

ANNA CZECH, AGNIESZKA MALIK, IWONA PITUCHA,
ALEKSANDRA WOŹNICA

PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI ZWIĄZKÓW BIOAKTYWNYCH W WINACH CZERWONYCH POCHODZĄCYCH Z RÓŻNYCH KRAJÓW EUROPEJSKICH

Streszczenie

Celem pracy było porównanie zawartości związków bioaktywnych takich jak: polifenole, antocyjany i składniki mineralne w czerwonych winach wytwarzanych, półwytrawnych oraz półsłodkich pochodzących z wybranych krajów europejskich (Bułgaria, Włochy, Francja, Hiszpania). Na zawartość związków biologicznie aktywnych w analizowanych winach czerwonych istotny wpływ miało pochodzenie wina. Największą zawartością związków fenolowych charakteryzowały się wina wytrawne. Wina francuskie i hiszpańskie charakteryzowały się najwyższą zawartością antocyjanów. Natomiast najwyższą zawartość miedzi zanotowano w winach włoskich, cynku w winach francuskich, natomiast żelaza w winach hiszpańskich.

Słowa kluczowe: wina czerwone, związki polifenolowe, antocyjany, związki mineralne, związki bioaktywne.

Wprowadzenie

Winorośl właściwa (*Vitis vinifera* L.) uprawiana jest od ok. 9 tys. lat. Głównie wykorzystywane są owoce w postaci świeżych winogron, w postaci wysuszonej, jako rodzynek oraz do produkcji win [10]. W winach zidentyfikowano ok. tysiąc związków organicznych i mineralnych. Zawartość tych związków zależy od kilku czynników między innymi: od odmiany, klimatu, gleby, stopnia dojrzałości winogron. Wina czerwone charakteryzują się większą zawartością związków polifenolowych niż wina białe. Związane jest to ze sposobem produkcji (do win czerwonych wykorzystuje się owoce

Dr hab. A. Czech Katedra Biochemii i Toksykologii, UP w Lublinie, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin
dr A. Malik Katedra Biotechnologii, Żywności Człowieka i Towaroznawstwa Żywności, UP w Lublinie, ul. Skromna 8, 20-704 Lublin; mgr inż. I. Pitucha Katedra Biochemii i Toksykologii, UP w Lublinie, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin; mgr A. Woźnica Firma Skotan S.A., ul. Uniwersytecka 13, 40-007 Katowice

wraz ze skórką zawierającą antocyjaniny, flawole, resweratol) [11]. Ze względu na swoje właściwości chemiczne wino wywiera dodatni wpływ na: narządy trawienne, system krążenia wieńcowego, ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy oraz układ immunologiczny [6, 13, 15]. Celem pracy było porównanie zawartości związków bioaktywnych takich jak: polifenole, antocyjany i składniki mineralne w czerwonych winach wytwarzanych, półwytrawnych oraz półsłodkich pochodzących z wybranych krajów europejskich (Bułgaria, Włochy, Francja, Hiszpania). W przeprowadzonych badaniach podjęto próbę znalezienia zależności pomiędzy miejscem wytworzenia wina (Francja, Hiszpania, Niemcy i Włochy), a zawartością w nim związków prozdrowotnych. Poszukiwano również korelacji pomiędzy rodzajem wina (wytrawne, półwytrawne, półsłodkie), a zawartością w nim związków bioaktywnych.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły półwytrawne wina czerwone pochodzące z Bułgarii (Sofino Pamid), Włoch (Canti Vino da Tavola Rosso), Francji (Noblesse) i Hiszpanii (Tio de la Bota), zakupione w handlu detalicznym na terenie Lublina w roku 2005-2007. W każdej z badanych grup, analizowano po 3 wina w dwukrotnym powtórzeniu w każdym roku. Ogółem przebadano 36 prób win. Wina w obrębie każdego regionu podzielono zależnie od zawartości cukrów na wina: wytrawne, półwytrawne, półsłodkie. Ogólną zawartość związków fenolowych oznaczono spektrofotometryczną metodą Folin-Ciocalteu [8] w przeliczeniu na kwas galusowy (GAE – gallic acid equivalent). Kwasowość ogólną oznaczono zgodnie z wymaganiami jakościowymi dotyczącymi parametrów fizykochemicznych win gronowych wg PN-90A-79120/07. Wykonano również ilościowe oznaczanie antocyjanów metodą Fuleki i Francisca [5]. Oznaczanie zawartości miedzi, cynku i żelaza z roztworu mineralizatu przeprowadzono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) [14]. Uzyskane wyniki są średnią uzyskaną z czterech pomiarów (trzy pobrania x dwa powtórzenia). Opracowanie statystyczne wyników przeprowadzono przy użyciu programu Statistica wersja 5, przyjmując wartości $p \leq 0,05$ jako różnice istotne statystycznie

