

COMPUESTOS FENÓLICOS, ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE, CONTENIDO DE RESVERATROL Y COMPONENTES DEL AROMA DE 8 VINOS PERUANOS

Rodrigo Salazar^a, Giovana Espinoza^b, Candy Ruiz^b,
María de Fátima Fernández^b, Rosario Rojas^{*a,b}

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo conocer las propiedades fisicoquímicas, actividad antioxidante, componentes del aroma y contenido de resveratrol y quercetina de 8 vinos peruanos. Se encontró que las densidades relativas de los vinos están dentro del rango de 0,9916 a 1,0174 g/mL, mientras que los valores de pH varían de 3,18 a 3,97. Mediante métodos espectrofotométricos se pudo cuantificar la concentración de fenoles totales (2374,25 a 3610,43 mg/L), flavonoides totales (1869,19 a 3138,85 mg/L) y antocianinas totales (102,64 a 317,50 mg/L). Por medio de cromatografía líquida de alta performance (HPLC) se pudo detectar la presencia del compuesto *trans*-resveratrol en 6 de los 8 vinos peruanos evaluados. El vino Tabernero Malbec-Merlot contiene la mayor concentración de dicho compuesto ($0,56 \pm 0,03$ $\mu\text{g/mL}$) y, además, es el que presenta la mejor actividad antioxidante en el test de DPPH. Por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) se pudo determinar que los compuestos volátiles de mayor concentración en el aroma de los vinos fueron el ácido sórbico, feniletanol, ácido propanoico y monoetil éster del ácido butanodioico.

Palabras clave: vinos, *trans*-resveratrol, actividad antioxidante, quercetina, flavonoides.

PHENOLIC COMPOUNDS, ANTIOXIDANT ACTIVITY, RESVERATROL CONTENT AND VOLATILE COMPONENTS OF 8 PERUVIAN WINES

ABSTRACT

The aim of this investigation was to evaluate some physicochemical properties, the antioxidant activity, the aroma components and resveratrol and quercetin contents of 8 Peruvian wines. We found that the density of the selected wines was in the range of 0,9916 – 1,0174 g/mL, while the pH values were between 3,18 and 3,97. Spectrophotometric methods were used to determine the concentrations of total phenolics (2374,25 – 3610,43 mg/L), flavonoids (1869,19 – 3138,85 mg/L) and anthocyanins (102,64 – 317,50 mg/L). The compound *trans*-resveratrol was detected by means of High Performance Liquid Chromatography (HPLC) on 6 of the 8 Peruvian wines selected for the present study. The Tabernero Malbec-Merlot wine had the highest concentration of this compound ($0,56 \pm 0,03$ $\mu\text{g/mL}$) and the best antioxidant activity on the DPPH test. GC-MS studies on the aroma of the

^a Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú, rosario.rojas@upch.pe

^b Unidad de Investigación en Productos Naturales. Laboratorios de Investigación y Desarrollo, Facultad de Ciencias y Filosofía. Universidad Peruana Cayetano Heredia.

evaluated wines showed that the major compounds were sorbic acid, phenylethyl alcohol, propanoic acid and ethyl hydrogen succinate.

Key words: wines, trans-resveratrol, antioxidant activity, polyphenols, quercetin, flavonoids.

INTRODUCCIÓN

El vino es un licor que se obtiene por fermentación del jugo de uva.¹ Su consumo está asociado a la disminución del riesgo coronario y prevención de enfermedades crónicas asociadas al estrés oxidativo (arterioesclerosis, artritis, demencia, cáncer).^{2,3} Las propiedades beneficiosas del vino aparentemente se deben a su capacidad antioxidante por su alto contenido de compuestos fenólicos.

