

Celina Pieszko, Emilia Ogrodowczyk

ZAWARTOŚĆ GARBNIKÓW I POLIFENOLI W WINACH

Katedra Chemii Analitycznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach
Kierownik prof. dr hab. *I. Staneczko-Baranowska*

Przebadano 38 próbek win różniących się szlachetnością i regionem produkcji pod względem zawartości garbników hydrolizujących (galatanin i elagotannin) i skondensowanych oraz polifenoli. Analizę prowadzono metodą spektrofotometrii UV/VIS. Badania potwierdziły, że największą liczbę garbników zarówno skondensowanych, jak i hydrolizujących zawierają wina czerwone wytrawne, jak również to, że na zawartość polifenoli ma wpływ kraj pochodzenia wina.

Hasła kluczowe: garbniki hydrolizujące i skondensowane, polifenole, spektrofotometria, wino.

Key words: hydrolysable and condensed tannins, polyphenols, spectrophotometry, wine.

Wino jest produktem otrzymywanym w procesie winifikacji o złożonym składzie. Zawiera takie związki, jak: garbniki, barwniki, polifenole, związki mineralne, cukier oraz alkohol i wodę. Złożony skład wina zależy od czynników glebowych, klimatycznych, gatunku winorośli oraz sposobu winifikacji. Garbniki, jako substancje będące naturalnym składnikiem wina, współtworzą smak oraz pełnią funkcje konserwujące. Pod względem budowy chemicznej dzielimy je na garbniki hydrolizujące i skondensowane (1). W winogronach zgromadzone są głównie w nasionach, szypułkach i skórcie. Wśród garbników występujących w nasionach przeważają galotaniny, natomiast w skórcie elagotanniny i garbniki skondensowane. Dodatkowym źródłem elagotannin i galotanin jest drewno beczek, w których wino jest przechowywane (2).

Rozpoznane jest działanie prozdrowotne wina, wykazuje ono między innymi działanie przeciwmiażdżycowe, przeciwzakrzepowe, zapobiegające zawałom serca i udarom mózgu (3). Dodatkowo, działa przeciwbakteryjnie oraz antyoksydacyjnie, jak również przeciwnowotworowo dzięki obecności związków polifenolowych (4).

W pracy oznaczono za pomocą metody spektrofotometrycznej zawartość garbników hydrolizujących, jak i skondensowanych oraz przeprowadzono analizę całkowitej ilości polifenoli w winach dostępnych na rynku krajowym.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 38 próbek win, różniących się szlachetnością i regionem produkcji. Były to wina czerwone – 18, różowe – 7 i białe – 9 o różnej zawarto-

ści cukru oraz 4 wina domowe. Próbkę przechowywano w temperaturze pokojowej w oryginalnych butelkach aż do przeprowadzenia oznaczenia.

Do oznaczania kwasu galusowego i elagowego, garbników skondensowanych oraz całkowitej zawartości polifenoli zastosowano metodę spektrofotometryczną UV–VIS. Analizę kwasu elagowego prowadzono za pomocą metody *Wilsona i Hagermana* (5), a kwasu galusowego metodą z rodaniną (5). Oznaczenie garbników skondensowanych przeprowadzono po reakcji z roztworem butanol–HCl (6), a całkowitą zawartość polifenoli po reakcji z odczynnikiem *Folin–Ciocalteu* (6). Analizę statystyczną wyników przeprowadzono w oparciu o analizę wariancji, przyjmując przedział istotności na poziomie 95%.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość garbników hydrolizujących jest niższa niż garbników skondensowanych i mieści się w granicach od 2 do 15 mg/dm³. Zawartość kwasu galusowego, co odpowiada galotaninom, w badanych próbkach win wahała się w granicach 2,09 – 7,87 mg/dm³. Przy czym największą zawartość oznaczono w winie nr 8 i 4 (wino czerwone). Natomiast najmniejszą zawartość stwierdzono w winie różowym numer 22 oraz w winie domowym numer 35 (tab. I). Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości cukru, jak również ze zmianą barwy z czerwonej na białą, ilość kwasu galusowego maleje. Zawartość galotanin w oznaczonych winach różowych oraz domowych jest na poziomie win czerwonych półsłodkich. W przeprowadzonych badaniach nie oznaczono kwasu galusowego w winach białych.

