

CERCETĂRI ASUPRA MODIFICĂRILOR PROFILULUI ANTOCIANILOR LA VINUL *FETEASCĂ NEAGRĂ* ÎN URMA UNOR TRATAMENTE DE LIMPEZIRE

STUDY OF THE ANTHOCYANINS RATIO IN *FETEASCA NEAGRA* WINE FOLLOWING CLARIFICATION TREATMENTS

*S. COȘOFREȚ*¹, *M. NICULAU*¹, *Gh. ODĂGERIU*¹,
*V. V. COTEA*², *C. ZAMFIR*²

¹Centrul de Cercetări pentru Oenologie-Filiala Iași a Academiei Române;

²Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Iași;

Abstract: *The anthocyanins play an important role in the actual oenology reserches. They are glycosides of the anthocyanidins cyanidin, delphinidin, petunidin, paeonidin, and malvidin, which in the case of Vitis vinifera are exclusively present as mono-glycosides. Acylated anthocyanins arise if the glucose part of the molecule is esterified with plant acids, such as acetic, coumaric, or caffeic acid. Those compounds are summarised as acetylated anthocyanins. Wild wines and hybrids may also contain anthocyanidin- 3,5-diglycosides [6]. Analyses are performed by HPLC and can be used to distinguish between different wine varieties. Data interpretation, however, has to be performed by taking into consideration the possible changes in the ratio of the anthocyanidins and the relative composition following the different kind of clarification treatements.*

Cercetările actuale în domeniul oenologiei, vizează în principal stabilirea autenticității și originii produselor viti-vinicole. Se cunoaste că în funcție de soiul de struguri din care este obținut vinul, antocianii sub forma liberă sau ca agliconi se găsesc în anumite raporturi specifice fiecărui soi. Pe această bază se face și identificarea soiului din care provine un vin roșu prin cuantificarea acestor antociani și apoi calcularea raporturilor între diferiți antociani.

Este posibil însă ca în cursul anumitor operații tehnologice aplicate vinului, acesta să sufere o serie de modificări de natură fizico-chimică, astfel încât aceste raporturi să se modifice iar prin determinarea raporturilor între antociani să nu se mai poată prevedea soiul din care provine vinul.

Prezentul studiu își propune să urmărească consecințele aplicării unor tratamente de limpezire asupra conținutului respectiv raporturilor între antociani.

MATERIAL ȘI METODĂ

Studiul de față a fost efectuat pe un vin roșu din soiul Fetească neagră din recolta anului 2003.

Pentru probele de vin luate în studiu s-au efectuat următoarele analize fizico-chimice: masa volumică, concentrația alcoolică, aciditatea totală, aciditatea volatilă,

pH-ul, dioxidul de sulf liber și total, intensitatea și nuanța culorii, compuși fenolici totali, antocianii, zaharuri reducătoare și extractul nereducător.

Masa volumică s-a determinat prin metoda picnometrică. Concentrația alcoolică cu alcoolmetrul în distilatul obținut prin antrenare cu vapori de apă. Aciditatea totală prin metoda potențiomtrică. Bioxidul de sulf liber și total prin metoda iodometrică. Zaharurile reducătoare prin metoda Schoorl. Extractul sec total prin relația lui Tabarie.

