1991) – Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. *Phytochemistry*, 30: 1259-1264.

RICARDO-DA-SILVA, J.M.; Rosec, J.P.; Bourzeix, M.; Mourgues, J.; Moutounet, M. (1992a) - Dimer and trimer procyanidins in Carignan and Mourvedre grapes and red wines. *Vitis*, 31:55-63.

RICARDO-DA-SILVA, J.M.; Belchior, A.P.; Spranger, M.J.; Bourzeix, M. (1992b) - Oligomeric procyanidins of three grapevine varieties and wines from Portugal. *Sci. Aliments*, 12:223-237.

- RICARDO-DA-SILVA, J.M.; Cheynier, V.; Samson, A.; Bourzeix, M. (1993) - Effect on pomace contact, carbonic maceration and hyperoxidation on the procyanidin composition of Grenache blanc wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **44**: 168-172.
- RICARDO da Silva, J.M.; Filipe, N.; Laureano, O. (2001) – Oligomeric and polymeric proanthocyanidin quantification in white wines. *Abstracts book of the 2nd Symposium "In Vino Analytica Scientia"*, 152-154, Bordeaux.
- RIGAUD, J.; Perez-Illarbe, J.; Ricardo da Silva, J.M. e Cheynier, V. (1991) – Micro method for the identification of proanthocyanidin using thiolysis monitored by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, **540**: 401-405.
- ROGGERO, J.P.; Ragonnet, B; Coen, S. (1984) – Analyse fine des anthocyanines des vins et des pellicules de raisin par la technique HPLC. *Vigne & Vins*, **327**:28-42.
- SCHWARTZ, M.; Wabnitz, T.C. e Winterhalter, P. (2003) – Pathways leading to the formation of anthocyanin-vinylphenol adducts and related pigments in red wines, *J. Agric. Food Chem.* **51**:386-387.
- SINGLETON, V.J.; Zaya, J.; Trousdale, E. (1980) - White table wine quality and polyphenol composition as affected by must SO<sub>2</sub> content and pomace contact time. *Am J. Enol. Vitic.*, **31**:14-20.
- SOUQUET, J.M.; Cheynier, V.; Brossaud, F. e Moutounet, M. (1996) – Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry*. **43**:509-512.
- SOUQUET, J.M.; Labarbe, B.; Le Guernevé, C.; Cheynier, V.; Moutounet, M. (2000) – Phenolic composition of grape stems. *J.Agric.Food Chem.*, **48**:1076-1080.
- SU, C.T.; Singleton, V.L. (1969) – Identification of three flavan-3-ols from grapes. *Phytochemistry*, **8**:1553-1558.
- SUN, B.S.; Leandro, C.; Ricardo da Silva, J.M. e Spranger, I. (1998) – Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization. *J.Agric.Food Chem.*, **46**:1390-1396.
- SUN, B.S.; Pinto, T.; Leandro, M.C.; Ricardo da Silva, J.M. e Spranger, M.I. (1999) – Transfer of catechins and proanthocyanidins from solid parts of grape cluster into wines. *Am.J.Enol.Vitic.*, **50**: 179-184.
- SUN, B.S.; Ricardo da Silva, J.M. e Spranger, M.I. (2001a) – Quantification of catechins proanthocyanidins in several portuguese grapewine varieties and red wines. *Ciência Téc. Vitiv.*, **16**:65-79.
- SUN, B.H.; Spranger, M.I.; Rouque-do-Vale, F.; Leandro, C.; Belchior, P (2001b) – Effect os different winemaking technologies on phenolic composition in Tinta Miúda red wines. *J. Agric. Food. Chem.* **49**:5809-5816.
- VIVAR-Quintana, A.M.; Santos-Buelga, C.; Francia-Aricha, E. e Rivas-Gonzalo, J.C. (2002) – Anthocyanin derived pigments and colour of red wines. *Anal. Chim.Acta.* **458**:147-155.
- WEINGES, K e Piretti, M.V. (1971) – Isolierung des procyanidins B1 aus weintrauben. *Leibigs Ann. Chem. Dtsch.* **748**:218-220.
- WULF, L-W; Nagel, C.W. (1978) – High-pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins in *Vitis vinifera*. *Am.J.Enol.Vitic.*, **29**:42-49.