

EFECTE MEDIATE REDOX ALE UNOR COMPUȘI FENOLICI PREZENȚI ÎN VIN

REDOX MEDIATED EFFECTS OF SOME WINE PHENOL COMPOUNDS

C. V. ZĂNOAGĂ¹, V.V. COTEĂ¹, Mădălina ZĂNOAGĂ²

¹Academia Română – Centrul pentru Cercetări Oenologice - Iași

²Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” - Iași

Abstract: *The $rH = f(\text{concentration})$ dependence, in the case of an oenotannin and, respectively, of an oenoanthocyan, reveals certain observations:*

In the current concentrations of must, the tannin modulates rH values of 32.2-31.1, obviously far from the optimum value for levure (25), that explains the slow fermentation of must in the case of high concentrations of tannin. Of contrary, also in the case of current concentrations of must, the anthocyan induces the rH value of 29, counteracting somehow the inhibiting effect of tannin. The redox modulating effect of anthocyan proved superior to that of tannin, strengthening the mentioned counteracting effect.

In the case of the current concentrations, the tannin induces in the white wines a rH value of 32, while in the red wines it induces a value of 30.5. Taking in account the fact that the perception is maximum at an rH value equal to 30.3, this can explain a certain preference of customers for the red wines.

Orice substanță posedă calitatea de a induce în mediul în care se află caractere redox mai mult sau mai puțin manifeste (rH , pentru detalii, v. [1]) specifice structurii sale chimice și concentrației, dar și temperaturii. În primul caz, substanța este considerată bioactivă.

Organismul care vine în contact cu acest mediu reacționează la caracterul redox indus, astfel încât se poate vorbi de efecte mediate redox, pozitive sau negative, după cum rH -ul indus coincide cu optimul caracteristic speciei, respectiv este îndepărtat de acesta.

Dezvoltarea, în primele stadii ontogenetice a secarei, pe un substrat modulat redox cu ajutorul unui derivat de acid fenoxiacetic – acidul 2-clor,4-sulfonamido-fenoxiacetic (fig. 1 [2]), poate constitui un exemplu în acest sens.

Acest fapt poate sta la baza unei metode de testare a substanțelor bioactive, care a fost argumentată în detaliu anterior [3] și detaliată procedural ulterior [4]. În acest caz metoda va fi concretizată în cazul a două substanțe de interes oenologic, anume oenoantocianinul și oenotanninul (substanță și cu uz oenologic), ambele implicate în procesele ce decurg în cursul vinificației, precum și în devenirea ulterioară a vinului.

Cele două substanțe se diferențiază prin manifestarea modulării redox, cu evidențierea unei dependențe a caracterului redox de concentrație, cu o alură monotonă, de regulă sigmoidică.

Antocianul (*fig. 2*) dezvoltă două segmente sigmoidice, unul pentru concentrații mari, iar celălalt caracteristic concentrațiilor mici, juxtapuse. Așadar, se evidențiază o ambivalență, el manifestându-se ca substanță cu caracter reducător (scăderea rH pe măsura creșterii concentrației) în concentrații mari, respectiv oxidant (creșterea rH în același sens al concentrației).

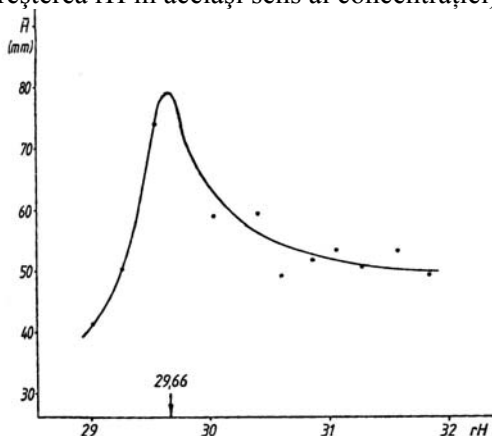


Figura 1

Acest comportament este generalizat în cazul substanțelor cu caracter acid [5], așa cum sunt și compușii polifenolici. Din contra, taninul (*fig. 3*) dezvoltă, ca tendință generală, o alură sigmoidică unică, cu caracter reducător. Faptul că și taninul este totuși un polifenol, face ca alura sigmoidică generală să fie perturbată, de o tendință spre ambivalență, manifestându-se un caracter oxidant în domeniul de concentrație $\lg C = -4,3 \div -5$ relativ îngust. Pentru a permite interpolarea pentru concentrații care n-au făcut obiectul determinărilor directe, în abscisă se folosește logaritmul concentrației, astfel încât 1/100 devine -2, 1/1.000 -3 ș.a.m.d., rezultând o scară echidistantă, ce permite diverse interpolări. În acești termeni, antocianul pare mai unitar decât taninul, implicit efectul său este mai evident.