Se ha demostrado que algunos compuestos fenólicos presentes en el vino, como el resveratrol, ácido gálico y quercetina, tienen actividades contra alergias, inflamación, hipertensión, artritis y carcinógenos.⁴

El *trans*-resveratrol (3,5,4'-trihidroxiestilbeno) es producido naturalmente por la especie *Vitis vinifera* en respuesta a situaciones de estrés, tal como son las infecciones microbianas e irradiación UV. Esta fitoalexina es usada para el tratamiento de varias enfermedades, incluyendo la dermatitis, gonorrea, fiebre, hiperlipidemia, arterioesclerosis e inflamaciones.⁵ Otro de los compuestos importantes en el vino es la quercetina, un flavonol que se genera ampliamente en plantas y tiene una presencia significativa en el vino tinto.⁶

Hasta principios del siglo XX el olor del vino se atribuía a una sola sustancia, el “ácido enántico”; con los avances de la tecnología se ha llegado a identificar a más de 1000 compuestos en el aroma; sin embargo, aún no se tiene una tarjeta de identidad para cada tipo de vino.¹ Hasta la fecha, no se han reportado trabajos previos sobre los compuestos volátiles de vinos peruanos.

En el presente trabajo, además de evaluar la actividad antioxidante, el contenido total de fenoles, flavonoides, antocianinas y quercetina en 8 vinos peruanos, se puso énfasis en determinar el contenido de resveratrol y la composición química de sus aromas, con el objetivo de contribuir al desarrollo futuro de protocolos de control de calidad.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos.

Espectrofotómetro Shimadzu Uv/Vis 1240. Cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC), Elite LaChrom: bomba L-2130, detector DAD L-2455, Software EZChrom Elite Client/Server versión 3.2. La columna analítica utilizada fue Purospher® STAR RP-18e (250 mm x 4,6 mm, 5 µm de tamaño de partícula). Cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890A* acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies 5975*. Se empleó una columna capilar polar HP-FFAP (30 m x 250 µm x 0,25 µm).

Reactivos.

1,1-difenil-2-picril-hidrazilo, Folin-Ciocalteu y quercetina fueron obtenidos de Sigma-Aldrich, mientras que *trans*-resveratrol fue gentilmente donado por el Dr. Fabricio Medina-Bolívar, profesor asociado del Arkansas Biosciences Institute, Arkansas State University.

Muestra.

Se analizaron 8 vinos peruanos de los cuales 6 fueron adquiridos en cadenas de supermercados en Lima y 2 en el valle de Lunahuaná. En la tabla 1 se muestran los vinos adquiridos según las variedades de uvas utilizadas en su elaboración, marca y lugar de procedencia.

Determinación de la densidad relativa.

Para determinar la densidad de los vinos, se utilizó un picnómetro con termómetro incorporado. Se calculó la densidad del vino de la siguiente manera:

$$\text{Densidad vino} = \left[\frac{P.P. \text{ vino} - P.P. \text{ vacío}}{P.P. \text{ agua} - P.P. \text{ vacío}} \right] \times \text{Densidad H}_2\text{O}$$

Donde P.P. es el peso del picnómetro lleno con la muestra (agua o vino).

Tabla 1. Procedencia y tipos de vinos peruanos escogidos para el estudio

Variedad	Región	Marca	Tipo	No. Lote
Malbec-Merlot	Ica	Tabernero	Tinto	31109
Borgoña	Cañete	Santiago Queirolo	Semi-Seco	NP*
Borgoña	Lunahuaná	La Casa na del Valle	Tinto	NP*
Quebranta	Lunahuaná	La Casona del Valle	Tinto	NP*
Tannat	Ica	Santiago Queirolo	Tinto	A08-D-10909
Shiraz	Cañete	Santiago Queirolo	Tinto	A02-D-260508
Rubi Red-Grenache -Malbec	Río Chillón	E. Copello	Tinto/Semi -Seco	8909.1
Malbec-Tannat-Syrah	Ica	Tacama	Tinto	NP*

*No presenta número de lote

Determinación del pH.

Se tomó 30 mL de cada vino en un matraz erlenmeyer de 50 mL y se midió el pH con un potenciómetro (Hanna Instruments) calibrado en el rango de 4 a 7.

Determinación de compuestos fenólicos.

Se aplicó el método de Folin-Ciocalteu descrito por Gracia *et al.*⁷ Se utilizó una curva de calibración de ácido gálico cuyo rango de concentraciones fue de 2 a 4 mg/L. Las muestras de vinos fueron diluidas al 2% con H₂O mili-Q. Las absorbancias respectivas fueron medidas a 760 nm en un espectrofotómetro. Los vinos fueron analizados por triplicado y los resultados fueron expresados en mg de ácido gálico/L de vino.

Determinación de flavonoides.