În luna august la vinul luat în studiu s-au efectuat opt tratamente cu substanțe oenologice folosite frecvent în practica viticolă: **experiența 1 - tratamentul vinului cu gelatină solubilă**, a constat în adăugarea în patru eșantioane (P_{11} , P_{12} , P_{13} și P_{14}) de câte doi litri de vin (martor), sub agitare energetică, a câte 2.0, 4.0, 6.0, și 8.0 ml soluție gelatină 3% (m/v); **experiența 2 - tratamentul vinului cu gelatină solubilă și litosol**, a constat în adăugarea în patru eșantioane (P_{21} , P_{22} , P_{23} și P_{24}) de câte doi litri de vin (martor), sub agitare energetică, a câte 0.6, 1.2, 1.8, și 2.4 ml dispersie litosol ; după o oră s-a adăugat câte 2.0, 4.0, 6.0, și 8.0 ml soluție gelatină 3% (m/v); **experiența 3 - tratamentul vinului cu Drifini (collagène de poisson en poudre)**, a constat în adăugarea în patru eșantioane (P_{31} , P_{32} , P_{33} și P_{34}) de câte doi litri de vin (martor), sub agitare energetică, a câte 2.0, 4.0, 6.0, și 8.0 ml soluție difrini 1% (m/v); **experiența 4 - tratamentul vinului cu drifini și litosol**, a constat în adăugarea în patru eșantioane (P_{41} , P_{42} , P_{43} și P_{44}) de câte doi litri de vin (martor), sub agitare energetică, a câte 0.2, 0.4, 0.6, și 0.8 ml dispersie litosol ; după o oră s-a adăugat câte 2.0, 4.0, 6.0, și 8.0 ml soluție drifini 1% (m/v); **experiența 5 - tratamentul vinului cu lapte**, a constat în adăugarea în patru eșantioane (P_{51} , P_{52} , P_{53} și P_{54}) de câte doi litri de vin (martor), sub agitare energetică, timp de două ore, a câte 2.5, 5.0, 7.5, și 10.0 ml lapte; **experiența 6 - tratamentul vinului cu PVPP**, a constat în adăugarea în patru eșantioane (P_{61} , P_{62} , P_{63} și P_{64}) de câte doi litri de vin (martor), sub agitare periodică, timp de 24 de ore a câte 0.5, 1.0, 1.5, și 2.0 g PVPP; **experiența 7 - tratamentul vinului cu albuș de ou**, constat în adăugarea în patru eșantioane (P_{71} , P_{72} , P_{73} și P_{74}) de câte doi litri de vin (martor), sub agitare energetică, timp de două ore, a câte 2.0, 4.0, 6.0, și 8.0 ml albuș de ou (83 ml preparat obținut prin amestecarea unui albuș de ou cu 50 ml soluție NaCl 1% timp de 15 minute); **experiența 8 - tratamentul vinului cu vinitol (produs pe bază de bentonită oenologică și cazeină solubilă)**, a constat în adăugarea în patru eșantioane (P_{81} , P_{82} , P_{83} și P_{84}) de câte doi litri de vin (martor), sub agitare energetică, timp de două ore, a câte 5.0, 10.0, 15.0, și 20.0 ml dispersie vinitol 10 % (m/v) preparată prin dizolvarea în 80 ml apă caldă a 10 g pudră vinitol, amestecare și gonflare timp de o oră și aducere cu apă la 100 ml. După 90 de zile s-a îndepărtat depozitul format la toate variantele luate în studiu, prin decantare și filtrare, apoi vinurile au fost supuse analizelor fizico-chimice.

În vederea determinării modificărilor ce survin în timpul operațiilor de stabilizare a vinurilor pentru probele luate în studiu s-a determinat profilul antocianilor prin cromatografie de lichide de înaltă presiune (HPLC). Pregătirea probelor s-a făcut prin centrifugare și filtrare a extractului. Cromatogramele s-au înregistrat pe un HPLC Hewlet-Packard 1100, folosindu-se o coloana C18 și un detector UV. Citirea s-a făcut la 518 nm. Ca eluent A s-a folosit acid formic:apa:acetonitril în raport 10:87:3 iar ca eluent B acid formic:apa:acetonitril în raport 10:30:60, cu gradient crescător de eluent B de la 20 % până la 70%.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru a se avea un martor uniform s-a plecat de la același vin de baza care a fost supus operațiilor tehnologice descrise mai sus.

