Polifenolne tvari u vinu

Karalić, Helena

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:118081

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Helena Karalić

Polifenolne tvari u vinu

završni rad

Osijek, 2014.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Polifenolne tvari u vinu

Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla II

Osnove tehnologije vina

Mentor: dr. sc. Anita Pichler, docent

Studentica: Helena Karalić MB: 3533/11

Mentor: dr. sc. Anita Pichler, docent

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

POLIFENOLI U VINU

Sažetak

Grožđe je bogat izvor različitih organskih kiselina, ugljikohidrata, fenola, minerala, dušikovih spojeva i vode. Za boju vina odgovorni su fenolni spojevi, odnosno polifenoli koji iz kožice i opne sjemenke prelaze u vino. Dijelimo ih na flavonoide i neflavonoide. Od flavonoida najvažniji su antocijani koji su odgovorni za plavu, crvenu i ljubičastu boju vina. Oni tijekom fermentacije prelaze u vino i vrlo su podložni degradaciji. Uz njih je vezan i fenomen kopigmentacije koji određuje prvotnu boju antocijana. Tanini su spojevi koje ubrajamo i u neflavonoide i flavonide te su odgovorni za trpkost i gorčinu vina. Stilbeni su neflavonoidni spojevi koji, osim što su odgovorni za boju crnih vina, imaju antioksidativna svojstva. Povoljno utječu na zdravlje ljudi, posebice na sprječavanje kardiovaskularnih bolesti. Maceracija je najvažniji proces kojim polifenoli iz kožice grožđa prelaze u vino. Također utječe i na oslobađanje voćnih aroma i prekursora arome. Bijela vina se dobivaju postupkom hladne maceracije, a crna vina klasičnom maceracijom. Najveći utjecaj na maceraciju ima temperatura i o njoj ovisi količina ekstrahiranih bojenih tvari. Osim maceracije, na boju vina također utječu i postupci bistrenja vina te sumporenje. S obzirom na različite postupke prerade grožđa i sorte, dobivamo i različite boje vina. Tako prema boji vina dijelimo na: crna, rose i bijela.

Ključne riječi: polifenoli, boja vina, maceracija, utjecaj na zdravlje

POLYPHENOLS IN WINE

Summary

Grapes is a rich source of different organic acid, carbohydrates, pfenols, minerals, nitrogen compounds and water. Phenolic compounds or polyphenols are responsible for the color of the wine, which turn into wine from skin and membranes seeds. We share them on flavonoids and nonflavonoids. Of flavonoids, anthocyanins are the most important which responsible for blue, red and purple color of the wine. They cross during fermentation in wine and are very susceptible to degradation. Linked to this is the phenomenon copigmentation which determines the original color of anthocyanins. Tannins are compounds that include flavonoids and nonflavonoids and they are responsible for astringency and bitterness of wine. Stilbenes are nonfalvonoids compounds which are responsible of the color of the wine and also have antioxidant properties. They have good influence on health of people, especially on cardiovascular diseases. The maceration is the most important process by which polyphenols from grape skins turn into wine. It also affects the release of fruity flavor and aroma precursors. White wines are obtained by cold maceration and red wine by classic maceration. The biggest impact on a maceration have temperature and it conditions the quantity extracted the coloring matter. Besides maceration, wine clarification and sulfurize also affect the color of the wine. Due to different methods of processing of grapes and varieties, we get different colors of wine. So we have black, rose and white color of wine.

Keyword: polyphenols, color of wine, maceration, helath impact

Sadržaj

1. UVOD……1
2. FENOLNI SPOJEVI……2
   2.1. FLAVONOIDI……3
      2.1.1. Antocijani……3
      2.1.2. Tanini……5
      2.1.3. Flavan-3-oli……5
      2.1.4. Flavonoli……6
   2.2. NEFLAVONOIDI……6
      2.2.1. Derivati hidroksicimetne kiseline……6
      2.2.2. Derivati hidroksibenzojeve kiseline……7
      2.2.3. Stilbeni……7
   2.3. UTJECAJ OBRADE VINA NA POLIFENOLE……8
      2.3.1. Maceracija……8
      2.3.2. Sredstva za bistrenje……12
      2.3.3. Sumpor dioksid……13
      2.3.4. Kromatografske metode analize……13
   2.4. PODJELA VINA PREMA BOJI……16
   2.5. UTJECAJ POLIFENOLA U VINU NA ZDRAVLJE……20
3. ZAKLJUČAK……21
4. LITERATURA……22

1. UVOD

Grožđe je bobičasti plod vinove loze *Vitis vinifera* (**Slika 1)**. Zbog svojih fizioloških, senzorskih, kemijskih i drugih svojstava koristi se za potrošnju u svježem ne prerađenom stanju, ali i za proizvodnju vina, različitih alkoholnih i bezalkoholnih pića, u suhom stanju kao grožđice, te mnogih drugih proizvoda. Plod grožđa se sastoji od peteljke i sitnih bobica sa glatkom kožicom oko želatinozne unutrašnjosti. Kod zdravog grožđa u stadiju pune zrelosti na peteljku opada 3-8%, dok na bobice opada 92-97% od ukupne težine grozda. Struktura grozda je karakteristična za svaku pojedinu sortu vinove loze. Sorta utječe na prinos grožđa, sadržaj šećera, sastav i sadržaj kiselina, utječe na fizikalno-kemijska i senzorna svojstva vina, aromu, sadržaj polifenola, boju i okus. Kemijski sastav grozda ovisi o mnogim faktorima kao što su zrelost, sorta, uvjeti uzgoja, regija i godina uzgoja. Grožđe sadrži vodu, organske kiseline (vinska, jabučna, limunska), ugljikohidrate (glukoza, fruktoza, pentoza, pektin), tanine, dušikove spojeve, minerale i druge. Od kojih su nam za boju vina najvažniji tanini i ostali fenolni spojevi.



