

Спектрални характеристики и антиоксидантни свойства на български червени вина

**Е. Бояджиева, М. Златанова, Т. Ковачев, Т. Касемияр,
Н. Христова-Авакумова, Л. Атанасова, В. Хаджимитова**

Катедра медицинска физика и биофизика, Медицински факултет,
Медицински Университет – София

Abstract. The development of the methodologies for qualitative and quantitative analysis has increased the interest in the use of natural products as a source of biologically active substances with antioxidant activity (flavanoids, polyphenols, tannins, antocianes, vitamins). During the years grape and its products have proved themselves to be invaluable biological source.

In this survey are included 11 commercial Bulgarian red wines of three varieties - Merlot, Cabernet Sauvignon and Syrah. We determined the spectrophotometric absorbance of the wine samples in the visible region and based on the results their color characteristics (colour density, colour hue, brightness of the color, color components) were estimated. The examination of the antioxidant properties was conducted in two spectrophotometric model systems for total antioxidant activity determination - ABTS and DPPH.

Considering the obtained results for AOA the V_{50} were calculated - the volume bottled wine product, which reduces the quantity of free radicals in the system with 50%. Examined wines showed antioxidant activity in both model systems. The samples exhibited almost twice higher efficiency against the ABTS radical (V_{50} from 0.045 μ l to 0.097 μ l) in comparison to the DPPH radical (from 0.110 μ l to 0.206 μ l). Comparison of the results from the total antioxidant activity and the spectral analysis showed correlation between the data for V_{50} obtained in the ABTS model system and the saturation of the color for the wines produced from Merlot and those that consist of the three wine varieties ($R^2 \approx 0.98$).

1 Увод

В научната литература има множество съобщения, доказващи благоприятното биологично действие и протективен ефект, съпроводен с умерената консумация на червените вина, изразяващ се в понижената предразположеност към сърдечно-съдови заболявания

[1–3]. Купувачите имат изисквания основно към аромато-вкусовите качества на вината, но в действителност цветът и неговата бистрота са първото им възприятие за избраният продукт. По цвета на виното опитните сомелиери могат да направят предположения за виненият сорт грозде и условията на съхранение на продукта. Основният компонент, определящ червения цвят на младите вина са антоцианите. В процеса на стареене на вината поради участие в реакции на полимеризация и копигментация с танини и други фенолни съединения те образуват стабилни пигменти, променящи цвета на продукта към керемидено-червен, което дава информация на професионалиста за възрастта на виното [4, 5].

Настоящото проучване включва изследване на антиоксидантните свойства и спектрофотометрично определяне на цветовете характеристики на 11 български вина. Всички те са приготвени от червени винени сортове грозде (реколта 2013г.), като 9 са бутилирани и 2 наливни (вж. легендата под Фиг. 1).

Изследваните вина бяха разделени в три подгрупи:

- група 1: 3 марки бутилирани вина произведени от винен сорт Мерло,
- група 2: 5 марки вина произведени от винен сорт Каберне-совиньон (3 бутилирани и 2 наливни),
- група 3: 3 марки бутилирани вина при производството, на които е използван винен сорт грозде Сира в комбинация с Каберне-совиньон и/или Мерло.

2 Материали и методи

Спектрален анализ — с помощта на UV-Vis спектрофотометър Shimadzu беше осъществен абсорбционен спектрален анализ на изследваните вина. За целта бяха приготвени 10% водни разтвори. Получените резултати бяха използвани за определяне на цветовете характеристики на продуктите – L – яркост на цвета (от 0 до 100%), a^* – червено/зелена компонента и b^* – жълто/синя компонента. От стойностите на екстинкцията при 420 nm, 520 nm и 700 nm бяха изчислени наситеността и нюанса на пробите [6, 7].

$$\text{Наситеност на цвета} = [(A_{520} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})]$$

$$\text{Нюанс на цвета} = [(A_{420} - A_{700}) / (A_{520} - A_{700})]$$

Изследване на антиоксидантните свойства — определянето на тоталната антиоксидантна активност (ТАОА) на пробите е осъществено в системи, съдържащи стабилните свободни радикали ABTS и

DPPH. Двата метода са взаимно допълващи се и оценяват различни аспекти на редукиционната активност на изследваните проби, поради което при изследването на многокомпонентни проби е възможно наличие на разлики при сравняване на отчетените активности.

