

INFLUEȚA BENTONITELOR ASUPRA COMPUȘILOR ANTOCIANICI DIN VINUL ROȘU

Valerian SCUTELNIC

Departamentul Oenologie și Chimie, OEPV 211, Facultatea Tehnologia Alimetelor, Universitatea Tehnică din
Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Autorul corespondent: Scutelnic Valerian scutelnic.valerian@gmail.com

Îndrumător/coordonator științific: Iurie SCUTELNIC, dr., conf. univ.,
Departamentul Oenologie și Chimie, UTM

Rezumat. *Lucrarea dată prezintă aprecierea substanțelor fenolice responsabile de culoarea vinurilor roșii. Studiul efectuat s-a axat pe evoluția compușilor fenolici în vin în urma unor tratări de limpezire și stabilizare a vinului. Au fost studiate 3 tipuri de vin, toate de origine Franceză: Cabernet Sauvignon, Merlot și .Bastardo. Se vorbește despre tipurile și caracteristica principalilor compuși fenolici găsiți în vin, localizarea și evoluția lor în struguri, tipurile de interacțiuni între compușii fenolici și alți componente din vin, metodele de vinificare a strugurilor roșii și efectul fiecărui tip, diferite metode de limpezire și stabilizare a vinului cu specificarea efectelor asupra stabilității culorii. De asemenea cuprinde interpretarea rezultatelor obținute în urma cercetărilor efectuate, prin redarea spectrelor de absorbție în urma tratării vinurilor ,prezentarea indicilor cromatici , de nuanță și intensitate a culorii, și componența culorii (% G, %R, %A).*

Cuvinte cheie: *substanțe fenolice, antociani, vin roșu, stabilizare, tratare, culoarea vinului*

Introducere

Asigurarea unei culori cât mai atrăgătoare, stabile în vinurile roșii reprezintă o provocare pentru vinificator, care solicită cunoștințe profunde despre natura și evoluția culorii în vinurile, produse din diferite varietăți și prin diferite tehnologii.

Culoarea vinului roșu este direct dependentă de concentrația anumitor compuși fenolici din struguri, care sunt extrași prin diferite procedee tehnologice. Mustul, pe parcursul macerării și fermentării, se află în contact cu boștina, fapt ce duce la extracția compușilor fenolici, inclusiv acizi fenolici, taninuri, stilbeni, substanțe de culoare : antociani, și trecerea lor în faza lichidă.

Antocianii și taninurile sunt flavonoizii responsabili de culoarea și astringența vinurilor roșii. Acești compuși se acumulează în special în pielea și pulpa boabei. Conținutul compușilor fenolici acumulați în struguri este determinat de soi, climă, sol și zona plantației. Conform datelor anunțate de P.Gallet (cit. După N. Pomohaci și col, 2000), în soiul Cabernet-Sauvignon se adună 2340 mg/kg, Pinot Noir- 630 mg/kg, Merlot- 540 mg/kg.

Noțiuni generale despre antociani, rolul lor în vin și procese fizico-chimice de modificare a conținutului de antociani din vinul roșu

Extracția pigmentilor naturali din struguri, și anume din pielea boabelor este facilitată maturitatea strugurilor, temperatura fermentării-macerării, durata procesului, levurile selecționate utilizate, agitare, utilizarea unor enzime, care asigură penetrarea membranelor vacuolelor cu antociani.

Antocianii reprezintă pigmenți colorați prezenți în pielea strugurilor roșii, conținutul acestora variază între 500-3000 mg/kg. Localizați tendențial în vacuolele celulare ale pielii, și în mod de tot excepțional în pulpă, dar sunt prezenți și în frunze, concentrația cărora augmentează în dependență de culminarea ciclului vegetativ - sunt principalii pigmenți ce se găsesc în vin, și redau culoare vinului roșu și rose, reprezentând 35-40 % din totalul de compuși fenolici din vin. Aceștia constituie un nucleu de 2-fenil-benzopiriliu legat de o moleculă de glucidă uvologică, aceasta de regulă fiind glucoza.

Variația compușilor fenolici în vin (Vinson J.A., Hontz Barbara, 1995)

Compușii fenolici	În vinurile albe mg/l	În vinurile roșii mg/l
Antociani	0	20-500
Taninuri catehinee	100-400	1500-5000
Acizi hidroxicinamici	50-200	50-200
Acizi hidroxibenzoici	1-5	50-100
Acid shikimic	30-35	50-70
Stilbeni	1-2	2-3
Compuși fenolici totali	182-642	1067-5873

În vinuri o bună parte a pigmentilor, radicalul de glucoză este esterificat și conține fragmentul acilat sau cinamoilat (derivați ai acidului cinamic).