Slika 1 Vitis vinifera (web 1)

2. FENOLNI SPOJEVI

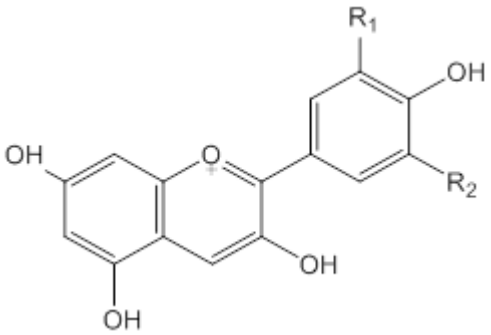
Fenoli su organski spojevi kod kojih je hidroksilna grupa (-OH) neposredno vezana na C atom aromatske jezgre. Odgovorni su za boju crnih vina, također i bijelih, ali u puno manjim koncentracijama. Koncentracija ukupnih fenola u bijelom vinu iznosi 500 mg/L, dok je kod crnih vina koncentracija puno veća, 5.500 mg/L. Po broju hidroksilnih grupa fenoli se dijele na mono, di, tri i polifenole. U prirodi se vežu sa šećerima te tako tvore glikozide. Od dozrijevanja grožđa počinju se u bobici stvarati polifenoli, najprije monomeri, a poslije polimeri, smješteni u kožici i opni sjemenke, malo u soku i nešto u mesu iz kojih prelaze u mošt i vino. Oksidativni procesi ubrzavaju polimerizaciju tih spojeva u moštu, koja se nastavlja kasnije i u vinu. Dvije su osnovne grupe polifenola: flavonoidi i neflavonoidi.

2.1. FLAVONOIDI

Flavonoidi su najraširenija skupina prirodnih složenih fenola. Nalaze se najviše u crnim vinima i čine 85% ukupnih fenola, dok u bijelim vinima prevladavaju neflavonoidi. Mogu biti slobodni ili vezani s drugim flavonoidima, šećerima tvoreći glikozide ili neflavonoidima. Nalaze se u sjemenkama, kožici i peteljci, dok ih u soku ima vrlo malo. Flavonoidi se dijele na: flavan-3-ole, flavonole, antocijane i tanine.

2.1.1. Antocijani

Antocijani se nalaze u pokožici grožđa, odgovorni su za plavu, crvenu i ljubičastu boju. Nijansa ovisi o pH vrijednosti i vrsti molekule. Sakupljeni su u kožici i uz stvoreni alkohol i povišenu temperaturu pojavom alkoholne fermentacije prelaze u vino. Ekstrahiraju se u prvih 6 dana maceracije. Većina antocijana različiti su oblici tri osnovna spoja: pelargonidina, cijanidina i delfinidina. Obično su vezani za monosaharide glikozidnom vezom i to najčešće glukozu, galaktozu i ramnozu. Hidrolizom antocijana nastaju antocijanidini (aglikoni) i šećerna komponenta (ostatak mono- ili disaharida) **(Slika 2)**. Molekule antocijanidina su vrlo podložne degradaciji tijekom prerade. Na njih utječu parametri kao što je pH, temperatura, svijetlost, kisik, prisutnost enzima, flavonoida, proteina i iona metala (Pozderović, 2013.).



Slika 2 Struktura antocijanidina (Perić , 2013.)

Antocijani određuju boju vina. Sadržaj antocijana u vinu ovisi o: vrsti grožđa, klimatskim uvjetima, uvjetima uzgoja vinove loze, vrsti tla, itd. Intenzitet plave boje pojedinog antocijana ovisi o hidroksilaciji ili metoksilaciji na antocijanidinskom B prstenu (**Tablica 1)**. Porastom broja slobodnih hidroksilnih skupina na B prstenu crvena boja postaje intenzivnija s adicijom OCH_3 skupine.

Tablica 1 Različiti spojevi antocijana i njihove boje (Moreno J i Peinado R, 2012.)

Antocijanidin	R1	R2	Boja
Cijanidin	OH	H	Crvena
Delfinidin	OH	OH	Ružičasta
Peonidin	OCH_3	H	Plava sa nijansom crvene
Petunidin	OCH_3	OH	Plavo- crvena
Malvidin	OCH_3	OCH_3	Crvena sa nijansom plave

Kopigmentacija je fenomen koji je karakterističan za antocijane. Odgovorna je za potpuni vizualni doživljaj boje grožđa. Kopigment je molekula koja sama nema boju, ali kada se nađe u mediju antocijana ona modificira početnu boju antocijana. Najznačajniji mehanizmi kopigmentacije su formiranje intermolekularnih i intramolekularnih kompleksa. Međusobno povezivanje i stvaranje metalnih kompleksa su također mogući mehanizmi za stvaranje kopigmenata u prstenu. Dokazano je da sve veze kopigmenta s antocijanom nakon razaranja biljne stanice pucaju, pa zato otopina alkohola nije medij pogodan za opstanak kopigmentacije. Nakon što u moštu nastane alkohol, boja se mijenja od tamnije prema svijetlo crvenoj (Moreno J i Peinado R, 2012.).

