

MARKERII OXIDĂRII FENOLICE. STUDIUL ANALITIC

Cristina TABUNCIC

Departamentul Oenologie și Chimie, doctorandă Școala doctorală UTM, Facultatea Tehnologia Alimentelor,
Chișinău, Republica Moldova

Autorul corespondent: Cristina Tabuncic, ctabuncic@mail.ru

Îndrumător/coordonator științific: Rodica STURZA, dr. hab., prof. univ.,
Departamentul Oenologie și Chimie, UTM

Rezumat. *Compușii polifenolici determină în mare măsură calitatea vinului și manifestă potențiale efecte benefice asupra sănătății umane datorită activității lor antioxidante și proprietăților antimicrobiene, antivirale și antiinflamatorii. În același timp, polifenolii vin să dezvolte o abordare integrată a calității vinurilor, merită să asigure conformitatea cu reglementările oenologice specifice, care includ diverse aspecte ale practicilor viticole și tehnicilor de vinificație. Cu toate acestea, utilizarea profilului polifenolic pentru controlul calității este încă fragmentată și incompletă, chiar dacă prezintă un instrument promițător pentru evaluarea calității. O abordare integrată încă lipsește din cauza dependenței complexe a profilului chimic al vinului de mulți factori viticoli și oenologici. Există o lipsă de studii despre compoziția fenolică în raport cu autenticitatea vinurilor, de la soiurile de struguri (de V.vinifera și non vinifera), până la originea geografică, anul de recoltă, procesul de vinificație și învechirea vinului.*

Cuvinte cheie: *vin, marker, compuși fenolici, evaluarea calității și autenticității vinului*

Vinul este un produs alimentar cu o valoare comercială considerabilă și reprezintă aspecte culturale importante. Popularitatea sa pe piață, precum și prețurile ridicate pe care consumatorii sunt gata să plătească pentru o sticlă de vin de calitate superioară, este un motiv atrăgător de a contraface acest produs. În contextul celor relatate, producătorii din industria vinului sunt foarte îngrijorați și preocupați de calitatea și autenticitatea vinului pe care îl produc.

Principalii factori care determină calitatea vinului sunt: soiurile de struguri utilizate în vinificație separat sau în amestecuri, tehnologia de fabricare, condițiile de învechire. Soiul de struguri este element cheie ce determină gustul vinului, în deosebi la fabricarea vinurilor de calitate premium. Astfel, se întâmplă des ca aceste vinuri să fie contrafăcute prin utilizarea soiurilor de struguri de o valoare comercială mai mică.

Analiza senzorială și analiza chimică stă la baza evaluării vinurilor. La efectuarea analizei senzoriale a vinului, în timpul degustației, indicatorii de calitate a vinului, așa ca culoare, gust, senzația în cavitatea bucală, nu în totalitate, dar se datorează prezenței compușilor fenolici. Din acest motiv, compușii fenolici des sunt analizați la evaluarea calității vinurilor.

Scopul acestui articol este de a prezenta diapazonul de cunoștințe actuale despre legăturile chimice a compușilor fenolici utilizați ca indicator la anumite tehnologii de fabricare a vinurilor și la apreciere calității și autenticității vinurilor.

Compușii fenolici sunt metaboliți secundari prezenți în struguri și vin care pot fi formați și transformați în timpul procesului de vinificație. Cei mai des utilizați compuși fenolici pentru evaluarea calității și autenticitatea vinului sunt acizii fenolici, flavonoidele, taninurile și stilbenele.

Acizii hidroxicinamici din vin se formează în timpul fermentației ca rezultat al hidrolizei esterilor vinului hidroxicinamici. Aceștia pot servi drept substrat de oxidare și precursori pentru rumenirea vinurilor albe (pinking), care conferă un postgust amar [1]. Flavonoidele vinului se găsesc atât în formă liberă, cât și în formă legată, cum ar fi glucozidele. Cele mai importante clase de flavonoide care au fost folosite ca markeri chimici sunt antocianinele, flavonolii și flavan-3-olii. Cele mai comune forme monoglicozilate de antociani.

Fiecare soi de struguri reprezintă o probă tipică de antociani; astfel, antocianinele sunt cele mai utilizate flavonoide pentru a evalua autenticitatea și calitatea vinurilor roșii. Taninurile conferă vinurilor un sentiment de astringență, conferă gustul de amărăciune și stabilizarea culorii vinurilor roșii datorită combinației cu antociani [2].