În lumea vegetală au fost găsite peste 600 de forme de antociani, la bază fiind 5 structuri diferite:

- Cianidină (Cy)
- Delfinidină (Dp)
- Petunidină (Pt)
- Malvidină (Mv)
- Peonidină (Pn)

Deosebirea între cele 5 grupe sunt poziția și numărul grupei OH și OCH₃ [1].

Cu toate acestea, strugurii bogați în flavonoizi, nu neapărat v-or produce vinuri bogate în compuși fenolici. Substanțele colorante se acumulează în niște microrezervoare, numite organoplaste sau cromoplastide și se găsesc în vacuolele celulelor, ce împiedică extracția totală a acestora. Facilitarea extracției este realizată de enzimele pectolitice, ce provoacă distrugerea biologică a pereților celulelor și eliminarea mai ușoară și deplină a substanțelor colorante. Dar contactul îndelungat în procesul macerării și fermentației mustului nu asigură neapărat o mai mare concentrație de antociani în vin. O cauză a diminuării concentrației substanțelor colorante ar fi modificarea pH-ului și a potențialului redox pe parcursul fermentației alcoolice.

O dată obținut, vinul este supus unor procedee tehnologice precum fermentația malolactică, maturarea, limpezirea, stabilizarea și depozitarea. Pe parcursul maturării, culoarea vinului roșu este supus unei efect de modificare a acesteia. Nuanțele violet și roșu aprins sunt înlocuite progresiv de culorile roșu portocaliu, rubiniu și cărămiziu.

La vinurile roșii tinere, culoarea roșie strălucitoare, cu nuanță violacee, se datorează pigmentilor antocianici monomeri care se extrag din pielea boabelor în timpul macerării. Pe parcursul maturării, acești pigmenți sunt înlocuiți progresiv de forma polimerică, care rezultă din condensarea antocianilor și interacțiunea lor cu taninurile vinului. În timpul maturării, vinul este expus la aer. Oxigenul din aer joacă un rol important în reacția de condensare dintre antociani și taninuri, ceea ce duce la reducerea conținutului antocianilor liberi și formarea de pigmenți polimerici stabili.

Copigmentarea antocianilor, o altă reacție chimică la interacțiunea antocianilor cu compuși incolori (copigmenți). Dintre copigmenți se enumeră : taninuri, flavone (quercitină, rutină), acizi fenolici hidroxicinamici și hidroxibenzoici, aminoacizi. La interacțiunea antocianilor cu acești compuși, culoarea se modifică spre cărămizie, specifică vinurilor maturate și învechite [2].

Copigmentarea reprezintă modificarea adsorbției vizibile în UV a antocianilor atunci când sunt amplasați în vecinătatea altor molecule, numiți copigmenți. Există mai multe moduri de copigmentare în funcție de natura copigmentului:

- Intermoleculară;
- Autoasocierea;
- Complexare metalică [3].

Reacția de condensare a antocianilor se datorează interacțiunii antocianilor cu taninurile din vin. Jurd (1972) a demonstrat că cationul de flavilium poate interacționa cu diferiți componenți precum : aminoacizi, cloroglucinolul și catehine, producându-se un component incolor. Se cunosc 3 tipuri de reacții de condensare între taninuri și antociani:

- Reacție directă Antocian-Tanin
- Reacție directă Tanin-Antocian
- Reacție indirectă [1].

Macerarea reprezintă menținerea sucului în contact cu boștina pe o perioadă de timp bine stabilită și crearea condițiilor optime ale mediului pentru a obține rezultatul dorit. Există trei etape diferite de efectuare a macerației: Pre-fermentativă, Fermentativă, Post-fermentativă.

De asemenea, macerația este strict caracterizată de unii parametri :

- Temperatura
- Durată
- Nivelul de alcool al mediului
- Conținutul de SO₂
- Tipurile de formare a căciulii
- Frecvența scufundării căciulii
- Prezența atmosferei de gaz inert [4,5].