El contenido de flavonoides en 1 mL de vino sin diluir fue determinado mediante el ensayo colorimétrico con AlCl₃ propuesto por Ivanova *et al.*⁸ Para la cuantificación se elaboró una curva de calibración de quercetina a concentraciones entre 180 a 360 mg/L. Las lecturas de absorbancia fueron realizadas en un espectrofotómetro a la longitud de onda de 510 nm. El contenido de flavonoides totales fue expresado como mg de quercetina por litro de vino.

Determinación de antocianinas totales.

La determinación de antocianinas totales se hizo usando el método propuesto por Di Stefano *et al.*⁹, descrito por Ivanova *et al.*⁸ Se mezcló 200 µL de cada vino con 4 ml de una solución de

etanol/H₂O/HCl conc. (70:30:1) e inmediatamente después se midió la absorbancia a 540 nm en un espectrofotómetro. Debido a la falta del estándar malvidin-3-glucósido, el contenido total de antocianinas se calculó usando la siguiente ecuación propuesta por Di Stefano:

$$TA_{540\text{ nm}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = A_{540\text{ nm}} \times 16,7 \times d$$

Donde: $A_{540\text{ nm}}$ es la absorbancia a 540 nm y d es la dilución del vino.

Determinación de quercetina y *trans*-resveratrol.

Las concentraciones de quercetina y resveratrol en los vinos fueron determinadas por HPLC bajo las condiciones cromatográficas del método propuesto por Lamuela-Raventós *et al.*¹⁰ El flujo fue de 1,5 mL/min y la fase móvil consistió de una mezcla de eluyente A (1% de ácido acético en agua) y eluyente B (1% de ácido acético en acetonitrilo) bajo la siguiente condición de gradiente: 10 min, 82% A : 18% B; 10 min, 60% A : 40% B; 10 min, 100 % A. Longitud de onda de monitoreo: resveratrol a 306 nm y quercetina a 370 nm.

Las muestras fueron pasadas por un filtro Whatman 0,45 μm y luego inyectadas directamente al HPLC.

Se realizaron las curvas estándar para resveratrol y quercetina, cuyos rangos de concentración fueron de 0,06 - 3 ppm y 0,1 - 5 ppm, respectivamente. Las determinaciones por HPLC fueron realizadas por triplicado.

Componentes del aroma.

Se utilizó el método descrito por Ortega *et al.*¹¹ En un tubo de centrifuga de 15 mL se colocó 4,5 g de (NH₄)₂SO₄, 3 mL de vino, 7 mL de H₂O mili-Q y 1 mL de diclorometano. Se agitó cada tubo por 1 hora y luego se centrifugó a 2500 rpm por 10 minutos. Luego de la visualización de 2 fases, se inyectó la fase de diclorometano en el GC-MS. La temperatura del horno del cromatógrafo de gases se mantuvo a 60 °C por 3 minutos, para luego iniciar un gradiente de temperatura (4 °C/min) hasta alcanzar 170 °C, manteniendo esta temperatura final por 12 minutos. El gas de arrastre usado fue helio a un flujo de 0,6 ml/min. El volumen de inyección fue 3 μL con un split ratio 1:5.

Actividad antioxidante (test de DPPH).

Se usó la técnica descrita por Ávalos *et al.*³ para determinar la actividad antioxidante de los vinos. Las mezclas de reacción estaban compuestas de 1,5 ml de DPPH (3,6 mg/100mL etanol) y 0,1 mL de las muestras de vino diluidas en un rango de concentración de 0,5 a 16%.

La mezcla de reacción fue leída a los 30 minutos en un espectrofotómetro a 517 nm.

Para calcular la actividad antioxidante de los vinos se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Actividad antioxidante (\%)} = \left(\frac{AC - AM - AB}{AC} \right) \times 100$$

Donde AM es la absorbancia de la muestra + DPPH, AB es la absorbancia del blanco (muestra + etanol) y AC es la absorbancia del blanco del reactivo (DPPH + etanol).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La densidad relativa de los vinos estudiados se encontró en el rango de 0,9916-1,0174 g/cm³. Los valores de pH encontrados están dentro del rango de 3 a 4, siendo el vino Borgoña (SQ) el de pH más ácido (tabla 2).