Wyniki i dyskusja

Spośród win wytrawnych najniższą kwasowością ogólną charakteryzowało się wino francuskie oraz hiszpańskie. Nie zanotowano takiej zależności w analizowanych winach półwytrawnych i półsłodkich. Średnia wartość kwasowości ogólnej win czerwonych była istotnie niższa w winach wytworzonych we Francji ($4,94 \text{ g l}^{-1}$) w porównaniu do win z Bułgarii ($5,74 \pm 0,43 \text{ g l}^{-1}$), (tab. 1). Wina wytrawne pochodzące z winnic bułgarskich cechowały się istotnie niższą zawartością związków fenolowych w porównaniu do win włoskich, francuskich oraz hiszpańskich ($0,99 \pm 0,09 \text{ mg l}^{-1}$ GAE). W winach półwytrawnych oraz półsłodkich zawartość tych związków niezależnie

od pochodzenia kształtowała się na zbliżonym poziomie ($0,95 \pm 0,18 \text{ mg l}^{-1} \text{ GAE}$) (tab. 1). Podobnie jak w przypadku związków fenolowych tak i ogólna zawartość antocyjanów była istotnie niższa w winach bułgarskich, ale nie tylko wytrawnych także półwytrawnych i półsłodkich. Najwyższą zawartością tych związków charakteryzowały się wina francuskie i hiszpańskie ($48,88 \pm 1 \text{ mg l}^{-1}$) (tab. 1).

Tabela 1

Kwasowość ogólna, zawartość związków fenolowych oraz ogólna zawartość antocyjanów w winach czerwonych

The total acidity and content of phenolic compounds and general content of anthocyanins in red wines.

Rodzaj wina Wines kind	Pochodzenie wina					Średnia Mean
	Bułgaria Bulgaria	Włochy Italy	Francja France	Hiszpania Spain		
Kwasowość ogólna w odniesieniu do zawartości kwasu winowego (g l^{-1}) / total acidity						
Wytrawne Dry	5,98 ± 0,48	5,51 ± 0,61	4,66 ± 0,45	4,65 ± 0,43		5,20
Półwytrawne Semi-dry	5,65 ± 0,51	5,33 ± 0,36	5,17 ± 0,33	4,99 ± 0,46		5,28
Półsłodkie Semi-sweet	5,60 ± 0,29	5,01 ± 0,23	4,99 ± 0,35	5,39 ± 0,51		5,24
Średnia Mean	5,74 ^a ± 0,43	5,28 ^{ab} ± 0,40	4,94 ^b ± 0,38	5,01 ^{ab} ± 0,47		5,24
Zawartość związków fenolowych ($\text{mg l}^{-1} \text{ GAE}$) / phenolic compounds content						
Wytrawne Dry	0,99 ^b ± 0,09	1,89 ^a ± 0,02	1,79 ^a ± 0,04	1,65 ^a ± 0,03		1,58 ^A
Półwytrawne Semi-dry	1,13 ± 0,03	1,01 ± 0,01	0,95 ± 0,01	1,08 ± 0,02		1,04 ^B
Półsłodkie Semi-sweet	1,02 ± 0,09	0,88 ± 0,05	0,70 ± 0,06	1,01 ± 0,08		0,90 ^B
Średnia Mean	1,05 ± 0,06	1,26 ± 0,03	1,15 ± 0,04	1,25 ± 0,05		1,17
Ogólna zawartość antocyjanów (mg l^{-1}) / general content of anthocyanins						
Wytrawne	20,11 ^c ± 2,99	48,12 ^a ± 2,09	45,65 ^a ± 2,65	39,43 ^b ± 2,83		38,33
Półwytrawne	22,35 ^c ± 2,01	31,11 ^b ± 1,67	54,43 ^a ± 2,99	58,14 ^a ± 3,09		41,51
Półsłodkie	15,76 ^c ± 1,58	40,28 ^b ± 3,09	49,76 ^a ± 1,65	45,87 ^a ± 3,11		37,92
Średnia Mean	19,41 ^c ± 2,19	39,84 ^b ± 2,62	49,95 ^a ± 2,43	47,81 ^a ± 3,01		39,25

a, b, c – wartości w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie przy $p \leq 0,05$