Zawartość kwasu elagowego tj. elagotanin w winach wahała się w granicach 0,66–9,84 mg/dm³. Najmniejszą zawartość oznaczono w winie nr 30 (białe półwy-

Tab e l a I. Zawartość kwasu galusowego (mg/dm³)

Table I. Results of determination of gallic acid (mg/dm³)

Zawartość kwasu galusowego mg/dm ³					
Rodzaj wina	Nr		Rodzaj wina	Nr	
Czerwone wytrawne	1	5,31±0,01	Czerwone półwytrawne	12	3,64±0,03
	2	5,88±0,03	Czerwone półsłodkie	13	2,79±0,03
	3	5,42±0,02		14	2,87±0,02
	4	6,47±0,04		15	3,08±0,05
	5	5,97±0,05		16	2,59±0,06
	6	6,10±0,02		17	3,33±0,02
	7	5,43±0,01		18	3,23±0,03
	8	7,87±0,02		Różowe wytrawne	20
Czerwone półwytrawne	9	4,06±0,02	Różowe półwytrawne	21	2,19±0,02
	10	4,37±0,05		22	2,09±0,04
	11	4,46±0,02	Czerwone domowe	35	2,09±0,05

trawne), natomiast największą w winie czerwonym wytrawnym nr 7 i 29 pochodzącym z Francji (tab. II). Wartości uzyskane dla badanych próbek win metodą spektrofotometryczną są wielkościami porównywalnymi z wynikami innych autorów (7) uzyskanymi za pomocą metody chromatograficznej (2–65 mg/dm³). Wartość kwasu elagowego w winie jest zależna od rodzaju drewna dębu, użytego do budowy beczki i okresu jej użytkowania. Zawartość kwasu elagowego w drewnie beczki maleje wraz z zużyciem beczki. Jeżeli beczka jest starsza, czyli używana więcej niż dwa razy, leżakowanie ma niewielki wpływ na zawartość kwasu elagowego, który ekstrahowany jest z beczki do wina. Zazwyczaj do leżakowania używa się beczek wykonanych z dębu amerykańskiego lub francuskiego. Zaobserwowano, że kolor wina nie ma wpływu na zawartość kwasu elagowego.

Tabela II. Zawartość kwasu elagowego (mg/dm³)Table II. Results of determination of ellagic acid (mg/dm³)

Zawartość kwasu elagowego mg/dm ³					
Rodzaj wina	Nr		Rodzaj wina	Nr	
Czerwone wytrawne	1	7,61±0,02	Czerwone półsłodkie	18	3,50±0,04
	2	5,54±0,01	Różowe wytrawne	20	2,14±0,01
	3	0,99±0,02	Różowe półwytrawne	21	0,76±0,01
	4	0,93±0,03		22	1,12±0,02
	5	8,64±0,02		23	3,02±0,03
	6	5,70±0,02	Różowe półsłodkie	24	1,72±0,01
	7	9,34±0,02		25	2,97±0,02
	Czerwone półwytrawne	8	1,91±0,01	Białe wytrawne	26
9		4,09±0,01	27		2,01±0,01
Czerwone półsłodkie	11	2,44±0,02	Białe półwytrawne	28	4,40±0,02
	13	2,26±0,02		29	9,27±0,02
	14	1,06±0,02		30	0,66±0,02
	15	1,54±0,01		31	4,22±0,03
	16	6,54±0,03		32	0,82±0,01
	17	2,88±0,01	Białe półsłodkie	33	1,22±0,02

Zawartość garbników skondensowanych w badanych próbkach win wahała się w granicach 61 – 963 mg/dm³. Zawartość garbników skondensowanych w winach różowych była dużo niższa niż w winach czerwonych, natomiast wina domowej produkcji wykazują zawartość garbników skondensowanych na poziomie win różowych, wynika to z różnic w procesie produkcji różnych rodzajów win. Największą zawartość garbników skondensowanych oznaczono w winie numer 4, czerwonym wytrawnym importowanym z Hiszpanii oraz w winie francuskim numer 8 (tab. III). Natomiast najmniejszą zawartość oznaczono w winie różowym półsłodkim pochodzącym z USA oraz różowym półwytrawnym numer 23 i 25.

