



CZU: 663.222.251

RAPORTUL DIFERITOR FORME ALE ANTOCIENILOR ÎN VINURILE ROȘII OBȚINUTE DIN SOIURI AUTOHTONE

E. RUSU, L. OBADĂ, O. GROSU, E. SCORBANOV, P. RÎNDA,
Institutul Științifico-Practic de Horticultură și Tehnologii
Alimentare

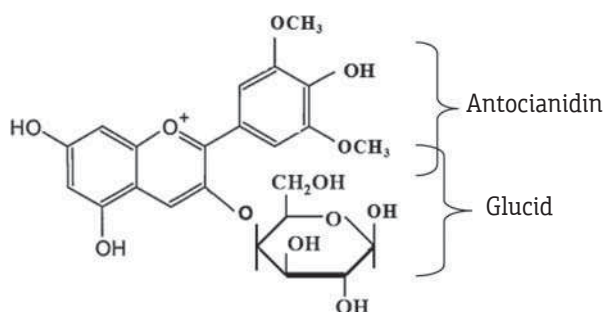
ABSTRACT. It was found that red wines from indigenous varieties differ the anthocyanin profile relative to classic varietal wines. Local wines are distinguished and compared to control sample, with a percentage ratio between different groups of anthocyanins. Indigenous varietal wines prevail glycosidic forms of anthocyanins, when the one obtained from the classic variety, the proportion of the acylated anthocyanins is higher.

KEYWORDS: red wine, local varieties, free and acylated anthocyanins, anthocyanins glycosides, the percentage ratio.

INTRODUCERE

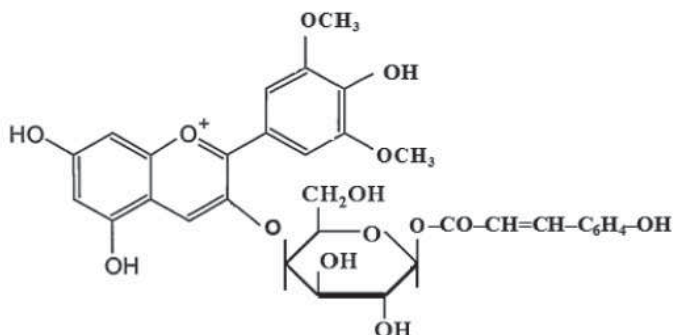
Este cunoscut faptul că culoarea vinurilor roșii este formată de antocieni. Ei reprezintă heterozide, care în funcție de mediul pH și prezența metalelor (Fe^{3+} , Al^{3+}) au o variație a culorii de la roșu până la albastru [1].

În struguri, must și în vin se întâlnesc două antocianidine care se deosebesc între ele prin numărul grupelor OH de la nucleul benzenic lateral. Acestea poartă denumirea de cianidină și delfinidină. Tot din antocianidine mai fac parte trei eteri metilici: peonidina – derivat metoxilat al cianidinei; petunidina – derivat metoxilat al delfinidinei, și malvidina, tot un derivat metoxilat al delfinidinei. Antocianidinele sunt substanțe relativ instabile și se stabilizează prin glicozidare. Astfel, în urma glicozidării malvidina formează malvidin-3-monoglicozid (monoglicozidă) cu următoarea formă de structură:





În funcție de numărul resturilor glucidice, sunt cunoscuți antocieni monoglicozidici și diglicozidici. Ambele categorii de antocieni pot conține în molecula lor glucide acilate (eterificate) cu una, mai rar cu două resturi de acid p-cumaric, acid hidroxibenzoic, acid p-hidroxicinamic sau acid acetic (Cotea V.D. și colab., 2009). În cazul acilării malvidinei-3-monoglicozid cu acidul p-cumaric rezultă malvidin-3-(p-cumarilic-4-)glicozil (monoglicozidă acilată), cu formula de structură prezentată mai jos:



Conform opiniei academicianului Cotea V.D. și colab. (2009), acilarea resturilor glucidice, în special cu acizi hidroxicinamici, mărește stabilitatea moleculei antocianului și capacitatea sa colorantă.