A, B – wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie przy $p \leq 0,05$

Tabela 2

Zawartość miedzi, cynku i żelaza w winach czerwonych (mg l⁻¹)
Content of copper, zinc and iron in red wines (mg l⁻¹)

Rodzaj wina Wines kind	Pochodzenie wina Wines origin					Średnia Mean
	Bułgaria Bulgaria	Włochy Italy	Francja France	Hiszpania Spain		
MIEDŹ Copper						
Wytrawne Dry	0,29 ^b ± 0,003	0,49 ^a ± 0,03	0,26 ^b ± 0,03	0,18 ^c ± 0,004		0,31
Półwytrawne Semi-dry	0,22 ^b ± 0,01	0,40 ^a ± 0,01	0,19 ^b ± 0,02	0,17 ^b ± 0,003		0,25
Półsłodkie Semi-sweet	0,20 ^b ± 0,004	0,38 ^a ± 0,01	0,29 ^b ± 0,04	0,30 ^b ± 0,01		0,29
Średnia Mean	0,24 ^b ± 0,01	0,42 ^a ± 0,02	0,25 ^b ± 0,03	0,22 ^b ± 0,01		0,28
CYNK Zinc						
Wytrawne Dry	1,43 ^a ± 0,39	1,09 ^b ± 0,11	1,83 ^a ± 0,37	1,22 ^b ± 0,12		1,39
Półwytrawne Semi-dry	1,11 ^c ± 0,13	1,87 ^b ± 0,09	2,66 ^a ± 0,08	1,01 ^c ± 0,09		1,66
Półsłodkie Semi-sweet	2,24 ^a ± 0,19	1,54 ^b ± 0,18	1,56 ^b ± 0,11	1,48 ^b ± 0,15		1,71
Średnia Mean	1,59 ^b ± 0,24	1,50 ^b ± 0,13	2,02 ^a ± 0,19	1,24 ^b ± 0,12		1,59
ŻELAZO Iron						
Wytrawne Dry	5,66 ^a ± 0,44	4,89 ^b ± 0,48	4,76 ^b ± 0,63	2,88 ^c ± 0,44		4,55
Półwytrawne Semi-dry	6,01 ^a ± 0,57	5,11 ^b ± 0,61	5,06 ^b ± 0,76	3,24 ^c ± 0,52		4,86
Półsłodkie Semi-sweet	5,91 ^a ± 0,39	5,09 ^b ± 0,47	4,99 ^b ± 0,77	3,76 ^c ± 0,61		4,94
Średnia Mean	5,86 ^a ± 0,47	5,03 ^b ± 0,52	4,94 ^b ± 0,72	3,29 ^c ± 0,52		4,78

a, b, c – wartości w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie przy $p \leq 0,05$
a, b, c – values in the rows followed by different letters differ significantly at $p \leq 0.05$

Zarówno średnia zawartość miedzi, cynku jak i żelaza była istotnie mniejsza w winach hiszpańskich za wyjątkiem win półsłodkich (Cu⁺²). Zawartość miedzi w analizowanych winach wahała się od 0,17±0,003 mg l⁻¹ w winach półwytrawnych hiszpańskich do 0,49±0,03 mg l⁻¹ w winach wyprodukowanych w winnicach włoskich.

W winach włoskich odnotowano około dwukrotnie wyższą średnią zawartość miedzi w porównaniu do pozostałych analizowanych win czerwonych (tab. 2). Natomiast średnia zawartość cynku w badanych winach czerwonych była istotnie wyższa ($p \leq 0,05$) w winach francuskich w porównaniu do win pochodzących z Bułgarii, Włoch czy Hiszpanii. Wytrawne oraz półsłodkie wina bułgarskie cechowały się również istotnie wyższą zawartością tego pierwiastka w porównaniu z winami włoskimi oraz hiszpańskimi (tab. 2).