Compararea profilurilor fenolice ale diferitelor soiuri de struguri este cea mai studiată parte a compușilor fenolici ca markeri chimici și se realizează folosind metode analitice combinate precum cromatografia lichidă, spectrometria de masă, rezonanța magnetică nucleară, spectroscopia în regiunile ultraviolete și vizibile ale spectrului (zona vizibilă UV), și spectroscopie vibrațională. În urma unor studii efectuate asupra vinurilor din zona Cehiei, României și Franței s-a constatat că acizii hidroxicinamic și hidroxibenzoic joacă un rol important în diferențierea vinurilor de soiurile de struguri albi [3]. Acidul protocatecuic (aurelius), acidul galic (moscatul morav), acidul hidroxibenzoic și cafftaric (malverina), acidul p-cutaric și acidul cafftaric (hibernal) au fost cei mai des întâlniți acizi fenolici, din vinurile din strugurii cehi. Cu toate acestea, diferențele erau minore și puteau fi legate de tehnologia vinificației. Analiza canonică a varianței (CVA) a demonstrat că acizii hidroxicinamici, (+)-catechina și (-)-epicatechina au fost cei mai buni care au arătat diferența și ar putea clasifica corect 100% toate vinurile albe de soi. Alte diferențe în vinurile albe s-au bazat pe un set specific de fenoli din diferite clase și pe o combinație de aminoacizi și acizi organici, acid shikimic, acid cafftaric, 2,3-butandiol, glicerol și etanol. Majoritatea vinurilor roze au arătat valori mai mari de trans-resveratrol comparativ cu vinurile albe.

Antocianinele și acidul cafftaric s-au depistat într-o cantitate mai mare în diferite soiuri de struguri. Profilele de antociani sunt utilizate în mod obișnuit pentru a controla calitatea soiurilor de struguri roșii. Soiurile de struguri roșii *Vitis vinifera* conțin un profil specific (proporții relative) de (în mare parte) antociani monoglucozilați, în timp ce alte specii de *Vitis* (așa-numitele soiuri americane care nu au voie să producă vin vândute în UE) conțin și antociani diglucozilați. Absența unei antociane specifice în struguri poate fi utilizată pentru a evalua autenticitatea vinurilor. Pe parcursul unor studii, a fost observat că antocianele acetilate și Mv-caf nu erau prezente sau erau prezente doar urme în strugurii și vinurile Sangiovese. În schimb acești struguri aveau concentrații foarte scăzute de 3-p-cumaril glucozide, care erau prezente într-o cantitate mărită în strugurii Malbec și Syrah.

Necătând la faptul că, unele studii nu au identificat markeri fenolici și au folosit regiuni spectrale pentru a evalua controlul calității vinului, analiza spectroscopică a arătat o bună diferențiere între vinurile obținute atât din soiuri albe, cât și din soiuri roșii. Cu toate acestea, studiile au arătat o coincidență în mare parte între mostrele de Chardonay și Sauvignon. În urma unor studii recent efectuate, au fost identificați noi flavonoli în soiurile de struguri Tannat, Marselan, Syrah. Aceștia reprezintă derivați acetilați ai flavono-glucozidelor care conțin agliconi metoxilați, cum ar fi laricitrina și sprintina și pot fi utilizați pentru a evalua calitatea și autenticitatea vinurilor.

Conținutul de minerale și raportul dintre izotopi stabili, care sunt prezenți în sol depind de originea geografică a vinurilor și pot descrie creșterea și dezvoltarea plantelor, poluarea mediului și factorii geologici. Așa cum compoziția compușilor fenolici din vin depind de metodele de cisticultură, condițiile de mediu și tehnologiile de vinificație, și nu doar de soiul de struguri, compușii fenolici au fost utilizați și pentru evaluarea originii geografice a vinurilor.

Originea este un factor important în protejarea reputației și valorii produselor care sunt recunoscute de Uniunea Europeană. Acesta se clasifică ca Denumire de Origine Protejată (DOP) și Indicație Geografică Protejată (IGP). Calitatea vinurilor poate fi afectată de toate etapele procesului de vinificație. La etapa de fermentație și măcerare, temperaturile mai cresc conținutul de compuși fenolici, creșterea timpului de măcerare crește nivelul de tanine.