ABTS метод -- към 2 ml от предварително формираният ABTS⁺ с абсорбция 0.700 ± 0.002 бяха добавени различни обеми 2% разтвор на изходният продукт. Екстинкцията на пробите беше измерена при 734 nm след 60 мин [8].

DPPH метод -- към 2 ml от DPPH• с абсорбция 0.900 ± 0.003 бяха добавени различни обеми 2% разтвор на изходният продукт. Екстинкцията на пробите беше отчетена при 517 nm след 60 мин [9].

Получените от двете методики данни бяха използвани за изчисляване на АОА:

$$\text{AOA}\% = \frac{A_{\text{control}} - A_{\text{sample}}}{A_{\text{control}}} * 100\%, \quad (1)$$

където A_{control} е екстинкцията на контролната проба, а A_{sample} екстинкцията на съдържачата винен продукт проба.

На база на зависимостта $\text{AOA}\% = f(V)$ за всяко от вината бяха определени стойностите на V_{50} . V_{50} е дефиниран като обемът вино, който прибавен в съответната система свободни радикали, елиминира 50% от тях.

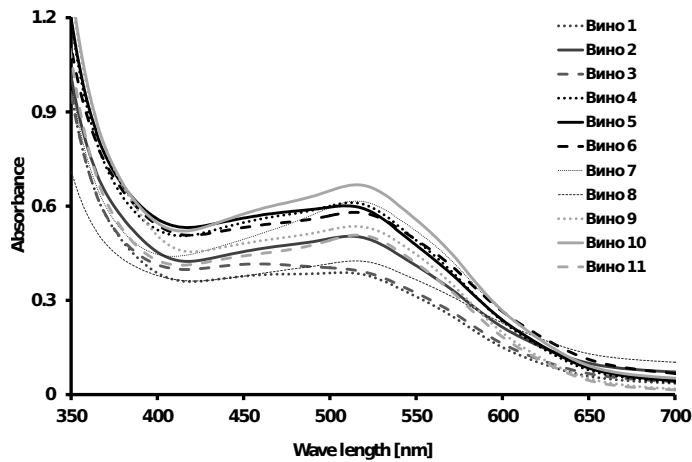
3 Резултати

Проведеният спектрален анализ на пробите показва характерното за повечето млади червени вина понижаване на екстинкцията около 420 nm и последващото ѝ повишаване и достигане на максимална стойност около 520 nm [10].

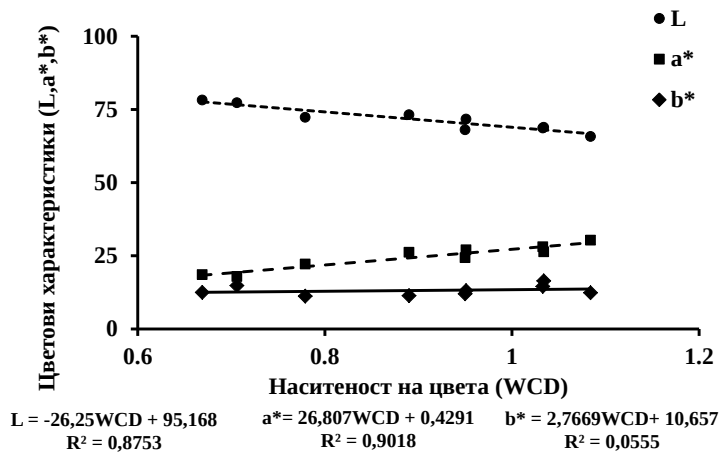
На база на получените абсорбционни спектри бяха определени цвятните характеристики на пробите (Таблица 1) и бяха изведени аналитичните зависимости, описващи връзката между наситеността на цвета (WCD) и изчислените стойности на цветовете компоненти (Фиг. 2).

Данните за ТАОА на изследваните вина в моделните системи, съдържащи стабилни свободни радикали, са представени на фигура 3. Поради силно изразената активност на изследваните проби се наложи тяхното разреждане и изследванията бяха проведени с 2% воден разтвор на виното.