Culoarea și limpezitatea vinului sunt primele calități senzoriale ce intră în contact cu consumatorul. Limpezirea vinului constă din : priticire, cleire, filtrare, maturare. Stabilizarea vinului este o operațiune mai complexă, ce mai include tratarea cu rece, schimbul de ioni, dar și folosirea unor materiale de cleire mai complexe. Interacțiunea electrostatică, formarea legăturilor chimice și absorbție / adsorbție sunt cele trei mari mecanisme de acțiune ale agenților de cleire [6].

Cleirea este operația de adăugare în vin a unei substanțe de origine organică sau anorganică cu scopul floculării și sedimentării substanțelor ce produc turbiditatea vinului sau îl fac să fie instabil. Aceste substanțe își lasă amprenta și pe caracterul vinului, având loc modificări asupra culorii, astringenței, gustului, aromei vinului, în dependență de tipul și cantitatea de substanță de cleire utilizată [6,7].

Bentonita – o argilă coloidală din grupa silicaților de Aluminii hidratați ce face parte din grupa montmoriloniților, ce este pe larg folosită în vinificație cu scopul limpezirii și stabilizării mustului și vinului. Din punct de vedere chimic, bentonita are următoarea compoziție : SiO₂- 66,7 % ; Al₂O₃ – 28,3 % ; H₂O – 5 %. Practic, în dependență de zone de unde este extrasă , mai conține : Fe₂O₃, cationi de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺. Dozele recomandate de administrare pentru vinurile albe seci sunt de 20-60 g/hl, pentru cele roșii seci 20-100 g/hl, iar vinurile cu zahăr rezidual 40-100 g/hl [6].

Bentonita mai are efect de a elimina o mică parte din antocianii, și alți compuși fenolici legați de moleculele de proteină [7].

Partea experimentală.

Intensitatea culorii este justificată de conținutul antocianilor prezenți în vin și este definită ca suma absorbțiilor la 420, 520, 620 nm.

$$IC(S) = A^{420} + A^{520} \quad (1)$$

$$IC(G) = A^{420} + A^{520} + A^{620} \quad (2)$$

Nuanța culorii vinurilor N indică evoluția unei culori spre portocaliu. Vinurile tinere au o valoare între 0,5-0,7, care crește pe parcursul învechirii vinului, atingând valori limite de 1,2-1,3

$$N = \frac{A^{420}}{A^{520}} \quad (3)$$

Tabelul 2

Indicii cromatici (IC, N) ale vinurilor netratate și tratate

Vinul/Parametri	IC (S)	IC(G)	%R	%G	%A	N
CS 0	10,1	11,47	55,13	32,86	12,01	0,60
CS B1	10,04	11,39	54,93	33,24	11,83	0,61
CS B2	9,85	11,18	54,77	33,32	11,92	0,61
CS B3	9,98	11,32	54,8	33,35	11,85	0,61
Bo 0	15,68	18,09	56,46	30,21	13,33	0,55
Bo B1	15,04	17,39	55,94	30,56	13,51	0,54
Bo B2	14,72	17,01	56,09	30,45	13,46	0,54
Bo B3	14,74	17,04	55,94	30,59	13,47	0,55
Mt 0	21	23,7	60,82	27,90	11,28	0,46
Mt B1	19,07	21,50	60,48	28,19	11,33	0,47
Mt B2	19,37	21,84	60,65	28,06	11,30	0,46
Mt B3	18,94	21,38	60,61	28,00	11,40	0,46

Rata culorilor constituente individuale (roșu, R%, galben, G%, albastru, A%)

CS – Cabernet Sauvignon, Bo- Bastardo, Mt- Merlot

0 – proba initiala, B1- 0,5g/l bentonita, B2 0,8 g/l bentonita, B3 1,0 g/l bentonita.

În urma tratării vinurilor cu bentonită se atestă o schimbare a Intensității Culoii (IC), a repartiției culorilor dar și a nuanței culorii (N).

Tabelul 3

Cantitatea de antociani (mg/dm³, Malvidină) în vin înainte și după tratare

Mostra	Antociani	Mostra	Antociani	Mostra	Antociani
CS 0	125,8	Mt 0	275	Bo 0	204,0
CS B1	118,2	Mt B1	255,7	Bo B1	183,8
CS B2	115,7	Mt B2	260,2	Bo B2	180,3
CS B3	117,2	Mt B3	254,9	Bo B3	180,0

În urma tratării vinurilor cu bentonită se mai atestă și o micșorare a cantității de antociani din vin, datorată capacității acesteia de a-i absorbi.