2.1.2. Tanini

Tanini su polimeri i flavonoidnih i neflavonoidnih fenola. Nalaze se u čvrstim dijelovima grožđa, kožici i sjemenkama. Najveći utjecaj imaju na trpkost, gorčinu i oporost vina. Tanini vina se dijele na hidrolizirajuće i kondenzirane tanine. Hidrolizirajući tanini su polimeri galne kiseline ili njenih derivata te šećera glukoze. Javljaju se kao esteri i lako hidroliziraju. U vinu se nalaze kao katehingalati. U grožđu se većinom nalaze kondenzirani tanini koji ne hidroliziraju lako. Nastaju kondenzacijom flavan -3- ola (katehina i epikatehina) ili flavan-3,4-diola.

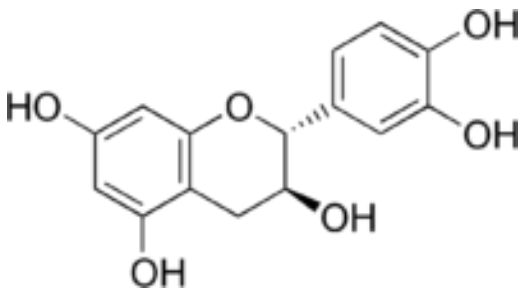
Koncentracija tanina u bijelom moštu iznosi maksimalno 0,2 g/L, dok je kod crnog mošta čak 1-2,5 g/L ili više. Koncentracija tanina u bijelom vinu iznosi maksimalno 0,5 g/L, u ružičastom vinu 1,5 g/L, a u crnom vinu 4 g/L (Perić, 2013.).

2.1.3. Flavan-3-oli

Flavan-3-oli su bezbojni spojevi, prisutni u prirodnim supstratima kao aglikoni koji su najčešće monomeri ili polimeri. Osnovni flavan-3-oli su: katehin **(Slika 3),** epikatehin i leukoantocijani. Koncentracija im varira s obzirom na sortu od 5-100 mg/L. Ekstrahiraju se u vino iz sjemenke, kožice i peteljke. Ne utječu na boju vina, ali im daju oporan okus. Tijekom dozrijevanja vina kondenziraju se i talože. Katehina ima najviše u sjemenkama, dok u peteljci

i kožici manje, a količina ovisi o maceraciji i pritiscima tijekom prešanja. Bijela vina u periodu prvog pretoka ne sadrže katehine dok ih u bijelim vinima dobivenih maceracijom ima i do 50% više.

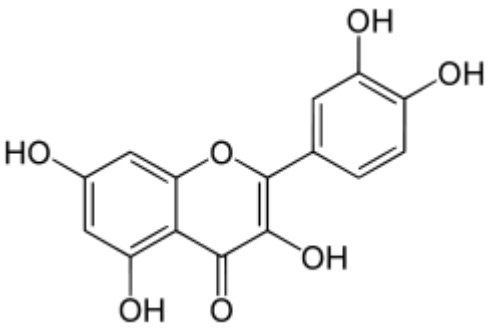
Katehini su nositelji svojstva gorčine vina i ne stvaraju glikozide, a leukoantocijani daju vinu oporost i stvaraju glikozide.



Slika 3 Katehin (web 2)

2.1.4. Flavonoli

Flavonoli su svijetlo žuti pigmenti, a prisutni su i u bijelom i u crnom grožđu. Nositelji su boje bijelih vina, a u crnim vinima su maskirani antocijanima- crvenim pigmentima. U grožđu se javljaju kao glikozidi i brzo hidroliziraju, a najviše ih ima u kožici grožđa. **Slika 4** prikazuje kvercetin, jedan od najzastupljenijih flavonola u kožici crvenog grožđa. Još su zastupljeni kempferol, miricetin i izoramnetin, dok su u kožici bijelog grožđa zastupljeni isti osim miricetina (Moreno J i Peinado R, 2012.).



Slika 4 Kvercetin (web 3)

2.2. NEFLAVONOIDI

Neflavonoidi su sastavni dio lignina i tkiva biljaka, a dolaze vezani na antocijane i šećere. Nalaze se u kožici bobice u količini od 0,1 – 30 mg/l. U vinu se nalaze slobodni ili u obliku estera, te pridonose aromi vina. Osnovni neflavonoidi su: derivati hidroksicimetne kiseline, derivati hidroksibenzojeve kiseline i stilbeni.

2.2.1. Derivati hidroksicimetne kiseline

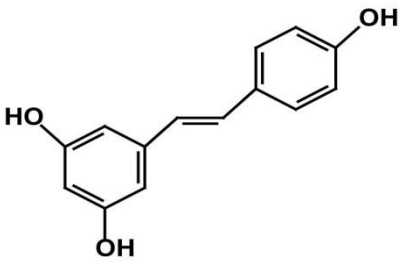
Nalaze se u grožđu i soku i najvažniji su fenoli bijelih vina. U vinu su vezane sa vinskom i manje sa jabučnom kiselinom, a dijelom se nalaze u slobodnoj formi. Sudjeluju kod polimerizacije s taninima. To su: p – kumarinska, ferulinska, kava kiselina. Kumarinska i kava kiselina kod malih pritisaka pri prešanju prelaze u mošt. Kava kiselina se javlja u moštu nakon muljanja, a nakon vrenja tvori se iz klorogenske kiseline. p-Kumarinska kiselina se javlja poslije vrenja. Klorogenska i kava kiselina jako oksidiraju i tvore o-kinone što dovodi do posmeđivanja (Moreno J i Peinado R, 2012.).

2.2.2. Derivati hidroksibenzojeve kiseline

U ovu grupu ubrajamo galnu, vanilinsku i salicilnu kiselinu. Sjemenka sadrži galnu, a kožica salicilnu kiselinu. Vaniliska kiselina nastaje djelomičnom degradacijom antocijana u toku starenja vina.