În timpul învechirii vinului în butoaie de lemn, fenolii migrază din lemn în vin și provoacă modificări ale gustului și ale culorii. În plus, microoxigenarea prin porii lemnului modifică culoarea vinurilor roșii (scade cantitatea de antociani liberi și formează pigmenți polimerici). Profilul compușilor fenolici din vinurile învechite depinde de mulți factori, precum tipul lemnului de butoi, umiditatea ambiantă, tipul de învechire, structura lemnului și încărcătura polifenolică a acestuia [4]. Gustul caracteristic vinurilor învechite în lemn este unul dintre indicatorii de calitate. În sticlă pot fi observate modificări chimice ale vinului în timpul învechirii. În urma unui studiu, s-a arătat cu cei

mai buni diferențiatori pentru vinurile albe sunt indolii sulfonați, iar pentru vinurile roșii – flavan-3-oli monomerici și oligomerici sulfonați.

Anul de recoltă este un parametru important de calitate care influențează foarte mult calitatea comercială a vinului și este influențat în principal de diverși factori de mediu precum practicile vitivinicole și condițiile climatice. Prezicerea calității vinului prin analiza parametrilor meteorologici din podgorie prezintă un obiectiv important. Numărul de zile cu o gamă specifică de temperaturi, radiații solare și umiditate relativă în timpul maturării strugurilor poate fi asociat cu calitatea rezultată a vinului, inclusiv conținutul și compoziția polifenolilor [5]. În cazul vinului învechit într-o sticlă, compoziția fenolică se modifică și afectează culoarea vinului, percepția de astrigență și amărăciune. Unele studii a profilului fenolic al vinurilor albe din două recolte diferite au arătat o diferențiere clară între probe folosind în principal acizi fenolici ca variabile. Astfel, conform celor relatate mai sus, diferite clase de compuși fenolici pot fi combinate pentru a oferi un set bun de markeri de calitate.

Concluzii

Fenolii prezenți în vinuri sunt compuși chimici importanți la compartimentul evaluării calității și autenticității vinurilor. Aceștia pot fi considerați ca amprentă în ceea ce privește soiul de struguri, terenul, vinificația, condițiile de învechire și maturitatea vinului.

În ultimii 20 de ani, au crescut exponențial cercetările bazate pe compușii fenolici a vinurilor, majoritatea studiilor fiind controlul calității soiurilor de struguri roșii și mai puține studii pentru soiurile de struguri albe și roze. Diverși markeri, așa ca acizii fenolici, flavonoizi, antociani, acidul alagic, stibenele, taninurile etc. au fost aplicați pentru diferențierea soiurilor de struguri, în funcție de origine, de anul de recoltă, vinificația, învechirea în rezervorul de lemn.

Tehnicile principale de determinare a fiecărui marker din vin a servit cromatografia de lichide cu diverse detectoare și spectrometria de masă, spectroscopia vibrațională. Referitor la analizele statistice, cele mai aplicate au fost analiza discriminantă liniară și analiza vibrației. Cu toate acestea, vinul este o matrice alimentară complexă, care este influențată de mulți factori și nu multe studii s-au putut concentra pe definirea markerilor chimici selectați capabili să țină cont de diferite variabile (soi de struguri, origine geografică, vinificație, îmbătrânire și epocă).

Referințe

1. MERKYTĖ, V., LONGO, E., WINDISCH, G., Boselli E. Phenolic Compounds as Markers of Wine Quality and Authenticity. *Foods*. 2020; 9(12):1785. <https://doi.org/10.3390/foods9121785>
2. STURZA, Rodica, SCUTARU, Iurie and DUCA, Gheorghe (2020). Quality Management of Wines and Redox Processes. In: *Advances in Intelligent Systems and Computing. Proceedings of the Fourteenth International Conference on Management Science and Engineering Management*. Volume 2/ 1191, 978-3-030-49889-4 (eBook) <https://doi.org/10.1007/978-3-030-49889-4>, pp.583-591
3. AKABOVÁ, S., FIKSELOVÁ, M., MENDELOVÁ, A., ŠEVČÍK, M., JAKAB, I., ALÁČOVÁ, Z., KOLAČKOVSKÁ, J., IVANOVA-PETROPULOS, V. Chemical Composition of White Wines Produced from Different Grape Varieties and Wine Regions in Slovakia. *Applied Sciences*. 2021; 11(22):11059. <https://doi.org/10.3390/app112211059>
4. SÁNCHEZ-GÓMEZ, R., DEL ALAMO-SANZA, M., MARTÍNEZ-GIL, AM., NEVARES, I. Red Wine Aging by Different Micro-Oxygenation Systems and Oak Wood—Effects on Anthocyanins, Copigmentation and Color Evolution. *Processes*. 2020; 8(10):1250. <https://doi.org/10.3390/pr8101250>
5. Principii de dezvoltare a oenologiei moderne și organizarea pieței vitivinicole (2020). *Monog Chișinău: "Tehnica-Info", UTM, 328 p.*