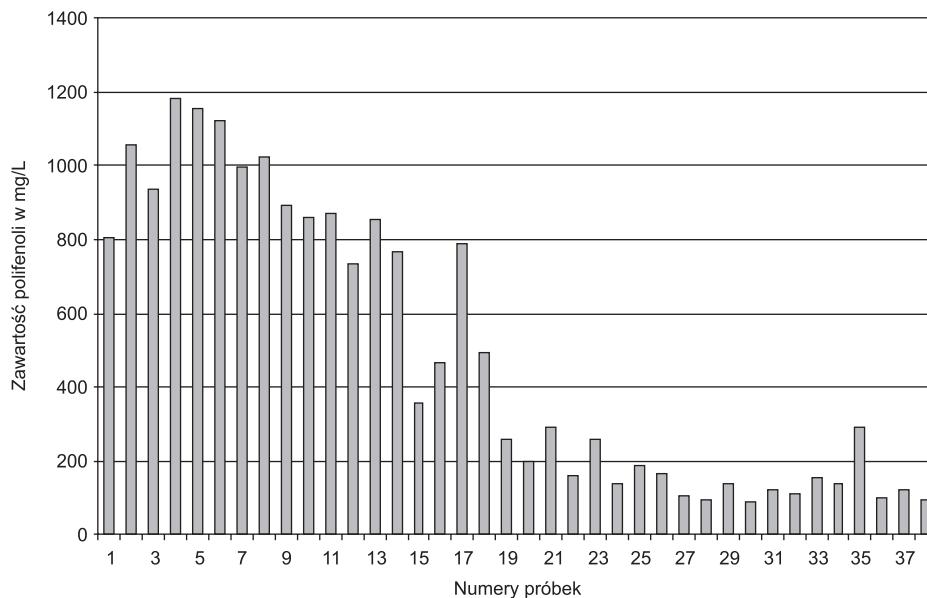
Tabela III. Zawartość garbników skondensowanych (mg/dm³)Table III. Results of determination of condensed tannins (mg/dm³)

Zawartość garbników skondensowanych mg/dm ³						
Rodzaj wina	Nr		Rodzaj wina	Nr		
Czerwone wytrawne	1	755±19	Czerwone półstodkie	15	549±20	
	2	333±23		16	408±18	
	3	704±17		17	501±15	
	4	963±26		18	512±27	
	5	810±18	Różowe wytrawne	19	82±3	
	6	764±12		20	132±12	
	Czerwone półwytrawne	7	686±9	Różowe półwytrawne	21	212±18
		8	909±13		22	83±4
9		700±20	23		61±7	
10		704±19	24		91±5	
Czerwone półstodkie	11	661±22	Czerwone domowe	25	61±3	
	12	385±17		35	117±6	
Czerwone półstodkie	13	653±25	36	195±3		
	14	594±23	37	92±3		

W toku przeprowadzonych analiz czerwonych win domowych, uzyskano wartości garbników skondensowanych odpowiadające winom różowym dostępnym na rynku.

Przyjmując, że zawartość garbników skondensowanych w winach, mieści się w granicach 15–1000 mg/dm³ (8, 9, 10) to uzyskane wyniki dla przebadanych win nie odbiegają od powyższego przedziału. Na zawartość garbników w czerwonym winie wytrawnym, ma wpływ proces jego winifikacji, w którym oprócz miąższu owoców wykorzystuje się również skórki, które są bogatym źródłem garbników.