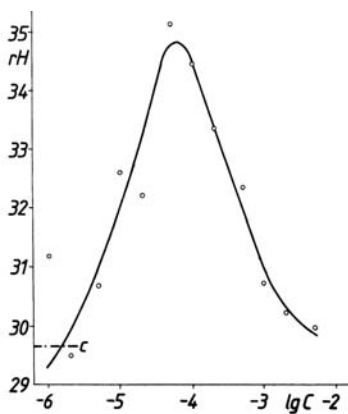


Figura 2

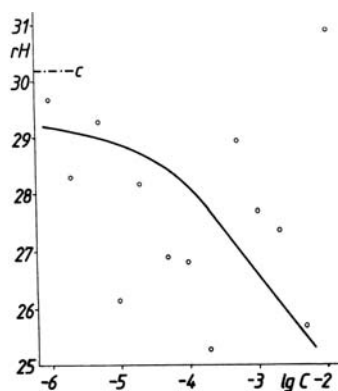


Figura 3

Într-adevăr, dezvoltarea unui organism test, care opune modulării redox de către substanța bioactivă tendința sa homeostaziantă, (în acest caz – grâul), arată că, atunci când substratul este modulată redox de către antocian, se evidențiază o dependență a efectului biologic (marker: înălțimea medie a plantulelor, \bar{H}) de rH-ul indus de substanța bioactivă cu o formă evident gaussiană (a se compara cu *fig. 1*) pe întreg domeniul în care, prin intermediul concentrației, s-a variat rH-ul (*fig. 4*). Dimpotrivă, în cazul taninului (*fig. 5*) se remarcă doar o parte a alurii tipice, gaussiene, la concentrații mari ($\lg C = -2 \div -3$) (în *fig. 4* și *5* – punctele pline). Pentru concentrațiile medii și mijlocii (în *fig. 5* punctele goale) nu se observă decât o ușoară stimulare spre valorile mari de rH, în acord cu preferința plantelor pentru medii oxidante. Așadar, în raport cu antocianul, taninul este numai parțial modulator redox.

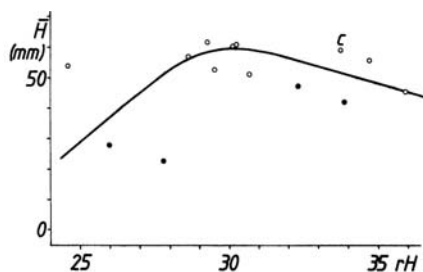


Fig. 4

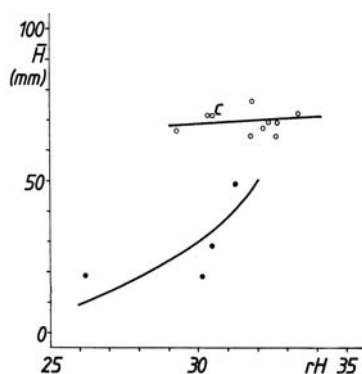


Fig. 5

În privința contactului îndelungat mediu–organism, care amplifică efectul factorului biotic în raport cu cel abiotic, se remarcă (*fig. 6*, respectiv *7*)¹ un comportament oarecum similar (din punct de vedere cantitativ). Ambele substanțe, aflate în substratul de germinare a grâului, în concentrație de 1/10.000, răspund efectului reductiv al viețuirii plantei [1] printr-o scădere, în timpul dezvoltării plantei, între rH ~30 și rH 17-20, destul de importantă. Totuși antocianul (*fig. 6*) manifestă calități modulatorie redox mai evidente decât taninul, atât prin tendința de a-și păstra rH-ul inițial în primele zile de contact cu planta, cât și prin valoarea rH-ului la sfârșitul perioadei de contact, mai apropiat (rH=20) de valoarea “de start” decât în cazul taninului (rH=17) (v. *fig. 6*, respectiv *7*).