Сравняването на резултатите за АОА спрямо двата стабилни свободни радикали показва, че всички изследвани вина проявяват голяма ТАОА в моделната система, съдържаща ABTS спрямо тази с



Фиг. 1: Абсорбционни спектри на 10%-ен воден разтвор на изследваните вина. Вино 1 -- Merlot (*Villa Yambol*), Вино 2 -- Merlot (*Telish*), Вино 3 -- Merlot (*Khan Krum*), Вино 4 – Cabernet Sauvignon (*Domaine Menada*), Вино 5– Cabernet Sauvignon (*Four Friends*), Вино 6– Cabernet Sauvignon (*Quantum*), Вино 7 – Cabernet Sauvignon (*Наливно вино*), Вино 8– Cabernet Sauvignon (*Наливно вино Лопутна*), Вино 9 – Cabernet Sauvignon, Merlot & Syrah (*Tcherga*), Вино 10 – Cabernet Sauvignon & Syrah (*Concerto*), Вино 11 -- Merlot, Cabernet Sauvignon & Syrah (*Terra tangra*).



Фиг. 2: Взаимовръзка между цветовете компоненти на пробите и наситеността на цвета им.

Спектрални характеристики и антиоксидантни свойства на вина ...

Уаблива 1: Изследвани червени български вина – цветови характеристики.

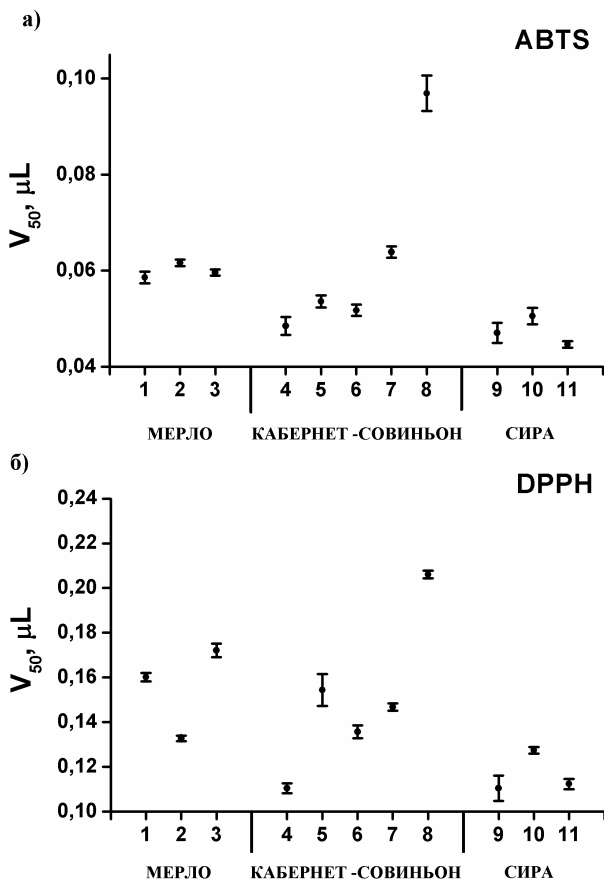
Вино	<i>L</i>	<i>a</i> *	<i>b</i> *	Наситеност на цвета (WCD)	Нюанс на цвета	
Мерло	1	78.21	18.55	12.49	0.669	0.937
	2	72.28	22.15	11.21	0.779	0.825
	3	77.28	17.90	14.82	0.706	1.024
Каберне-совиньон	4	68.64	28.07	14.54	1.033	0.827
	5	68.90	26.33	16.44	1.034	0.892
	6	68.04	24.35	12.00	0.950	0.862
	7	67.36	28.57	7.40	0.960	0.704
	8	74.23	16.42	6.22	0.580	0.806
Кулаж от сортове грозде	9	71.69	27.02	13.09	0.951	0.847
	10	65.74	30.32	12.35	1.084	0.768
	11	73.19	26.20	11.37	0.890	0.813

DPPH радикали, тъй като изчислените стойности V_{50} в системата с ABTS радикали (Фиг. 3а) са приблизително два пъти по-малки от тези в DPPH (Фиг. 3б).

Резултатите за ТАОА в системата ABTS показаха близка ефективност при елиминиране на свободните радикали, за бутилираните вина в съответната група. Очертава се тенденция вината, при производството на които се използван винен сорт Сира в различни комбинации с Мерло и Каберне-совиньон, да проявяват най-висока активност (V_{50} от 0.045 до 0.051 μ l). При наличието на само винен сорт Мерло в изследваните вина са получени по-големи стойности на V_{50} от 0.059 до 0.060 μ l, което показва по-малка ТАОА. Наливните вина се отличават много от бутилираните, като ефективността им при елиминиране на радикалите е по-малка в сравнение с бутилираните.