Din cele menționate constatăm că la formarea culorii strugurilor și a vinurilor roșii participă diferite forme ale antocienilor: antocianidine, antocianizide și antocieni acilați, care se află într-un echilibru dinamic.

Vinurile roșii, datorită compoziției lor chimice foarte bogate, mai cu seamă în compuși fenolici, sunt solicitate de mulți consumatori. Lărgirea asortimentului de vinuri este o problemă extrem de importantă, care se află mereu în atenția cercetătorilor și producătorilor. În acest sens, în multe țări cu tradiții vitivinicole se lucrează la crearea unor „branduri” de vinuri obținute din soiuri autohtone [3]. La acest capitol Republica Moldova dispune de un șir de soiuri autohtone, care prezintă interes în vederea utilizării în scopuri industriale. Spre regret, aceste soiuri nu au fost studiate în măsura cuvenită, mai cu seamă în ce privește structura compușilor fenolici. Cercetări în această direcție au fost inițiate în anul 2010 de laboratorul „Oenologie și VDO” al IȘPHTA [4]. Ținând cont de faptul că la formarea culorii participă diferite forme ale antocienilor, un interes deosebit îl prezintă studierea vinurilor roșii obținute din soiuri autohtone la profilul antocienilor și raportul procentual al acestora, din suma totală, în comparație cu soiurile clasice.

MATERIALE ȘI METODE

Cercetările au fost realizate în laboratoarele „Oenologie și vinuri cu denumire de origine” și „Verificarea calității producției alcoolice” din cadrul Institutului Științifico-Practic de Horticultură și Tehnologii Alimentare. În calitate de mostre experimentale au servit vinurile obținute în regiunea vitivinicolă Centru din soiurile de struguri autohtone Rară neagră,

Fetească neagră, Kopceak, Negru de Căușeni și Codrinschi, anul de recoltă 2012, iar ca martor – vinul obținut din soiul clasic Cabernet-Sauvignon.

Vinurile experimentale din soiul Rară neagră au fost obținute prin utilizarea tehnologiei clasice (variante 1), cu separarea parțială a fazei lichide din mustuală (variante 2) și cu administrarea enzimelor la macerarea-fermentarea (variante 3). Schema tehnologică de producere a vinurilor roșii conform variantei 1 include: desciorchinarea și zdrobirea boabelor → sulfatarea mustuielii în doză de 75 g/dm³ → macerarea-fermentarea mustuielii la temperatura de 23–25°C timp de 5 zile → separarea fazei lichide de cea solidă → postfermentarea și limpezirea vinului → tragerea vinului de pe drojdie → sulfatarea vinului pentru asigurarea conținutului de SO₂ liber de 20 mg/dm³ → păstrarea vinului în condiții de microvinificație.

Varianta 2 – separarea parțială a mustului din mustuală în cantitate de 20% din volumul total cu macerarea-fermentarea mustuielii.

Varianta 3 – administrarea enzimelor Trenolin Color în doză de 0,2 g/dal, după sulfatarea mustuielii în doză de 70 mg/kg dioxid de sulf total și macerarea-fermentarea ulterioară a mustuielii.

Vinurile din soiul Kopceak s-au obținut conform variantelor 1 și 3, iar din celelalte soiuri, precum și martorul – doar conform variantei 1.

Profilul antocienilor în probele de vin luate în studiu a fost determinat prin metoda cromatografiei lichide de înaltă performanță (HPLC): metoda MA-MD-AS15-11-ANCYAN, în conformitate cu Reglementarea tehnică „Metode de analiză în domeniul fabricării vinurilor” [5]. Cromatogramele s-au înregistrat la Hewlett-Packard 1100 cu detector tip UV-VIS, folosindu-se coloana de separare Li Chrospher 100 RP18.