Tabla 2. Algunas características fisicoquímicas de los vinos estudiados

Marca (variedad)	Color	pH	Densidad (g/mL)
Tabernero (M/M)	Tinto	3,56	0,9969
Santiago Queirolo (Borgoña)	Rosado	3,18	1,0174
La Casona del Valle (Borgoña)	Violeta	3,89	1,0165
La Casona del Valle (Quebranta)	Violeta	3,97	1,0041
Santiago Queirolo (Tannat)	Rojo	3,61	0,9922
Santiago Queirolo (Shiraz)	Tinto	3,82	0,9916
E. Copello (RR/G/M)	Rojo tinto	3,38	1,0165
Tacama (M/T/S)	Violáceo	3,62	0,9936

En la tabla 3 se resume los contenidos totales de compuestos fenólicos, flavonoides y antocianinas obtenidos por métodos espectrofotométricos para los 8 vinos estudiados; así como sus actividades antioxidantes cuantificadas mediante el test de DPPH.

Tabla 3. Contenido de compuestos fenólicos y actividad antioxidante de 8 vinos

Marca (variedad)	Ácido gálico (mg/L)	Quercetina (mg/L)	Antocianinas totales (mg/L)	Concentración efectiva media (% v/v) de actividad antioxidante
Tabernero (M/M)	3117,66 ±0,84	3039,73±0,33	180,03±4,79	1,83±4,80
Santiago Queirolo (Borgoña)	2556,91±0,75	1869,19±0,94	102,64±2,09	7,40±0,72
La Casona del Valle (Borgoña)	3610,43±1,04	2692,42±0,42	173,36±4,80	2,72±1,33
La Casona del Valle (Quebranta)	3257,85±0,89	2848,88±0,37	179,09±6,11	2,53±1,67
Santiago Queirolo (Tannat)	3572,20±1,03	3087,24±0,32	219,66±2,31	4,35±0,58
Santiago Queirolo (Shiraz)	2990,22±0,79	2823,48±0,38	115,73±1,32	9,25±1,93
E. Copello (RR/G/M)	2374,25±0,83	2154,25±0,70	213,69±4,33	2,83±0,07
Tacama (M/T/S)	3321,57±0,92	3138,85±0,31	317,50±1,16	4,70±0,02

La concentración de los compuestos fenólicos de los vinos estuvo en el rango de 2370 a 3610 mg/L, siendo los vinos La Casona del Valle (Borgoña) y Santiago Queirolo (Tannat) los de más alto contenido. Muñoz *et al.*⁴ observaron en otros vinos peruanos concentraciones entre 627 a 3321 mg/L de fenólicos totales, mientras que Ivanova *et al.*⁸ obtuvieron valores más bajos (entre 1119 y 1515 mg/L de contenido fenólico total) en vinos serbios.

La concentración de flavonoides totales estuvo en el rango de 1870 a 3139 mg/L, con el vino Tacama (M/T/S) presentando el mayor contenido de dichos compuestos. Asimismo, el vino Tacama (M/T/S) fue el que presentó la mayor concentración de antocianinas (317,50 mg/L). En general, son los vinos tintos los que presentan la mayor cantidad de antocianinas, tal como reportan los estudios de Ivanova *et al.*⁸ (237 a 267 mg/L) y Radovanovic *et al.*¹² (205,88 a 1940,28 mg/L).

El flavonoide quercetina posee propiedades antioxidantes ya reconocidas en estudios previos,³ por lo que es importante cuantificar su presencia por métodos analíticos como la cromatografía líquida de alta performance (HPLC). Como se puede observar en la tabla 4, todos los vinos estudiados presentaron niveles detectables de dicho compuesto, siendo el vino Santiago Queirolo (Shiraz) el que presentó la mayor concentración ($3,23 \pm 0,29 \mu\text{g/mL}$). Muñoz *et al.*⁴, obtuvieron valores similares del contenido de quercetina en otros vinos peruanos ($0,19\text{-}7,74 \mu\text{g/mL}$).