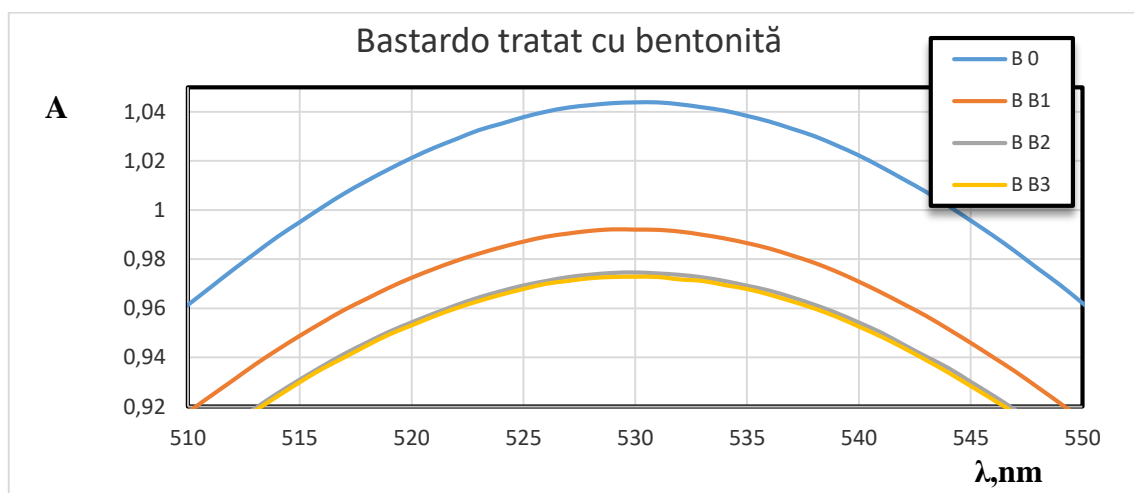


Figura 1. Spectrul de absorbție al vinului Bastardo, netratat și tratat cu bentonită

Concluzie

Durata și tipul macerației sunt primordiale stabilității culorii vinurilor roșii. Conform datelor calculate în baza spectrofotometrării vinurilor, intensitatea culorii IC vinului Cabernet Sauvignon este cu 51,6 % mai joasă iar conținutul de antociani exprimați în mg/dm^3 malvidină-3-glucozidă este de 2,2 ori mai mic față de vinul Merlot. Acest lucru se datorează duratei macerării fermentației vinului Cabernet Sauvignon a fost cu 4 zile mai scurtă față de cea a vinului Merlot. Utilizarea agenților de cleire trebuie făcută cu mare grijă, o dată ce aceștia au un impact asupra caracteristicii organoleptice ale vinului. Bentonită a lăsat amprentă asupra culorii vinurilor roșii studiate prin diminuarea concentrației diferitor pigmenți în rezultatul adsorbției și interacțiunii electrostatice ale ionilor de flaviliu (sarcină pozitivă) și particulelor de bentonită (sarcină negativă) la pH-ul vinului.

Referințe

1. ȚÎRDEA, C., SÎRBU, G., ȚÎRDEA, A. Tratat de vinificație, Editura Ion Ionescu De La Brad, Iași. 2010.
2. ȚÎRDEA, C. Chimia și analiza vinului, Editura Ion Ionescu De La Brad, Iași. 2007.
3. MORATA, A., ESCOTT, C. Value-Added Ingredients and Enrichments of Beverages Volume 14: The Science of Beverages. 2019.
4. KELEBEK, H., CANBAS, A., SELLI, S. Effects of different maceration times and pectolytic enzyme addition on the anthocyanin composition of *Vitis vinifera* cv. Kalecik Karasi wines. J. Food Process. Preserv. 2009, 33, 296–311.
5. KELEBEK, H., CANBAS, A., SELLI, S., SAUCIER, C., JOURDES, M., GLORIES, Y. Influence of different maceration times on the anthocyanin composition of wines made from *Vitis vinifera* L. cvs. Boğazkere and Öküzgözü J. Food Eng. 2006.
6. RIBÉREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., DUBOURDIEU, D. Handbook of Enology Volume 2. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments. 2nd. John Wiley & Sons Ltd; Chichester, UK. 2005.
7. GHANEM, Ch., TAILLANDIER, P., RIZK, M., RIZK, Z., NEHME, N., SOUCHARD, J.-P., RAYESS, YOUSSEF, El. Analysis of the impact of fining agents types, oenological tannins and mannoproteins and their concentrations on the phenolic composition of red wine. Elsevier. 2017.