Pentru fiecare cromatogramă au fost identificate, apoi calculate proporțiile relative ale următorilor antocieni: delfinidină-3-monoglicozid, cianidină-3-monoglicozid, malvidină-3,5-diglicozid, petunidină-3-monoglicozid, malvidină-3-monoglicozid. De asemenea, a fost calculată suma antocienilor glicozidați pentru fiecare mostră de vin, precum și a antocienilor liberi și acilați. Mostrele de vin au fost supuse cercetărilor după finalizarea fermentației alcoolice și limpezire (inițial) și după un an de păstrare în sticle.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele cercetărilor privind suma antocienilor liberi și acilați și a celor glicozidați determinați la etapa inițială sunt prezentate în tabelul 1.

Conform datelor prezentate, se poate concluziona că vinurile obținute din soiurile autohtone diferă între ele, precum și comparativ cu mostra de vin martor, printr-un raport diferit al grupelor de antocieni.

Principalul component al antocienilor atât în vinurile experimentale, cât și în mostra de vin martor constituie malvidina-3-monoglicozid, însă raportul procentual al acestora în suma antocienilor diferă mult. Astfel, în soiul Rară neagră valoarea acestui indice variază, în funcție de tehnologia aplicată, între 61 și 69%, iar în celelalte soiuri – între 52 și 55%, practic la același nivel.



Tabelul 1

Valorile raporturilor antocienilor în vinurile roșii obținute din soiuri autohtone și în vinul martor la etapa inițială, % din suma totală

Nr. d/o	Denumirea soiului și varianta	Raportul dintre antocieni, % din suma totală						Σ antocienilor liberi și acilați	Σ antocienilor glicozidați
		Delfinidina-3-glicozid	Cianidina-3-glicozid	Diglicozid-3,5-malvidol	Petunidina-3-glicozid	Peonidina-3-glicozid	Malvidina-3-glicozid		
1	Rară neagră V-1	3,7	0,4	<0,5	6,6	3,2	69,7	13,2	84,1
2	Rară neagră V-2	1,8	<0,5	1,7	4,6	2,0	61,1	22,7	71,7
3	Rară neagră V-3	1,6	0,5	2,5	4,3	2,0	62,1	22,4	73,0
4	Fetească neagră V-3	6,2	<0,5	<0,5	10,7	5,1	55,5	17,8	78,5
5	Kopceak V-1	7,1	<0,5	0,5	11,1	4,6	54,2	17,9	78,0
6	Kopceak V-3	5,7	<0,5	2,5	10,0	4,1	53,2	19,4	76,0
7	Negru de Căușeni V-1	9,8	<0,5	0,6	10,6	3,1	52,2	18,6	76,8
8	Codrinschi (Pleşeni) V-1	5,2	0,9	1,5	7,7	2,5	55,7	24,8	73,5
9	Cabernet-Sauvignon (martor) V-1	4,8	<0,5	1,9	5,3	1,5	43,0	36,8	57,0

Tabelul 2

Valorile raporturilor antocienilor în vinurile roșii obținute din soiuri autohtone și în vinul martor după un an de păstrare, % din suma totală

Nr. d/or	Denumirea soiului și varianta	Delfinidina-3-glicozid	Cianidina-3-glicozid	Diglicozid 3,5-malvidol	Petunidina-3-glicozid	Peonidina-3-glicozid	Malvidina-3-glicozid	Σ antocienilor liberi și acilați	Σ antocienilor glicozidați
1	Rară neagră V-1	4,2	0,1	0,1	5,6	2,0	49,8	36,8	61,8
2	Rară neagră V-2	0,1	0,1	1,3	1,8	0,9	36,2	45,9	50,4
3	Rară neagră V-3	0,3	0,2	2,2	3,1	1,5	50,1	41,5	57,4
4	Fetească neagră V-3	5,9	0,1	0,3	6,9	2,9	42,8	36,7	58,9
5	Kopceak V-1	7,7	0,1	1,3	9,1	3,5	48,8	28,5	70,5
6	Kopceak V-3	6,9	0,1	1,3	8,1	3,7	46,0	32,3	66,1
7	Negru de Căușeni V-1	9,2	0,1	1,2	8,4	2,5	36,8	40,4	58,2
8	Codrinschi (Pleşeni) V-1	4,8	0,1	0,2	5,9	1,3	53,8	31,6	66,1
9	Cabernet-Sauvignon (martor) V-1	3,8	0,1	1,2	3,6	0,9	24,1	61,0	33,7