2.2.3. Stilbeni

Od stilbena najznačajniji je resveratrol, odnosno 3,5,4- trihidroksistilben (**Slika 5)**. Resveratrol je najpoznatiji antioksidans koji se nalazi posebno u crnim vinima. Resveratrol nastaje u grožđu kao odgovor na infekciju izazvanu plijesnima ili na utjecaj UV-zračenja. Sadrži i mnoga druga povoljna svojstva, djeluje kao prirodni fungicid, sprječava replikaciju virusa herpesa, sprječava rast tumorskog tkiva i pojavu osteoporoze. Resveratrol se ekstrahira tijekom vinifikacije crnih vina.



Slika 5 3,5,4- trihidroksistilben (web 4)

2.3. UTJECAJ OBRADE VINA NA POLIFENOLE

2.3.1. Maceracija

Maceracija predstavlja proces prelaska obojenih tvari iz kožice grožđa u vino, odnosno polifenola. Osim na ekstrakciju polifenolnih spojeva, utječemo i na oslobađanje voćnih aroma i prekursora arome koje su smještene u kožici grožđa. Proces maceracije odvija se u tri faze:

1. predfermentativna faza maceracije- traje relativno kratko vrijeme (nekoliko sati do nekoliko dana) i odvija se prije početka alkoholne fermentacije

2. fermentativna maceracija- odvija se u tijeku alkoholne fermentacije i traje nekoliko dana (2 - 7)

3. postfermentativna faza maceracije- odvija se nakon završetka alkoholne fermentacije i traje od nekoliko dana do nekoliko tjedana.

Produžena postfermentativna maceracija karakteristična je za proizvodnju vina koja moraju duže sazrijevati i duže odležavati. Takva vina sadrže povećane količine katehina, epikatehina i proantocijanidina.

Glavni čimbenici koji utječu na ekstrakciju spojeva iz kožice i sjemenke su temperatura i duljina maceracije. Niže temperature i ograničeno, kraće trajanje maceracije smanjuju ekstrakciju nepoželjnih fenolnih spojeva koji mogu uzrokovati gorčinu vina. Iz navedenih

razloga kod bijelih vina se koristi tehnologija maceracije na niskim temperaturama nazvana hladna maceracija.

Hladna maceracija kod proizvodnje bijelih vina se provodi na temperaturi od 5-8°C. Na toj temperaturi dolazi do ekstrakcije poželjnih aromatskih sastojaka, ali ne dolazi do veće ekstrakcije nepoželjnih polifenolnih sastojaka, koji su skloni oksidaciji te uzrokuju posmeđivanje vina i na okus su grubi. Temperatura pri kojoj se provodi hladna maceracija, treba biti postignuta u što kraćem vremenskom periodu (do 3 sata) kako bi se spriječilo djelovanje oksidativnih enzima i gubitak arome iz grožđa. Trajanje maceracije je ovisno o sorti, zdravstvenom stanju i zrelosti grožđa, prosječno traje od 10-20 sati. Trajanje maceracije dulje od 20 sati može prouzročiti veću ekstrakciju polifenola. Hladna maceracija također može utjecati na smanjenje ukupne kiselosti, odnosno povećanje pH vina te povećanje koncentracije ekstrakta, pepela i ukupnih fenola. Zbog učinka niskih temperatura na rad enzima, hladna maceracija se provodi bez dodatka SO_2 koji pojačava topljivost polifenola (Moreno J i Peinado R, 2012.).

Danas se za hladnu maceraciju koriste posebno konstruirani uređaji koji istovremeno hlade i miješaju masulj što pospješuje ekstrakciju. Jedan takav uređaj je ''Vinimob'' (**Slika 6)**.



Slika 6 Vinimob (web 5)

Crna vina dobivena maceracijom odlikuju se specifičnim karakteristikama, kao što su boja, miris i okus, koje ih razlikuju od bijelih vina. Maceracija je zaslužna za ekstrakciju antocijana i tanina koji su i nositelji boje crnih vina. Postoji nekoliko tipova maceracije: klasična

maceracija, maceracija zagrijavanjem, karbonska maceracija, flash ekspanzija i delestage (oksidacijom).

Klasična maceracija- primjenjuju se različite otvorene ili zatvorene posude te sa uzdignutim ili potopljenim klobukom. Maceracija u otvorenim posudama je bolja jer kontakt mošta sa zrakom velik pa je i samim time i fermentacija i maceracija bolja. Važan je i efekt potapanja klobuka jer ono omogućava ekstrakciju svih sastojaka. Uobičajeno je potapati klobuk 2-3 puta dnevno. Maceracija u otvorenim posudama predstavlja opasnost od kontaminacije mikroorganizmima, a dolazi i do gubitka većeg dijela alkohola, stoga se većinom primjenjuju zatvorene posude.

Maceracija je regulirana nekim procesima (Moreno J i Peinado R, 2012.):

1. *Ekstrakcija i topivost različitih tvari čvrstih dijelova masulja u tekuću fazu*- prelazak čvrstih dijelova u tekuću fazu ovisi o različitim operacijama koje dovode do razaranja stanica tkiva: sulfitiranje, prisutnost etanola, povišena temperatura i vrijeme kontakta.

2. *Difuzija ekstrahiranih tvari u masu*- tekuća faza se brzo saturira ekstrahiranim tvarima te tada prestaje difuzija. Daljnja je topivost i difuzija osigurana obnavljanjem novom tekućom fazom, koja je posljedica potapanja masulja.

3. *Refiksacija ekstrahiranih tvari na pojedine tvari sredine*- dokazano je da pojedini drveni dijelovi peteljke i koštica, te kvasci apsorbiraju ekstrahirane tvari naročito antocijane.