Principalele caracteristici de compoziție ale vinului martor au fost : 0.9920 g/cm³ masa volumică la 20°C; 12.39 % vol., alcool; 6.60 g/l C₄H₆O₆ aciditatea totală; 0.41 g/l C₂H₄O₂, aciditatea volatilă; 3,55 pH-ul ; 6.55 mg/l dioxidul de sulf liber; 54.24 mg/l dioxidul de sulf total; 9.74 intesitatea culorii la cuvă de 1 cm ; 0.59 nuanța culorii; 2.07 g/l compuși fenolici totali; 299.0 mg/l antocianii totali; 3.41 g/l zaharuri reducătoare; 23.12 g/l extractul nereducător. Conform acestor date se poate constata că vinul luat în studiu a îndeplinit condițiile cerute pentru vinurile de calitate superioară.

În figura 1 se prezintă cromatograma vinului martor înainte de a fi supus limpezirii. Atât pentru vinul martor cat și pentru variantele luate în studiu s-au identificat și calculat raportul între principalii antociani componenți care sunt importanți pentru identificarea soiului din care provine vinul.

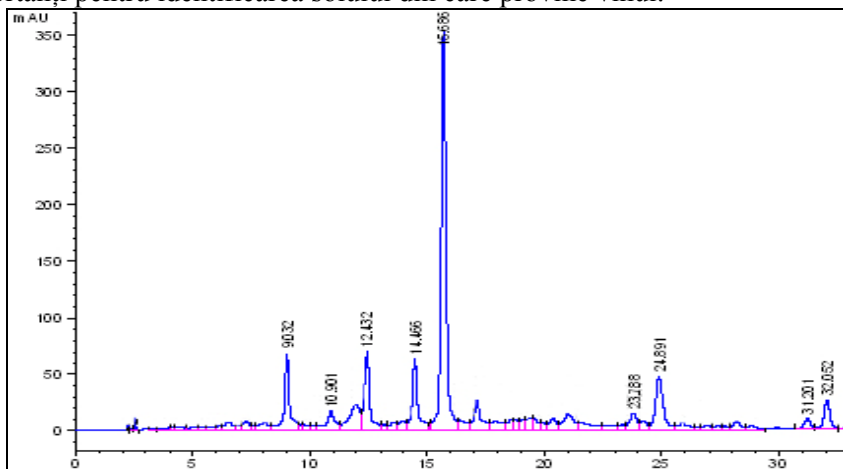


Fig. 1 – Cromatograma profilului antocianilor la varianta martor

Pentru fiecare cromatograma s-au identificat și apoi s-au calculat proporțiile relative ale următorilor antociani: delphinidină-3-monoglicozid (Dp), cyanidină-3-monoglicozid (Cy), petunidină-3-monoglicozid (Pt), peonidină-3-monoglicozid (Po) malvidină-3-monoglicozid (Mv), peonidină-3-monoglicozid acetilat (Po-a), malvidină 3 monoglicozid acetilat (M-a), peonidină-3-monoglicozid cumarilat (Po-cm), malvidină 3 monoglicozid cumarilat (M-cm).

Studiul nostru a avut drept scop evaluarea modificărilor ce au loc în timpul operațiilor de limpezire a vinurilor. Din cromatogramele obținute, s-au extras în tabelul 1 valorile rapoartelor dintre concentrațiile antocianiilor enumerați mai sus înainte și după fiecare tratament.

Față de valorile rapoartelor calculate la proba martor, rapoartele celorlalte variante studiate din cadrul fiecărei experiențe în parte prezintă în general o valoare mai mică în sensul scăderii concentrației antocianilor în urma tratamentelor de limpezire cu diferite produse oenologice.

Același aspect poate fi observat și în cazul calculului sumei ariilor peakurilor antocianilor acetilați și cumarilați ($\Sigma_{ac} + \Sigma_{cum}$), unde față de valoarea probei martor de 20,56% toate celelalte variante prezintă valori inferioare.