În mostra de vin martor ponderea malvidinei-3-monoglicozid este mai mică în raport cu mostrele experimentale, constituind 43%. Pe lângă malvidina-3-monoglicozid o pondere însemnată la crearea culorii o are petunidina-3-monoglicozid, valoarea raportului procentual al căreia în soiul Kopceak (variante 1) este de 11%, iar în varianta 2 – de 10%, Fetească neagră – 10,7%, Negru de Căușeni – 10,6% și Codrinschi – 7,7%. În soiul Rară neagră, în funcție de varianta tehnologică, raportul procentual al acestui derivat variază între 4,3 și 6,6%, iar în soiul martor Cabernet-Sauvignon e de 5,3%. De menționat că în soiurile Negru de Căușeni, Kopceak, Fetească neagră și Codrinschi au fost identificate valori mai mari și ale delfinidinei-3-monoglicozid – 9,8; 7,1; 6,2 și, respectiv, 5,2%, pe când în soiul Rară neagră (variante 1) acest indice este de 3,7%, iar în mostra martor – de 4,8%. Cât privește peonidina-3-monoglicozid, soiurile Fetească neagră și Kopceak la fel se deosebesc prin valori mai înalte ale acestui indice în raport cu ce-

lelalte mostre experimentale – 5,1 și, respectiv, 4,6% (variante 1). În mostrele de vin din soiul Rară neagră raportul procentual al acestei forme variază între 2,0 și 3,2%; Negru de Căușeni – 3,1%; Codrinschi – 2,5%, iar în martor este de 1,5%.

După cum s-a menționat, antocianidinele nu sunt substanțe stabile și intră în reacție cu glucozidele din mediu, formând antocieni glicozidați. Suma antocienilor glicozidați este diferită și depinde în mare parte de particularitățile soiului.

Cercetările au demonstrat că în vinurile tinere, după finalizarea fermentației alcoolice, predomină formele antocienilor glicozidați (vezi tabelul 1).

În mostrele de vin Rară neagră (variante 1), suma antocienilor glicozidați constituie 84,1%; Fetească neagră – 78,5%; Kopceak (V-1) – 78,0%; Negru de Căușeni – 76,8%; iar în Codrinschi – 73,5%. Mostra de vin martor Cabernet-Sauvignon se distinge, în raport cu cele experimentale, prin cea mai mică valoare a acestui indice – 57,0%. Referitor la suma antocienilor



liberi și acilați, de relevat faptul că în vinurile obținute din soiurile autohtone suma acestora variază între 13,2 și 24,8%, valorile fiind mai mici față de mostra martor – 36,8%. La acest capitol se poate concluziona că la formarea culorii vinului obținut din soiul Cabernet-Sauvignon mai puțin participă antocienii glicozidați. Ea este predominantă de formele acilate ale antocienilor, care sunt mai benefice pentru calitatea și păstrarea culorii vinurilor roșii. Presupunem că prin aceasta se explică intensitatea culorii mai avansate și stabilitatea ei mai mare în vinul obținut din soiul Cabernet-Sauvignon. Dintre soiurile autohtone, se evidențiază vinul din soiul Codrinschi, care se deosebește de celelalte prin suma mai mare a antocienilor liberi și acilați – 24,8%, precum și printr-o culoare mai bogată și intensă. Când privește procedeele tehnologice experimentate, cercetările au aratat că atât separarea parțială a mustului din mustuală, cât și enzimairea mustuielii cu preparate pectolitice contribuie la majorarea formei de antocieni acilați. La soiul Rară neagră acest indice este de 22,7% (V-2) și 22,4% (V-3) față de 13,2% (V-1). La fel și în vinul Kopceak, obținut prin tratarea mustuielii cu enzime, suma antocienilor acilați este de 19,4%; pe când în varianta 1 aceasta este de 17,9%.