4. *Modifikacija ekstrahiranih tvari*- postoji mogućnost privremene redukcije antocijana u bezbojnu formu. Reakcija je reverzibilna jer ostavimo li mlado vino 24 sata na zraku intenzitet boje se pojačava. Formiranje kompleksa antocijana i Fe^{3+} u kontaktu sa kisikom iz zraka, može pridonijeti tom povećanju boje.

Temperatura je kod klasične maceracije jedan od najvažnijih faktora kada je u pitanju ekstrakcija fenolnih spojeva. Utjecaj temperature vidljiv je u **Tablici 2.** Porastom temperature znatno se ubrzava ekstrakcija fenolnih spojeva. Maceracija masulja se provodi na temperaturi od 50-60°C duže vrijeme, ili kraće vrijeme na temperaturi od 80-85°C. Nakon toga se hladi na temperaturu od maksimalno 55°C. Na temperaturi od 25 °C, dobivaju se vina lijepe boje i sa izraženim voćnim notama, namijenjena potrošnji dok su mlada, dok na 28 °C

dolazi do blagog gubitka voćne arome zbog isparavanja aromatičnih komponenata sa formiranim ugljik dioksidom.

Tablica 2 Utjecaj temperature maceracije na topljivost ukupnih polifenola i intenzitet obojenosti (Moreno J i Peinado R, 2012.)

	Tonalitet boje	Intenzitet obojenosti	Antocijani (g/L)	Tanini (g/L)	Ukupni polifenoli (PI)
4 dana maceracije Temperatura: 20°C 25°C 30°C	 0,54 0,52 0,58	 1,04 1,52 1,46	 0,54 0,63 0,64	 2,2 2,4 3,3	 39 45 55
8 dana maceracije Temperatura: 20°C 25°C 30°C	 0,45 0,56 0,56	 1,14 1,62 1,54	 0,59 0,61 0,62	 3,0 3,2 3,6	 43 48 55
14 dana maceracije Temperatura: 20°C 25°C 30°C	 0,53 0,51 0,56	 1,16 1,36 1,44	 0,49 0,59 0,58	 2,5 3,5 3,8	 48 58 59
30 dana maceracije Temperatura: 20°C 25°C 30°C	 0,56 0,67 0,80	 1,45 1,20 1,47	 0,38 0,39 0,21	 3,5 3,7 4,3	 63 67 72

2.3.2. Sredstva za bistrenje

Nakon završetka alkoholne fermentacije u vinima se odvija taloženje produkata i spojeva nastalih tijekom prerade grožđa i fermentacije. Postupkom bistrenja se uklanjanju tvari koje su zaostale u vinu kako ne bi uzrokovale zamućenje vina. Razliku između bistrog i mutnog vina možemo vidjeti na **Slici 7.** Na bistrenje vina utječe kemijski sastav vina, naročito udio kiselina, kiselija vina se lakše i brže bistre, bistrenje je također brže pri nižim temperaturama i višem atmosferskom tlaku. Spontano bistrenje može trajati i do nekoliko godina, stoga se upotrebljavaju određena sredstva za bistrenje. Najčešće se upotrebljavaju želatina i bentonit (Pozderović, 2013.).



Slika 7 Bistro i mutno vino (web 6)

Želatina se najčešće koristi za bistrenje bijelih vina, crna vina se manje rjeđe mute zbog prisustva veće količine tanina. Želatina je pogodna i za smanjenje prevelike trpkosti crnih vina. Za bistrenje bijelih vina najčešće koristi 2–8 g želatina po hektolitru. Kod bistrenja i smanjenja trpkosti crnih vina koristi se 8–15 g želatina po hektolitru vina. Sredstva za bistrenje mogu uzrokovat i gubitak katehina i proantocijanidina.

Bentonit iz vina uklanja mnoge koloidne komponente među kojima su i proteini (Slika 8). Efekti bistrenja bentonitom su bolji pri nižim pH vrijednostima vina i u vinima sa manje tanina. Optimalna temperatura za bistrenje vina bentonitom su 15–30°C. Najčešće potrebne količine bentonita su 40–80 g/hl.



Slika 8 Bentonit (web 7)

Tretiranje mladih crnih vina bentonitom kao rezultat ima i značajno smanjenje količine slobodnih antocijana. Primjenom bentonita radi eliminiranja nestabilnih kompleksa i stabilizacije vina, dolazi do značajnog gubitka boje vina i ukupnih fenola pa se uglavnom koristi za bistrenje crnih vina.

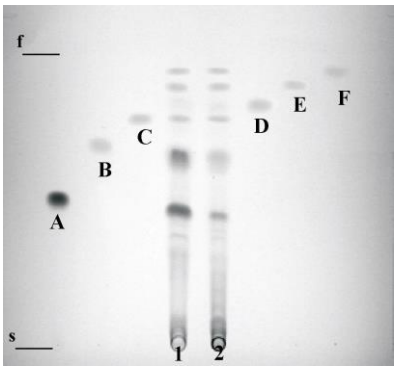
2.3.3. Sumpor dioksid

Sumporenje mošta i vina se radi kako bi se spriječile nepoželjne promijene mirisa, okusa i boje vina. Djelovanje sumpornog dioksida je višestruko. Uglavnom djeluje kao antiseptik i antioksidans, a veže se s pojedinim sastojcima vina, pa time utječe na okus i miris vina. Antioksidativno djelovanje sumpornog dioksida očituje se u njegovom vezivanju na fenolne tvari (boje i tanin) i sprečavanje njihove oksidacije. Iako temperatura igra veliku ulogu u ekstrakciji fenolnih spojeva iz sjemenki, dodatkom sumpornog dioksida također dolazi do pojačane ekstrakcije.