Tabel 1

Valori ale raporturilor antocianilor la vinurile luate în studiu

Varianta experim.	Raporturile dintre antociani								Σac+Σcum
	Dp/Mv	Cy/Mv	Pt/Mv	Po/Mv	Po-a/ Mv	Mv-a/ Mv	Po-cm/ Mv	Mv-cm/ Mv	
Martor	20.10	8.34	19.81	19.48	5.10	18.72	3.44	9.01	20.56
Experiența 1 - Tratatamentul vinului cu gelatină solubilă									
1.1	18.80	7.67	18.52	17.55	3.43	15.96	2.59	8.02	17.50
1.2	19.40	6.56	19.12	18.33	5.42	18.09	3.27	8.35	17.41
1.3	15.60	4.42	17.00	15.95	3.57	16.42	2.76	8.63	17.33
1.4	18.40	7.08	18.12	16.89	3.26	15.61	2.13	6.92	14.52
Experiența 2 - Tratatamentul vinului cu gelatină solubilă și littosol									
2.1	19.80	9.21	19.78	18.61	4.92	18.18	2.80	8.65	19.26
2.2	17.90	4.71	17.13	14.73	3.66	16.68	2.96	9.03	16.94
2.3	14.90	4.28	17.00	16.17	4.49	16.78	3.01	8.83	18.44
2.4	19.80	8.66	18.92	17.61	4.92	16.84	2.78	8.47	19.11
Experiența 3 - Tratatamentul vinului cu drifini									
3.1	19.90	7.39	19.01	17.94	4.68	17.03	2.19	6.92	17.26
3.2	18.60	11.31	18.20	17.21	3.70	16.17	2.63	8.30	16.20
3.3	19.70	7.56	19.71	18.97	4.92	18.02	2.56	7.85	17.94
3.4	19.60	12.90	19.80	18.82	2.22	18.20	2.71	8.38	16.76
Experiența 4 - Tratatamentul vinului cu drifini și littosol									
4.1	20.10	13.05	20.23	18.98	2.56	18.97	3.48	9.16	18.75
4.2	18.80	11.08	18.29	17.03	3.50	16.26	2.93	8.83	16.41
4.3	19.80	12.79	19.70	19.06	2.20	17.87	2.81	8.50	16.78
4.4	18.80	11.25	18.39	16.93	3.43	16.01	2.84	8.77	16.10
Experiența 5 - Tratatamentul vinului cu lapte									
5.1	19.60	8.12	19.68	20.70	2.61	19.19	4.46	10.24	17.83
5.2	17.30	4.77	16.88	15.20	3.66	16.55	2.60	8.01	15.80
5.3	17.60	9.65	16.67	15.09	3.79	16.74	2.65	8.33	16.03
5.4	17.70	4.84	16.77	15.07	3.77	16.77	3.07	8.75	16.84
Experiența 6 - Tratatamentul vinului cu PVPP									
6.1	15.90	4.49	16.08	15.33	4.18	16.66	3.11	8.54	17.37
6.2	19.10	7.57	18.39	16.94	3.55	15.03	2.73	8.10	16.14
6.3	19.40	9.13	19.05	17.68	5.19	17.31	2.23	7.17	18.09
6.4	17.70	5.50	17.10	14.71	3.63	16.95	2.43	8.31	15.22
Experiența 7 - Tratatamentul vinului cu albuș de ou									
7.1	20.6	7.74	19.71	18.69	4.77	17.81	2.70	8.35	18.37
7.2	20.7	9.53	19.73	19.03	5.37	18.50	3.40	9.09	17.21
7.3	18.2	6.86	18.16	16.87	3.70	15.91	2.95	8.78	16.31
7.4	18.2	4.68	17.35	15.08	3.99	17.39	3.05	9.42	16.49
Experiența 8 - Tratatamentul vinului cu vinitol									
8.1	17.10	5.44	17.08	15.00	3.29	15.92	1.98	6.50	13.35
8.2	20.90	10.76	20.37	18.91	4.49	16.73	2.11	6.60	15.14
8.3	19.30	5.21	16.88	15.38	3.79	17.04	2.24	6.98	13.65
8.4	16.10	5.11	17.97	15.42	3.85	17.45	2.42	7.60	13.88