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele analizei vinurilor experimentale și a mostrei martor după un an de păstrare. Conform datelor obținute, se poate concluziona că în decursul unui an de păstrare formele monoglicozidice de antocieni se diminuează, iar ale celor acilați se majorează. Deși suma antocienilor glicozidați în mostrele de vinuri obținute din soiurile autohtone se micșorează, ea prevalează totuși asupra sumei antocienilor liberi și acilați. În vinurile obținute din Rară neagră (variantele 1 și 2) și Negru de Căușeni suma antocienilor liberi și acilați este cea mai mare, constituind 45,9; 41,5 și, respectiv, 40,4%, urmată de mostrele de vin din Rară neagră (V-1), Fetească neagră, constituind 36,8% și, respectiv, 36,7%. Cele mai mici valori au fost identificate în vinurile Kopceak, ambele variante, și Codrinschi. Spre deosebire de vinurile obținute din soiurile autohtone, în mostra martor Cabernet-Sauvignon suma antocieiilor liberi și acilați este mai mare și constituie 61,0%.

Rezultatele cercetărilor privind raportul antocienilor liberi și acilați și al celor glicozidați la etapa inițială și după 12 luni de păstrare sunt prezentate grafic în figurile 1 și 2.

Datele expuse în figura 1 demonstrează că pe par-

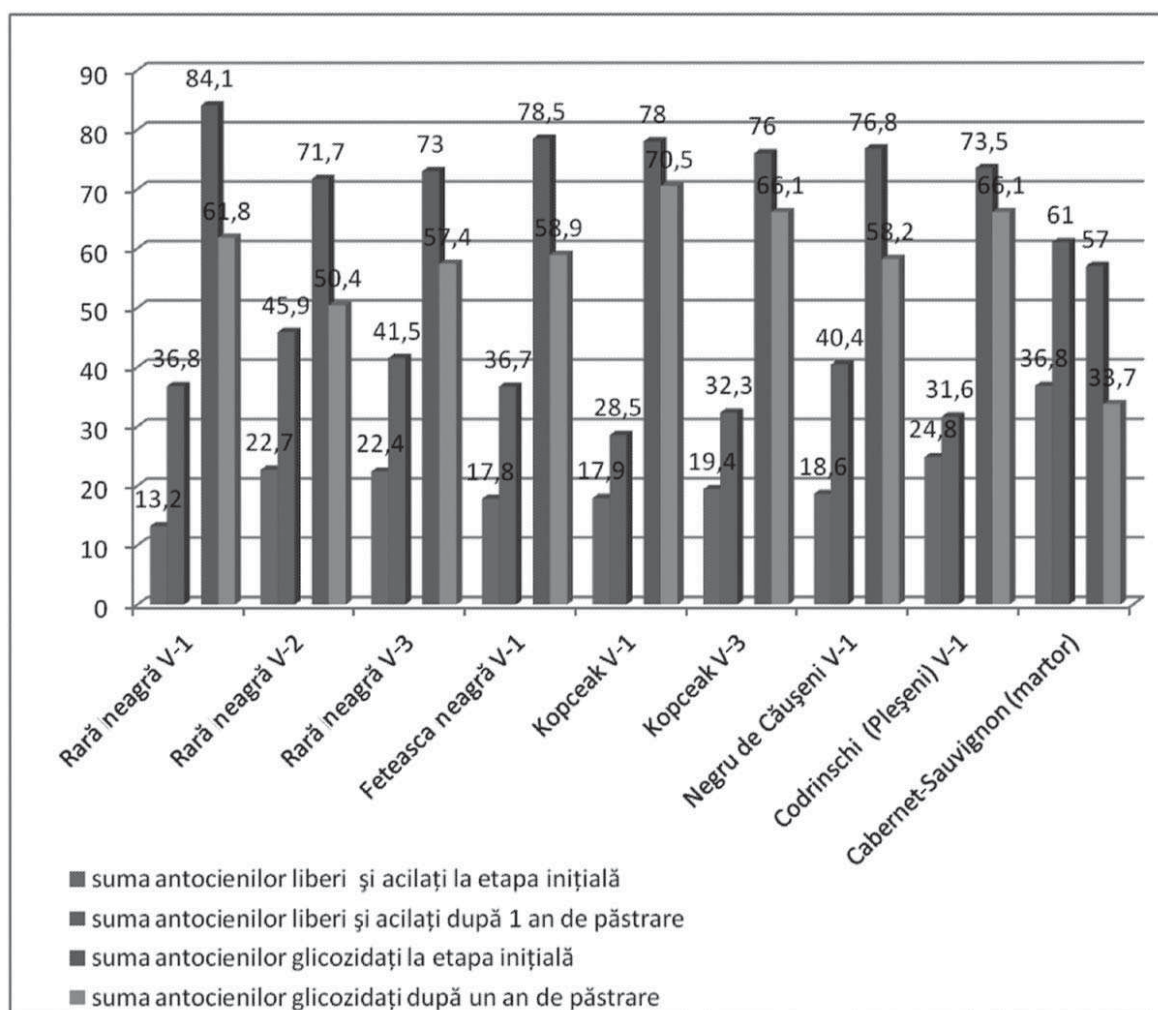


Fig. 1. Raportul antocienilor liberi și acilați și al antocienilor glicozidați în vinurile roșii obținute din soiurile autohtone după un an de păstrare, recolta anului 2012, % din suma totală

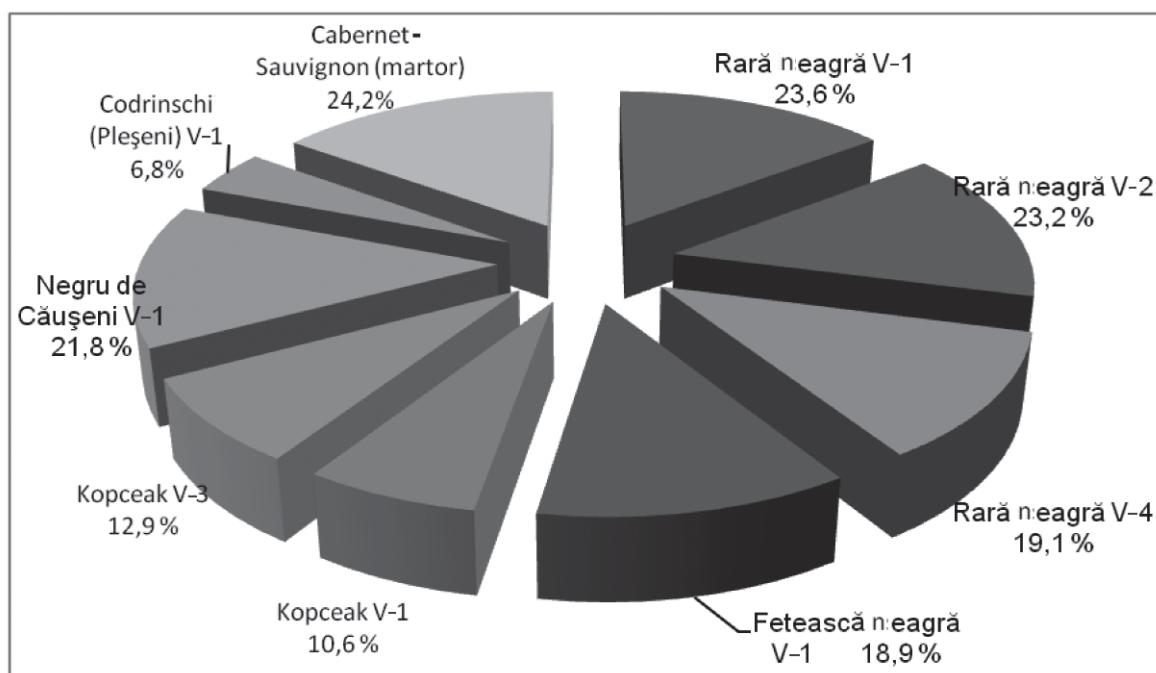


Fig. 2. Valoarea majorării antocienilor liberi și acilați, % din suma totală

cursul a 12 luni de păstrare are loc o creștere a părții procentuale a antocienilor liberi și acilați și, respectiv, o diminuare a formelor glicozidate în toate mostrele de vinuri supuse investigațiilor.