2.3.4. Kromatografske metode analize

Kako bi se utvrdilo postojanje polifenola u vinu koriste se različite metode analize. Primjenjuju se različite spektrofotometrijske, kromatografske i elektrometrijske metode. Najčešće kromatografijske metode su tankoslojna kromatografija (TLC), tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) te plinska kromatografija (GC). Budući da se flavonoidi u prirodi, pa tako i u vinu, pojavljuju u obliku O-glikozida s različitim šećerima u strukturi kao što su: glukoza, galaktoza, ramnoza, arabinoza, ksiloza i drugi, ove je spojeve u uzorcima nužno hidrolizirati. Postupkom hidrolize nastaju aglikoni, koji su prikladniji za kromatografsku analizu.

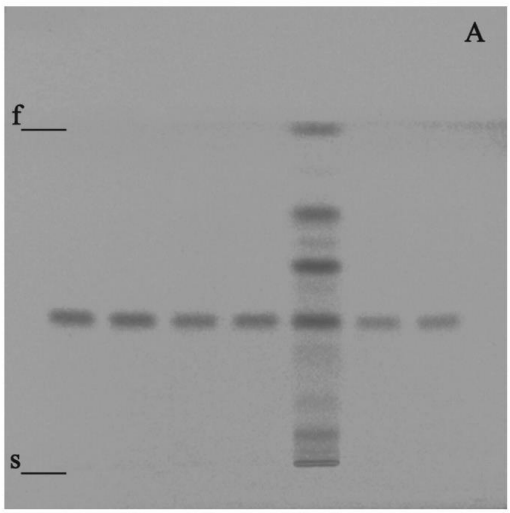
Tankoslojna kromatografija je jednostavna i relativno jeftina tehnika koja se danas u svrhu istraživananja polifenola u vinima primjenjuje za kvalitativnu i kvantitativnu analizu te za određivanje sposobnosti hvatanja slobodnih radikala. U tu svrhu se primjenjuju tankoslojne kromatografske ploče presvučene slojem silikagela, a kao pokretna faza upotrijebljena je smjesa otapala (toluen, aceton, octena kiselina u omjeru 3:3:1). S obzirom da polifenoli apsorbiraju u UV dijelu spektra, detekcija se nakon prskanja ploča s polietilenglikolom ili 1 %-tnom alkoholnom otopinom aluminijeva klorida uglavnom provodi pod UV svjetlom u područjima valnih duljina od λ= 250 nm do 260 nm ili od λ= 350 nm do 365 nm (Rastija i Medić-Šarić, 2009.). Optimalna kombinacija pokretnih faza uključuje one koje se međusobno najviše razlikuju u identifikacijskim obilježjima, odnosno u faktoru zaostajanja u tankoslojnoj kromatografiji. U svrhu kvalitativne analize polifenola u ekstraktima crnih vina spomenutom metodom ispitana je učinkovitost jedanaest pokretnih faza. **Slika 9** prikazuje najprikladnije otapalo, a to je benzen, etil-acetat, mravlja kiselina.



Slika 9 Razdvajanje polifenola otapalom: benzen, etil-acetat, mravlja kiselina (Rastija i Medić- Šarić, 2009.)

Tankoslojnu kromatografiju moguće je primijeniti i za kvantitativnu analizu uzoraka. Danas se najčešće provodi pomoću skenirajućeg denzitometra. Denzitometar je uređaj koji omogućava pretraživanje tankog sloja sa zrakom svjetla određene valne duljine radi mjerenja apsorbancije UV zračenja, svjetla u vidljivom području ili fluorescencije, pri čemu se dobivaju vrijednosti za kvantitativno određivanje razdvojenih sastojaka. Kvantitativno vrednovanje temelji se na usporedbi visine ili površine kromatografske krivulje (pika)

analiziranog sastojka s visinom ili površinom pika baždarnog standarda na istoj ploči. Primjer denzitometrijske analize prikazan je na **Slici 10.**



Slika 10 Denzitometrijsko određivanje galne kiseline u uzorku crnog vina (Rastija i Medić- Šarić, 2009.)

Tekućinska kromatografija obuhvaća dvije vrste sustava: sustav normalnih faza koji se primjenjuje za analizu flavonola i njihovih polimera, i sustav obrnutih faza koji se primjenjuje za analizu više skupina polifenola istovremeno (Rastija i Medić-Šarić, 2009.). Kod tekućinske kromatografije je važno odabrati način eluiranja. Način eluiranja najčešće je gradijentan uz uporabu dvaju sustava otapala, jednog polarnog kao što je vodena otopina octene, perklorne, fosforne ili mravlje kiseline te drugog manje polarnog otapala, najčešće zakiseljenog metanola ili acetonitrila. Vrijeme trajanja analize je od 30-150 min, a temperatura kolone je u rasponu od 20-45 °C.

Polifenoli apsorbiraju u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra, stoga se rutinska detekcija tih spojeva u analizi HPLC-om temelji na mjerenju apsorbancije UV i vidljivog zračenja, pomoću UV-Vis detektora. Dokazivanje svih skupina polifenola nije moguće mjerenjem apsorbancije pri samo jednoj valnoj duljini, jer svaka skupina ima apsorpcijske maksimume u različitim područjima valnih duljina. Ova tehnika se ne može primijeniti za analizu polifenola velike molekulske mase, jer ih zbog njihove strukture i niskih koncentracija u vinu, nije moguće razdvojiti i detektirati. Uz tankoslojnu i tekućinsku kromatografiju, potrebno je još

spomenuti plinsku kromatografiju koja se većinom primjenjuje za analizu hlapljivih supstanca vina kao što su terpeni (Rastija i Medić-Šarić, 2009.).