Pentru toate rapoartele dintre antocianii studiați precum și pentru suma dintre grupa antocianilor acetilați și grupa antocianilor cumarilați, în tabelul 2 sunt prezentate valorile coeficientului de variabilitate ($s\%$), calculat pe baza valorilor mediei (\bar{x}) și a deviației standard (s).

Rapoartele Dp/Mv, Pt/Mv, Po/Mv, Mv-a/Mv, precum și $\Sigma ac + \Sigma cum$ prezintă un coeficient de variabilitate mai mic de 10%, ceea ce demonstrează că au o variabilitate mică față de rapoartele Po-cm/Mv, Mv-cm/Mv, ce prezintă valori cuprinse între 10 - 20% (variabilitate mijlocie) și rapoartele Cy/Mv, Po-a/Mv, ale căror valori sunt de peste 20% (variabilitate mare).

Tabelul 2

Calculul coeficientului de variabilitate la raporturile dintre antociani pentru vinurile luate în studiu

Raportul dintre antociani	Caracteristici numerice			
	Media (\bar{x})	Deviația standard (s)	Coeficient de variabilitate ($s\%$)	Variabilitate
Dp/Mv	18.60	1.51	8.13	mică
Cy/Mv	7.79	2.74	35.21	mare
Pt/Mv	18.34	1.23	6.73	mică
Po/Mv	17.06	1.65	9.67	mică
Po-a/Mv	3.89	0.85	21.90	mare
Mv-a/Mv	17.03	0.99	5.81	mică
Po-cm/Mv	2.77	0.48	17.43	medie
Mv-cm/Mv	8.26	0.85	10.27	medie
$\Sigma ac + \Sigma cum$	16.82	1.63	9.66	mică

CONCLUZII

1. Se constată, în cazul tuturor tratamentelor efectuate o diminuare a ariilor peakurilor ce reprezintă antocianii studiați comparativ cu proba martor, ce nu afectează semnificativ profilul antocianilor și respectiv stabilirea autenticității soiului pe baza calculului rapoartelor dintre antociani. Acest fapt se datorează efectului de absorbție pe care îl joacă materialul de limpezire.

2. Modificările ariilor peakurilor antocianilor nu influențează semnificativ suma procentuală a antocianilor acetilați și cumarilați.

3. Dintre rapoartele calculate, cea mai mică variabilitate o prezintă cele dintre Dp/Mv, Pt/Mv, Po/Mv, Mv-a/Mv, precum și $\Sigma ac + \Sigma cum$. Acest studiu evidențiază faptul că rapoartele menționate pot fi folosite pentru aprecierea cât mai exactă a autenticității soiurilor din care provin vinurile roșii. Celelalte rapoarte prezintă o variabilitate mai ridicată ce nu poate fi luată în considerare la aprecierea autenticității soiurilor ca urmare a unor tratamente de condiționare (limpezire) a vinurilor.