В моделната система, съдържаща DPPH радикал, получените резултати не са така компактно представени, но основните тенденции в съотношенията на активностите на отделните групи вина са запазени. При вината от сорт Каберне е запазена последователността на активностите между пробите от отделните вина в групата, докато при тези от Мерло се наблюдава повишаване при вино №2.

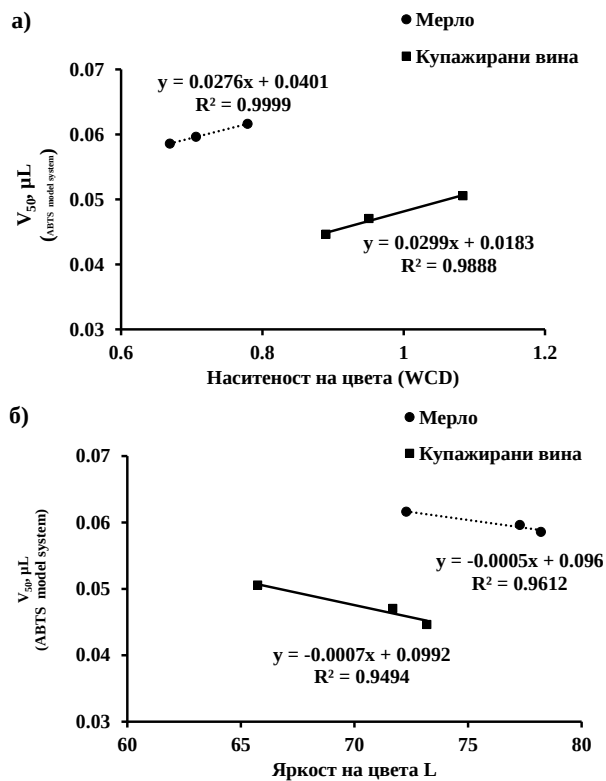
От изследванията се вижда, че най-голямо сходство в поведението в двете моделни системи със стабилни свободни радикали се наб-



Фиг. 3: Стойности на V_{50} в системи със стабилни свободни радикали: а) ABTS и б) DPPH.

людава при вината съдържащи винен сорт грозде Сира. Въпреки по-ниската АОА на вината произведени само от винен сорт Мерло прави впечатление, че при купажираните вина именно тези при производството, на които е използван и този винен сорт проявяват най-висока активност и в двете моделни системи.

Сравняването на резултатите от АОА в моделната система съдържаща ABTS и данните от спектралният анализ показва пряка корелационна зависимост между получените стойности на V_{50} и наситеността на цвета и V_{50} и яркостта на цвета при вината, приготвени от винен сорт Мерло и купажираните вина (Фиг. 4а). Това ни кара да предположим, че компонентите, които допринасят за антиоксидантните свойства на вината, са отговорни за наситеността на неговия цвят.



Фиг. 4: Взаимовръзка цветовите характеристики/проявената анти-оксидантна активност.

Литература

- [1] G. Lippi *et al.* (2010) *Semin Thromb Hemost.* **36** 59.
- [2] J. C. Ruf (2003) *Drugs Exp Clin Res.* **29** 173.
- [3] R. F. Guerrero *et al.* (2009) *Nat Prod Commun.* **4** 635.
- [4] R. Boulton (2001) *Am. J. Enol. Viticult.* **52** 67.
- [5] D. Cozzolino *et al.* (2011) *Food Res. Int.* **44** 1888.
- [6] M. A Cliff, M. C. King, J. Schlosser (2007) *Food Res Int.* **40** 92.
- [7] F. Ayala, J. F. Echavarri, A. I. Negueruela (1997) *Am. J. Enol. Viticult.* **48** 357.
- [8] R. Re *et al.* (1999) *Free Rad. Biol, Med.* 1231.
- [9] P. Goupy *et al.* (2003) *J. Agric. Food Chem.* 615.
- [10] C. Pérez-Lamela *et al.* (2007) *Food Chem.* **101** 601.