2.4. PODJELA VINA PREMA BOJI

Bijela vina

Mošt i bijela vina sadrže benzojevu i cimetnu kiselinu, katehin i flavonole. Tirosol je glavna fenolna tvar bijelih vina. Nastaje iz tirozina i prisutan je u koncentraciji 6-25 mg/l. Bijela vina također sadrže i p-kumarinsku, kava kiselinu te ferulinsku kiselinu. Prisutne su u slobodnom obliku i u kombinaciji sa vinskom kiselinom. Sudjeluju u posmeđivanju mošta bijelog grožđa.



Slika 11 Različite nijanse bijelih vina (web 8)

Bijela svijetložuta ili slamnatožuta nazivaju se ona vina što su dobivena brzim odvajanjem mošta od kožice bijelog grožđa. Najčešće se kod izmuljanog grožđa odmah odvaja tekuća od krute faze, samo se kod aromatičnih (muškatnih i drugih bijelih sorata) odvajanje obavlja nakon što odstoji 10 do 12 sati, pa se tek nakon toga odvaja tekuća od krute faze. Boja vina iz takva mošta slična je boji slame žitarica, tzv. slamnatožuta (**Slika 11**)(web 8).

Zelenkastožuta bijela vina u pravilu su vina sjevernih, kontinentalnih vinorodnih područja. Takva se boja bijelih vina može dobiti i nakon brze prerade i hladne fermentacije, uz pravilno sumporenje te se takva boja posebno cijeni (**Slika 11**) (web 8).

Jantarna bijela vina dobiju se kada izmuljani masulj bijela grožđa ostane vrijati na kožici dan-dva. Takav se postupak provodi radi ekstrahiranja cijenjenih mirisnih tvari npr. kod muškatnih sorata ili kod traminca. Takvu boju mogu postići i zelenkastožuta i slamnatožuta

vina, ako više godina odstoje u boci ili ako zriju u drvenoj bačvi te ako oksidiraju, što se smatra nepovoljnim (**Slika 11**).

Zlatnožuta su najčešće dobro odnjegovana bijela vina juga kao što su maraština ili pošip. Takva boja je i krajnja dopuštena nijansa boje bijelih vina. Sve tamnije nijanse se smatraju posljedicom nepravilne proizvodnje, osim kod posebnih desertnih vina (**Slika 11**).

Tamnožuta bijela vina su jako alkoholna vina proizvedena iz grožđa ili vina što se proizvode iz prosušenog grožđa. U ovu skupinu ubrajamo prošek (**Slika 11**).

Crvenkastožuta bijela vina su proizvedena brzim postupkom preradbe crna grožđa kojemu sok i meso nisu obojeni. Takva vina se dobiju i preradom bijela grožđa kada u njemu zaostane manja količina crna ili kada se ne održava čistoća suđa i strojeva kojima su upravo prerađivane crne sorte (**Slika 11**).

Zagasitožuta tj. smeđa bijela vina su bolesna ili vina s manama, pa takva vina ne smiju dospjeti na tržište.

Ružičasta vina

Ružičasta ili rose vina se većinom proizvode od crvenog grožđa, ali može se dobiti i miješanjem bijelog i crvenog vina. Najčešće sorte koje se primjenjuju su: pinot noir, syrah, grenache, merlot, malbec, cabernet sauvignon, tempranillo, sangiovese i zinfandel.



Slika 12 Različite nijanse ružičastih vina (web 9)

Na **Slici 12** prikazane su boje ružičastih vina koja se kreće od vrlo svijetle, nježne ružičaste boje pa sve do tamnije ružičaste (web 9). To ovisi od sorte grožđa i načinu proizvodnje, odnosno vremenu kontakta soka i pokožice grožđa. Najsvjetlije nijanse ružičaste boje dobivaju se preradom crnog grožđa na način uobičajen za bijelo vino. Grožđe se mulja, cijedi, tiješti i zatim mošt fermentira odvojeno od komine. Odvojena fermentacija dovodi do djelomične ekstrakcije boja što rezultira bojom vina koja je na prijelazu između bijelog i crnog vina. Intenzivnija boja ružičastih vina postiže se sljedećim načinom: grožđe se mulja uz obavezno odvajanje peteljke, sumpori sa 1,0-2,0 dl/hl sumporaste kiseline, masulj dobro izmiješa i prebacuje u kacu. Što je boja grožđa intenzivnija, vrijeme držanja na komini bit će kraće. Zbog ružičasto-crvene boje vino je opolo što znači da je bez trpkih i gorkih polifenolnih sastojaka. U Dalmaciji se najbolji opoli proizvode od sorata Plavac mali tako da na komini stoje samo 24 sata. Ružičasta vina su po okusu bliža crnim vinima. Ona mogu biti slatka, polusuha ili potpuno suha.

Crna vina

Količina antocijana određuje boju crnih vina. Daju različite nijanse crnih vina, od crvene, plave pa sve do ljubičaste boje. Antocijani nisu stabilni, na njih utječe pH, temperatura, prisutnost kisika, enzima i količina slobodnog sumpornog dioksida. Niže pH vrijednosti usporavaju hidrolizu antocijana.

Ružičasto-crvenkasta, ružičasto-crvena i ružičasta rubinskocrvena vina su vina svjetlijih nijansi pa se označavaju i kao rose vina **(Slika 13)** (web 10).