Tabla 4. Contenido de *trans*-resveratrol y quercetina en 8 vinos peruanos

Marca (variedad)	Resveratrol \pm DS ($\mu\text{g/mL}$)	Quercetina \pm DS ($\mu\text{g/mL}$)
Tabernero (M/M)	$0,56 \pm 0,03$	$2,71 \pm 0,13$
Santiago Queirolo (Borgoña)	$0,11 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,06$
La Casona del Valle (Borgoña)	$0,08 \pm 0,01$	$2,57 \pm 0,07$
La Casona del Valle (Quebranta)	$0,11 \pm 0,02$	$2,39 \pm 0,21$
Santiago Queirolo (Tannat)	No detectable	$0,16 \pm 0,01$
Santiago Queirolo (Shiraz)	$0,28 \pm 0,01$	$3,23 \pm 0,29$
E. Copello (RR/G/M)	No detectable	$0,24 \pm 0,15$
Tacama (M/T/S)	$0,38 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,04$

El compuesto *trans*-resveratrol es de gran interés en la salud humana debido al efecto benéfico que tiene en la reducción del riesgo de enfermedades cardiovasculares en los consumidores moderados de vino.² Estudios hechos por Lamuela-Raventós *et al.*,¹⁰ obtuvieron concentraciones de *trans*-resveratrol entre 0,60 y 8 $\mu\text{g/mL}$ en vinos de España, mientras que los vinos italianos estudiados por Careri *et al.*⁵ mostraron valores de 0,56 a 2,63 $\mu\text{g/mL}$. No existen estudios previos sobre el contenido de resveratrol en vinos peruanos. En el presente estudio, 2 de los 8 vinos escogidos no mostraron niveles detectables de dicho compuesto, mientras que en los restantes se observaron valores relativamente bajos (tabla 4). El vino Tabernero (M/M) fue el que presentó el mayor contenido de *trans*-resveratrol ($0,56 \pm 0,03 \mu\text{g/mL}$).

En general, los vinos con mayor concentración de compuestos fenólicos presentan mayor actividad antioxidante *in vitro*. El vino Tabernero (M/M), que presentó una alta concentración de compuestos fenólicos y el mayor contenido de resveratrol, fue el que mostró mayor actividad antioxidante (tablas 3 y 4).

El estudio de los compuestos volátiles de los vinos por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) mostró como componentes principales al etil-succinato, ácido sórbico, feniletanol y ácido propanoico (tabla 5).

El monoetil éster del ácido butanodioico se forma de manera lenta durante la fermentación del vino y sirve como conservante del vino ante la formación de bacterias.¹³ El ácido sórbico es un aditivo utilizado en los vinos como preservativo por sus propiedades antimicrobianas, antifúngico y antibacteriano. El feniletanol es un alcohol que además de poseer propiedades antimicrobianas, presenta un olor aromático a rosas. El ácido propanoico es utilizado como preservativo e inhibe a mohos y bacterias.¹⁴

Esta es la primera investigación que reporta el contenido de *trans*-resveratrol y los componentes del aroma de vinos producidos en el Perú.

Tabla 5. Componentes del aroma de los 8 vinos peruanos

Compuestos	t _R (min.)	% en la muestra (áreas relativas)							
		Borgoña (La Casona del Valle)	Borgoña (SQ)	Quebranta (La Casona del Valle)	RR/G/M. (E.Copelo)	Tannat (S Q)	Shiraz (S Q)	M M (Tabernero)	M/T/S Tacama /S)
3- Hidroxi-2-butanona	4,49	--	--	--	--	--	--	--	12,7
2-Hidroxipropanoato de etilo	5,42	8,3	5,0	9,2	39,5	27,6	34,4	29,8	27,9
Ácido acético	8,10	2,2	--	2,2	0,7	--	--	--	--
2,3-Butanodiol	10,20	--	--	--	--	--	4,3	--	--
?- Butirolactona	12,60	2,5	--	3,7	0,7	1,9	4,3	1,7	--
Dietil éster del ácido succínico	13,37	--	3,8	1,2	2,3	9,8	11,4	6,5	6,9
Etil éster del ácido isoaléxico	16,74	--	--	--	--	1,0	--	--	1,0
1,2,4,5-Tetraetil-ciclohexano	18,02	0,6	--	--	--	--	--	--	--
Alcohol bencilico	18,45	0,9	--	0,7	1,3	--	--	--	--
2-Feniletanol	19,16	18,5	23,6	18,5	9,1	23,1	31,4	28,7	23,1
Dietil éster del ácido hidroxibutanodioico	22,29	--	2,6	--	--	--	--	--	--
Ácido octanoico	22,48	--	--	--	0,5	--	1,6	--	--
Ácido sórbico	24,94	58,2	44,7	57,3	25,4	7,9	--	--	--
5-Oxotetrahydro furan-2-carboxilato de etilo	26,82	--	--	--	--	0,1	--	--	--
Ácido n-decanoico	26,92	--	--	--	1,8	--	1,3	--	--
2,4-Diterbutilfenol	27,65	1,1	--	0,6	0,4	1,2	1,6	--	0,7
2,5-Dihidrotiofeno	28,99	1,0	--	--	--	--	1,5	--	--