Majorarea sumei antocienilor liberi și acilați (fig. 2) variază în limite destul de mari, având valori de la 6,8% (pentru vinul din soiul Codrinschi) până la 23,6% (pentru vinul din soiul Rară neagră V-1), în funcție de soi și tehnologia aplicată. Astfel, în vinurile din Rară neagră acest indice este de 23,6; 23,2 și 19,1% pentru variantele 1, 2 și, respectiv, 3.

În vinurile din soiul Kopceak majorarea sumei antocienilor liberi și acilați după un an de păstrare constituie 10,6% în varianta 1 și 12,9% în varianta 3, iar în vinul din Codrinschi (V-1) acest indice este mai mic – 6,8%. În vinul martor din Cabernet-Sauvignon antocienii liberi și acilați se majorează cu 24,2%.

În urma cercetărilor efectuate se poate constata că pe parcursul unui an de păstrare a vinurilor roșii, atât în mostrele de vinuri experimentale, cât și în vinul martor are loc o majorare a părții procentuale a antocienilor liberi și acilați.

Se constată că vinurile obținute din soiurile autohtone se disting între ele, precum și față de martor, printr-un raport diferit al antocienilor liberi și acilați și al celor monoglicozidați.

CONCLUZII

1. Culoarea vinurilor tinere obținute din soiurile autohtone este formată cu preponderență de antocienii glicozidați cu valori ce variază între 71,7 și 84,1%, pe când la cea a vinului martor din soiul Cabernet-Sauvignon contribuie și forma acilată, ponderea căreia constituie 36,8%.

2. Pe parcursul păstrării vinului suma antocienilor glicozidați se micșorează atât în vinurile obținute din

soiurile autohtone, cât și în moștra martor Cabernet-Sauvignon.

3. După un an de păstrare ponderea antocienilor liberi și acilați, fiind forme mai stabile, contribuie la intensificarea culorii vinurilor roșii, prevalează în moștra martor din soiul Cabernet-Sauvignon în raport cu mostrele obținute din soiurile autohtone.

4. La elaborarea tehnologiei de producere a vinurilor roșii din soiurile autohtone este necesar să se țină cont de posibilitatea extracției preponderente a formelor de antocieni liberi și acilați.

BIBLIOGRAFIE

1. Rusu Emil. Vinificația primară. Editura Continental Grup SRL, 2011, 496 p.
2. Cotea V., Zănoagă C., Cotea V.V. Tratat de Oenochimie. București, Editura Academiei Române, 2009.
3. Pomohaci N., Stoian V., Gheorghită M., Nămoșanu I. Oenologie. Prelucrarea strugurilor și producerea vinurilor. Vol 1. Editura Ceres, 2000, 367 p.
4. Rusu E., Grosu O., Obadă L., Scorbanov E., Tampei O. Profilul antocienilor la vinurile roșii obținute din soiuri autohtone. Culegerea „Vinul în mileniul III – probleme actuale în vinificație”; Conf. șt.-practică, 24–25 noiembrie 2011, or. Chișinău.
5. Reglementarea tehnică „Metode de analiză în domeniul fabricării vinurilor”, aprobată prin Hotărârea Guvernului Republicii Moldova nr. 708 din 20 septembrie 2011, Monitorul Oficial al Republicii Moldova nr. 164–165 din 04.10.2011, p 28–101.

RECENZIE ȘTIINȚIFICĂ – E. Soldatenko, doctor habilitat în tehnică, IȘPHTA.

Materialul a fost prezentat la 09.04.2015.