Toate aceste informații permit câteva comentarii de ordin oenologic.

În concentrațiile curente în must (0,2-1 g/L, adică 1/5.000-1/1.000 – $\lg C = -3,669 - -3,000$), taninul modulează valori rH cuprinse între 32,2 și 31,1, depărtate în mod evident de optimul specific levurilor (25). Faptul ar putea

¹ În figurile 6 și 7, prin punctul plin, de la $t = 0$, s-a reprezentat rH-ul soluției inițiale, *in vitro*, valori extrase din figurile 2 și, respectiv, 3 (valoarea rH la $\lg C = -4,000$).

explica intrarea mai lentă în fermentare a mustului cu concentrații mari de tanin. În schimb, tot în concentrațiile curente în must (care poate ajunge frecvent la 2 g/L, adică $1/500 - \lg C = -2,699$), antocianul induce o valoare rH 29, mai apropiată de optimul levurilor, contracarând într-o oarecare măsură efectul inhibitor al taninului; și, cum caracterul modulator redox al antocianului este mai evident decât acela al taninului, amintita contracarare se amplifică.

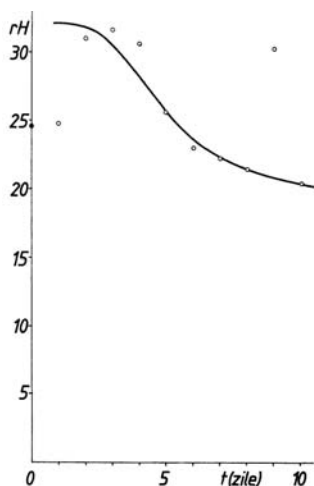


Fig. 6

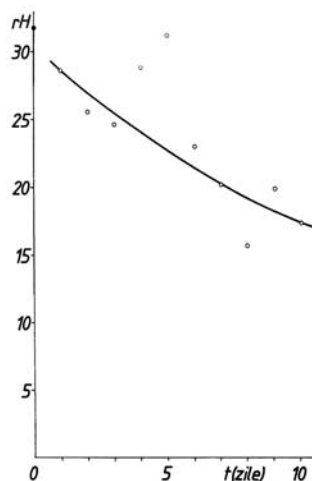


Fig. 7

Procesele de policondensare și de oxidare, care reduc concentrația antocianilor în cursul învechirii, se reflectă și în *fig. 2*. Astfel, în cursul învechirii (un proces reductiv), se poate atinge stadiul în care antocianii dispar. Aceasta nu contravine spiritului lucrării de față pentru că, la concentrații mici, antocianii încep să moduleze valori tot mai reducătoare pe măsura scăderii concentrației lor.

În concentrațiile obișnuite, taninul modulează în vinurile albe valori rH ~32. În schimb, în vinurile roșii, cu un conținut de tanin cu un ordin de mărime mai mare, valoarea rH modulată de către tanin scade, cantonându-se în jurul valorii 30,5. Cum percepția gustativă este maximă la rH 30,3 [1], s-ar putea explica o anumită preferință a consumatorilor (tradiționali) pentru vinurile roșii.

BIBLIOGRAFIE

1. Duca G., Zănoagă C. V., Duca Maria, Gladchi Viorica, *Procese redox în mediul ambient*, Ed. Universității de Stat din Moldova, Chișinău, 2001
2. Zănoagă C. V., *Cercet. Agr. în Moldova*, XIX, 3(75), 1986, 34-38
3. Zănoagă C. V., *A 14-a sesiune de comunicări științifice, Râmnicu Vâlcea, 13-15 oct 1988. Caiet selectiv, Conferințe plene*, p. 47-53
4. Zănoagă C. V., Oană C., Zănoagă Mădălina, Simpozionul internațional "Inventica – performanță și creativitate tehnică, Iași, 26-30 mai 2004, p. 459-64
5. Zănoagă C. V., Oană Cristina, Cotea V. V., *Comunicare la Al X-lea simpozion de microbiologie și biotehnologie, Iași, 15-16 oct 2004, sub tipar*