sigue ...

...viene

N-Aminopirrolidina	28,99	--	--	0,8	0,3	--	--	--	--
Monoetil éster del ácido butanodioico	29,90	6,8	13,7	5,7	12,9	25,9	8,1	33,3	27,6
Ácido dodecanoico	31,02	--	--	--	1,3	--	--	--	--
5-Hidroximetil)furfural	32,80	--	6,6	--	0,5	--	--	--	--
Ácido tetradecanoico	36,41	--	--	--	3,5	1,7	--	--	--

CONCLUSIONES

El análisis de la composición química de los vinos peruanos evaluados mostró una concentración de fenoles totales dentro del rango de 2374,25 a 3610,43 mg/L; una concentración de flavonoides totales de 1869,19 a 3138,85 mg/L, y una concentración de antocianinas totales de 102,64 a 317,50 mg/L. En general, los vinos tintos presentaron un mayor contenido de compuestos fenólicos y mayor actividad antioxidante que los vinos rosados. Se ha podido detectar por medio de HPLC la presencia del compuesto *trans*-resveratrol en 6 de los 8 vinos peruanos evaluados. El vino Taberero (Malbec-Merlot) contiene la mayor concentración de dicho compuesto ($0,56 \pm 0,03 \mu\text{g/mL}$) y además, es el que presenta la mejor actividad antioxidante en el test de DPPH. En el análisis del aroma de los vinos por GC-MS se encontró que los compuestos volátiles que están en mayor concentración son el ácido sórbico, feniletanol, ácido propanoico y etil-succinato. Esta metodología podría ser usada como un elemento adicional para el control de calidad de los vinos.

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Francisco Medina-Bolívar del Arkansas Biosciences Institute, Arkansas State University por la donación del estándar *trans*-resveratrol.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cedrón María, <http://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=103> (último acceso 28 de febrero 2011).
2. V. Katalinic, M. Milos, D. Modun, I. Music, M. Boban. *Food Chemistry*, **2004**, 86,593-600.
3. Ávalos Llano. <http://www1.unne.edu.ar/cyt/2002/08-Exactas/E-014.pdf>. (último acceso 26 febrero 2011).
4. AM. Muñoz, A. Fernández, F. Ramos, C. Alvarado-Ortiz. *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **2007**, 73, 30.
5. M. Careri, C. Corradini, L. Elviri, I. Nicoletti, I. Zagnoni. *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, 5226.
6. A.S. Mayer, M. Heinonen, E.N. Frankel. *Food Chem.*, **1998**, 61, 71.
7. Gracia Nava Manuel Alejandro, http://www.uaq.mx/investigacion/difusion/veranos/memorias-2007/56_1UAQ_Garcia_Nava.pdf (último acceso 4 de enero 2011).
8. V. Ivanova, M. Stefova, F. Chinnici. *J. Serb. Chem. Soc.*, **2010**, 75, 45.
9. R. Di Stefano, M.C. Cravero. *L'enotecnico Ottobre*, **1989**, 110, 81.

10. R. M. Lamuela-Raventós, A. I Romero-Pérez, A. L. Waterhouse, M. C. De la Torre-Boronat. *J. Agric. Food Chem.*, **1995**, *43*, 281.
11. C. Ortega, R. López, J. Cacho, V. Ferreira. *J. Chromatogr. A.*, **2001**, *923*, 205
12. B. Radovanović, A. Radovanović. *Molecules*, **2010**, *15*, 4213.
13. T. Somers, G. Ziemelis. *J. Sci Food Agric.*, **1985**, *36*, 1275.
14. A. Tromp, W. Agenbach. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **1981**, *2*, 1.