Do najważniejszych polifenoli w winie należą flawonoidy, resweratrol i garbniki. Najwięcej polifenoli znajduje się w winie czerwonym i występują w zakresie 493,5–1155,9 mg/dm³, zbliżone do danych literaturowych (11, 12). W winie różowym zawartość znacznie spada i waha się w granicach 162,0–258,6 mg/dm³. W przypadku win białych zawartość polifenoli jest dziesięciokrotnie niższa niż w przypadku win czerwonych (92,4–168,9 mg/dm³). W winach domowych zawartość polifenoli wynosi od 97,4 do 291,8 mg/dm³. W oznaczanym materiale największą zawartość oznaczono w winach czerwonych wytrawnych numer 4, 5 i 6 (ryc. 1). Natomiast najmniejszą zawartość polifenoli oznaczono w winie białym półwytrawnym numer 28. Przeprowadzone badania potwierdzają fakt, że na zawartość polifenoli ma wpływ kraj pochodzenia wina. Badania dowiodły, że najbardziej bogatymi w polifenole są wina pochodzące z Francji, Hiszpanii i Portugalii. Jednakże wysoka cena i znana marka nie gwarantuje wysokich zawartości korzystnych związków. Potwierdzeniem tego faktu jest wynik na średnim poziomie, uzyskany dla wina numer 2, które reprezentuje niedrogą i popularną markę wina w Polsce.



Ryc. 1. Całkowita zawartość polifenoli w przeliczeniu na kwas galusowy (mg/dm^3).

Fig. 1. Content of total polyphenols in terms of gallic acid (mg/dm^3).

C. Pieszko, E. Ogrodowczyk

CONTENT OF TANNINS AND POLIPHENOLS IN WINES

Summary

Thirty eight wine samples, differing in region of production and nobility were tested. The samples also differed in the content of hydrolysing tannins (gallotannins, ellagotannins), condensed tannins and polyphenols. UV/VIS spectrophotometry based on selective reactions between rodanine, NaNO_2 and acidified butanol was used in the analysis. The results confirmed that the highest concentration of condensed and hydrolysing tannins could be found in red dry wines, and also that the region of wine production affected the content of polyphenols.

PIŚMIENNICTWO

- Praca zbiorowa pod redakcją *Matławskiej I.*: Farmakognozja. Podręcznik dla studentów farmacji., Poznań: W NAM, 2006. – 2. *Naczka M., Shahidi F.*: Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *J. Pharm. and Biom. Ana.*, 2006; 41: 1523-1542. – 3. *Wawer I.*: Wino-na zdrowie. Wprost 2008; marzec. – 4. *Montignac, M.*: Magia wina. Zapobieganie chorobom układu sercowo-naczyniowego. Artvitae, 2005. – 5. *Mueller-Harvey I.*: Analysis of hydrolysable tannins. *Anim. Feed Sc. Technol.* 2001; 91: 3-20. – 6. *Ndhlala A.R., Kasiyamhuru A., Mupure C., Chitindingu K., Benhura M.A., Muchuweti M.*: Phenolic composition of *Flacourtia indica*, *Opuntia megacantha* and *Sclerocarya birrea*. *Food Chemistry* 2007; 103: 82-87. – 7. *Lee J.H., Talcott S.T.*: Ellagic Acid and Ellagitannins Affect on Sedimentation in Muscadine Juice and Wine. *J. Agric. Food Chem.*, 2002; 50: 3971-3976. – 8. *Saint-Cricq de Gaulejac N., Provost Ch., Vivas N.*: Comparative Study of Polyphenol Scavenging Activities Assessed

by Different Methods. *J. Agric. Food Chem.*, 1999; 47: 425-431. – 9. *Dufour C., Bayonove C.L.*: Interactions between Wine Polyphenols and Aroma Substances. An Insight at the Molecular Level. *J. Agric. Food Chem.*, 1999; 47: 678-684. – 10. *Carando S., Teissedre P.L., Pascual-Martinez L., Cabanies J.C.*: Levels of Flavan-3-ols in French Wines. *J. Agric. Food Chem.*, 1999; 47: 4161-4166.

11. *Lopez-Velez M., Martinez-Martinez F., Del Valle-Ribes C.*: The study of phenolic compounds as natural antioxidants in wine. *Cri. Rev. Food Nutr.* 2003; 43: 233-244. – 12. *Czczot H., Podsiad M., Skrzycki M.*: Potencjał antyoksydacyjny w wybranych winach białych i czerwonych. *Farmacja Polska* 2001; 57:751-752.

Adres: 44-100 Gliwice, ul. Strzody 7.