Slika 13 Različite nijanse crnih vina (web 10)

Modrocrvena vina imaju crna vina dobivena od sorti kojima je grožđe siromašno tvarima boje ili su dobivena brzim postupkom maceracije sorata koje su bogate tvarima boje. Takva boja vina obično označava i nižu kiselost vina. Kada se modrocrvena vina pomiješaju sa vinima veće kiselosti dobije se granatnocrvena boja vina **(Slika 13)** (web 10).

Tamnocrvena boja vina znak je visoke kiselosti i velike količine bojila. Takvu boju ima cabernet sauvignon **(Slika 13)**.

Ljubičastotamnocrvena s modrim refleksima je tipična boja crnih, jako obojenih i ekstraktom bogatih vina naših južnih vinorodnih područja. Glavni predstavnik je dalmatinski plavac mali **(Slika 13)**.

Tamnosmeđecrvenu tzv. ciglastu boju postižu dobro obojena crna vina nakon višegodišnjeg zrenja **(Slika 13)**.

2.5. UTJECAJ POLIFENOLA U VINU NA ZDRAVLJE

Najzaslužnijima za zdravstvene učinke vina se smatraju polifenoli, osobito resveratrol koji spada u antioksidanse. Resveratrol je kao prirodni sastojak grožđa i vina, u puno većim količinama zastupljen u crnim, već u bijelim vinima. Odgovoran je za redukciju ateroskleroze i ostalih kardiovaskularnih bolesti. Alkohol u vinu djeluje na probavni sustav (ubrzano lučenje sline i enzima, hrana se brže razgrađuje), na disanje (šire se krvne žile organa za disanje), na srce i krvotok (šire se krvne žile pa je pojačana prokrvljenost, smanjuje se rizik od krvnih ugrušaka, pozitivno djeluje na krvni tlak, povećava se HDL), na spolne žlijezde (potiče njihov rad), na bubrege, mjehur i jetru te na rad mozga (povećava se opskrba kisikom). Osim resveratorola, u vinu se nalaze i kvercetin i epikatehin koji zaustavljaju rak, i katehin koji sprječava nastajanje krvnih ugrušaka (web 11).

3. ZAKLJUČAK

Na osnovu podataka pronađenih u literaturi i iznesenih u ovom radu, može se zaključiti slijedeće:

- Fenolni spojevi su najvažniji spojevi koji daju boju vinu i oni se dijele na flavonoide i neflavonoide. Flavonoidi su odgovorni za boju crnih vina, dok su neflavonoidi odgovorni za bijelu boju vina. Od flavonoida su najvažniji antocijani koji su odgovorni za sve nijanse plavo-ljubičastih boja, a najvažniji neflavonoidni spojevi su stilbeni i to resveratrol. Tanini su posebni polifenoli koji predstavljaju polimere flavonoida i neflavonoida te osim boje daju trpkost, gorčinu i oporan okus vinu.
- Jedan od najvažnijih postupaka nastanka boje vina se zove maceracija. Glavni čimbenici o kojima ovisi su temperatura i vrijeme trajanja, stoga je potrebno što krače provoditi proces maceracije i na što nižim temperaturama kako bi se izbjegla ekstrakcija nepoželjnih fenolnih spojeva. Također na boju vina utječu i sredstva za sumporenje i bistrenje vina. Kako ne bi uništili tvari koje daju boju vina, moramo znati optimalnu koncentraciju bistrila koju smijemo dodavati u vino. Tako u bijela vina smijemo dodati 2-8 g/hl, a u crna vina 8-15 g/hl vina želatine.
- Postoje raznovrsne nijanse boja vina, a mi ih dijelimo na bijela, rose i crna vina. Crna vina u sebi sadrže najviše polifenola i to antocijana, ali su zato najnestabilnija odnosno sklona oksidaciji. Stoga je takva vina potrebno više sumporiti nego bijela.
- Kao što sam već rekla, resveratrol je najvažniji neflavonoidni spoj koji je po prirodi antioksidans. Pomaže u sprječavanju kardiovaskularnih bolesti, utječe na disanje, mozak, bubrege, itd. Nalazi se u velikim količinama u crnim vinima, zato je poželjno popiti svaki dan jednu čašu crnog vina kako bi ostali zdravi.

4. LITERATURA

Moreno j i Peinado R: Enological chemistry. Elsevier Academic Press, London, 2012.

Perić P: *Sok od grožđa*. Prehrambena tehnologija u Požegi, Požega, 2013.

Pozderović A: Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla II – Osnove tehnologije vina. Nastavni materijali, PTF Osijek, 2013.

Rastija V i Medić- Šarić M: Kromatografske analize polifenola. Kem.ind., Osijek-Zagreb, 2009.

web 1: http://www.zelen.cz//detail galerie rostlin/vitis vinifera rutaj reva vinna [26.09.2014]

web 2: http://sr.wikipedia.org/sr/katehin [20.07.2014]

web 3: http://sr.wikipedia.org/sr/kvercetin [20.07.2014]

web 4: http://www.resveratrol.globaltrade-eu.com [23.07.2014]

web 5: http://www.veleri.hr/files/datoteke/nastavni_materijali/kvinarstvo_1/3-vinifikacija_sa_presama.pdf [20.07.2014]

web 6: http://www.agroportal.hr/poljoprivreda/vinogradarstvo-vinarstvo/bistrenje-vina [23.07.2014]

web 7: http://www.bentonit-na-studny.cz [20.07.2014]

web 8: http://winefolly.com/tutorial/white-wines-by-colour [23.07.2014]

web 9: http://winefolly.com/review/many-different-shades-of-rose-wine [19.07.2014]

web 10: http://winefolly.com/tutorial/red-wine-colour [23.07.2014]

web 11: http://vinarija.com/9-povoljni-utjecaj-vina-na-zdravlje [22.07.2014]