Zawartość żelaza w poszczególnych grupach win czerwonych (wytrawne, półwytrawne, półsłodkie) pochodzących z Bułgarii była na istotnie wyższym poziomie ($p \leq 0,05$) w porównaniu do win z pozostałych krajów europejskich (tab. 2).

Właściwy i przyjemny smak wina zależy od odpowiedniej kwasowości, która jest determinowana przez zawartość w nich kwasów organicznych takich jak: kwas winowy, jabłkowy, cytrynowy, bursztynowy i mlekowy. Wpływa na nią również zawartość alkoholu i cukru. Według Gawlik i wsp. [7] im wino jest mocniejsze i słodsze, tym może być kwaśniejsze. Kwasowość win gronowych według PN-90A-79120/07 powinna zawierać się w przedziale 3,5–9,0 g l⁻¹ w przeliczeniu na kwas winowy. W analizowanych winach średnio kwasowość ogólna zarówno dla win wytrawnych, półwytrawnych jak i półsłodkich kształtowała się na poziomie obowiązującej normy.

Zawartość związków bioaktywnych związana jest z glebą, klimatem i regionem Europy. Na wartość zdrowotną wina czerwonego wpływa przede wszystkim zawartość związków fenolowych. Polifenole należą do naturalnych antyoksydantów, które wymiatają wolne rodniki, wiążą jony metali grup przejściowych (Fe²⁺ i Cu²⁺) oraz zapobiegają peroksydacji lipidowej [11, 17]. Ponadto związki polifenolowe zawarte w czerwonych winach mają zdolność do zwiększenia frakcji HDL we krwi i obniżenia stężenia LDL [6, 13]. W winach czerwonych waha się ona średnio w granicach od 1000 do 4000 mg l⁻¹ i jest zdecydowanie niższa w stosunku do win białych [2, 7]. Polifenole, którym przypisywane jest zdrowotne działanie wina, znajdują się głównie w skórce winogrona [4], w związku z tym ich zawartość jest uwarunkowana w dużej mierze od sposobu wytwarzania wina. Największą zawartość związków fenolowych spośród analizowanych win charakteryzowały się wina wytrawne pochodzące z Włoch, Francji i Hiszpanii, czyli uznanych regionach winiarskich świata. Istotnie wyższą zawartość związków polifenolowych w winach czerwonych wykazały również inne badania Malik i Czech [12]. Sato i wsp. [16] w badaniach zawartości związków fenolowych w winach czerwonych, białych i różowych pochodzących z różnych regionów świata wykazali, że ich zawartość w winach czerwonych francuskich, włoskich i hiszpańskich mieściła się w przedziale od 1301 ppm do 2690 ppm, co jest porównywalne do uzyskanych w przeprowadzonym doświadczeniu. Antocyjany występują głównie w winogronach czerwonych i od ich zawartości zależy czerwona barwa wina. Według Borowskiej [1] wina czerwone zawierają 30-750 mg/100g antocyjanów. W analizowa-

nych winach największą zawartością antocyjanów charakteryzowały się wina hiszpańskie półwytrawne oraz wina francuskie, natomiast wina bułgarskie były ubogie w te związki. Podobne wyniki uzyskała Czech [3]. Może to sugerować, że na zawartość związków biologicznie aktywnych, w tym polifenoli czy antocyjanów duży wpływ ma rejon uprawy winorośli. W krajach o dużej tradycji winiarskiej zawartość tych związków jest wyższa w porównaniu z innymi regionami świata.