BIBLIOGRAFIE

1. **Cotea D. V., Cotrău A., Cotea Victoria, Cireașă Elena, Dumbravă S., Martin Dorina, Sâmpetru M.,** *Caracteristicile cromatice ale vinurilor roșii din podgoria Cotești.* Producția vegetală - Horticultura, nr. 3, București, 1976.
2. **Bourzeix M.,** *Les composés phénoliques du raisin et du vin.* Bull. O.I.V., vol. 49, nr. 550, Paris, 1976.
3. **Pirie A. J. G., Mullins M. G.** *Concentration of phenolics in the skin of grape berries during fruit development and ripening.* American Journal of Enology and Viticulture, U.S.A., nr. 1, vol. 31, 1980.
4. **Cotea D.V.,** *Tratat de Oenologie, vol. 1.* Ed. Ceres, Bucuresti, 1985.
5. **Cotea D.V., Sauciu J.,** *Tratat de Oenologie, vol. 2.* Ed. Ceres, Bucuresti, 1988
6. **Mazza, G., Miniati E.,** *Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains,* CRC Press, 1993, London.
7. **Soares Dias Delfim Olivério,** *Spectrocolorimetry in wines.* F.V. N°. 1017, O.I.V., Paris, 1996
8. **Odăgeriu Gh., Patraș Antoanela, Cotea V.V., Nechita B., Pădureanu Silvica, Coșofreț S.,** *Caracterizarea vinurilor roșii sub aspectul conținutului de compuși fenolici.* Lucrări științifice, seria Horticultură, Universitatea Agronomică Iași, vol.39, 1996.
9. **Cotea V.V., Odăgeriu Gh., Coșofreț S., Patraș-Nechita Antoanela, Nechita B., Negură C.,** *Variation of some physico-chemical characteristic in red wines from Uricani vineyard during maturation and ageing.* Symphosion 11th Balkan Biochemical Biophysical Days, 15-17 mai, Thessaloniki, Greece, 1997.
10. **Cotea V.V., Coșofreț S., Odăgeriu Gh.,** *Caracteristicile cromatice C.I.E. Lab 76, ale vinurilor din podgoria Panciu.* Volum omagial „20 de ani de învățământ superior horticol - clujean” Facultatea de Horticultură, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, 19-20 iunie, Cluj-Napoca, 1997.
11. **Sauciu J., Odăgeriu Gh., Tudose Irina, Negură C.,** *Caracteristicile cromatice C.I.E. Lab 76, ale vinurilor din podgoria Copou Iași.* Cercetări Agronomice în Moldova, vol. 3 (109), Iași, 1997.
12. **Coșofreț S., Sauciu J., Cotea V.V., Odăgeriu Gh.,** „VINCOLOR”- *Program pentru calcularea caracteristicilor cromatice ale vinurilor determinate prin metoda C.I.E. Lab 76.* Lucrări științifice, seria Horticultură, Universitatea Agronomică Iași, vol.40, 1997.
13. **Wittkowski R.,** *Possibilités analytiques et statistiques pour vérifier l'authenticité des vins.* Bulletin O.I.V., 1999, vol. 72, 825-826, pp. 763-771.
14. **Cotea V.V., Coșofreț S., Nechita B., Odăgeriu Gh.,** *Particularités de l'authenticité et typicité du vin Fetească neagră.* XXVII^{ème} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin et 82^{ème} Assemblée Générale de l'O.I.V., 24-28 juin, Bratislava, Slovak Republic, 2002.
15. **Coșofreț S., Cotea V.V.,** *Modificarea raportului antocianilor la vinurile roșii în cursul operațiilor de limpezire.* Analele Universității Dunărea de Jos Galați, 2003.
16. **Zamfir C., Coșofreț S., Cotea V.V.,** *Studiu raportului antocianilor la vinurile roșii obținute prin macerare-fermentare în contact cu fragmente de lemn de stejar.* Lucrări științifice, seria Horticultură, U.Ș.A.M.V. vol. 48, Iași, 2004.
17. *** *Modificarea conținutului antocianilor în urma operațiilor de condiționare a vinurilor roșii.* Contract de grant nr. 119/2003, încheiat de Centrul de Cerceări pentru Oenologie cu Academia Română.
18. *** *Cercetări asupra modificărilor profilului antocianilor din vinurile roșii în urma aplicării unor tratamente de condiționare.* Contract de grant nr. 112/2004, încheiat de Centrul de Cerceări pentru Oenologie cu Academia Română.
19. *** *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et de moûts.* Office International de la Vigne et du Vin, Édition Officielle, juin, Paris, 1990.