Oprócz związków fenolowych, działanie przeciwutleniające przypisuje się również składnikom mineralnym takim jak miedź, mangan czy żelazo. Jony tych metali zawierają niesparowane elektrony i zwykle uczestniczą w reakcjach wolnorodnikowych służąc, jako substrat do powstawania wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych (reakcja Habera-Weissa) [9]. Według zarządzenia MZiOS zawartość cynku w winach nie powinna przekraczać $5,0 \text{ mg l}^{-1}$, a miedzi w napojach alkoholowych $1,0\text{-}4,0 \text{ mg l}^{-1}$ [14]. Rodzaj analizowanych win (wytrawne, półwytrawne, półsłodkie) nie miał znaczącego wpływu na zawartość składników mineralnych (cynk, miedź i żelaza). Biorąc natomiast pod uwagę pochodzenie wina to najbardziej ubogie w analizowane składniki mineralne (cynku, miedzi i żelaza) były wina hiszpańskie. Na zawartość składników mineralnych ogromny wpływ ma lokalizacja uprawy a szczególnie rodzaj gleby, gatunek owoców, pogoda w danym roku, a także obciążenie owocami krzewu.

Wnioski

1. Pochodzenie wina miało istotny wpływ na zawartość związków biologicznie aktywnych w analizowanych winach.
2. Największą zawartością związków fenolowych charakteryzowały się wina wytrawne, a przede wszystkim wina wytrawne pochodzące z Włoch, Francji oraz Hiszpanii.
3. Wina francuskie i hiszpańskie charakteryzowały się najwyższą zawartością antocyjanów.
4. Spośród przebadanych składników mineralnych najwyższą zawartość miedzi stwierdzono w winach włoskich, cynku w winach francuskich, natomiast żelaza w winach hiszpańskich.

Literatura

- [1] Borkowska J.: Owoce i warzywa jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.* 2003, 5, 11-12.
- [2] Cook J.D., Reddy M.B., Hurrell R., F.: The effect of red and white wines on nonheme-iron absorption in humans. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1995, 61(4), 800-804.
- [3] Czech A.: Bioactive compounds content in semi-sweet red wine. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2007, 16(3A), 58-61.
- [4] Fernandez-Pachon M.S., Villano D., Garcia-Parrilla M.C., Troncoso A.M. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. *Anal. Chem. Acta*, 2004, 513(1), 113-118.

- [5] Fuleki F., Francis F.J.: Quantitative methods for anthocyanins. Determination of total anthocyanins and Degradation Index for cranberry juice. *J. Food Sci.*, 1968, 33(1), 78-83.
- [6] Gawlik M., Bialik J.: Wartości zdrowotne substancji zawartych w winach. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1998, 4, 419-424.
- [7] Gawlik M.B., Nowak Ł., Baran M.: Analiza właściwości win produkcji polskiej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2008, 1, 15 – 20.
- [8] Gorinstein S., Caspi A., Zemser M., Trakhtenberg S.: Comparative contents of some phenolics in beer, red and white wines. *Nutr. Res.*, 2000, 20(1), 131-139.
- [9] Ivanov V., Carr A.C., Frei B.B. Red wine antioxidants bind to human lipoproteins and protect them from metal ion-dependent and -independent oxidation. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49(9), 4442–4449.
- [10] Lutomski J., Mścisz A.: Znaczenie prewencyjne związków polifenolowych zawartych w winogronach. *Post. Fitoter.*, 2003, 1, 6-10.
- [11] Maćkiw E.: Wybrane składniki wina a ich znaczenie prozdrowotne. *Żyw. Człow. i Met.*, 2003, 3/4, 1088-1096.
- [12] Malik A., Czech A.: Związki bioaktywne w wybranych winach czerwonych, *Żyw. Człow. Met.*, 2005, Supl. 1, cz. II, 1076-1081.
- [13] Nigdikar S.V., Williams N.R., Griffin B.A., Howard A.N.: Consumption of red wine polyphenols reduces the susceptibility of low-density lipoproteins to oxidation in vivo. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1998, 68(2), 258–265.
- [14] Ręczajska W., Jędrzejczak R.: Oznaczanie pierwiastków metalicznych w napojach alkoholowych. *Przem. Ferm. Ow.-Warz.*, 1998, 6, 18-20.
- [15] Röder E.: Czerwone wino jako środek leczniczy. *Wiad. Ziel.*, 2000, 12, 3-5.
- [16] Sato M, Ramarathnam N., Suzuki Y., Ohkubo T., Takeuchi M., Ochi H.: Varietal differences in the phenolic content and superoxide radical scavenging potential of wines from different sources. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44(1), 37-41.
- [17] Wolski T., Kalisz O., Gerkowicz M., Smorawski M.: Rola i znaczenie antyoksydantów w medycynie ze szczególnym uwzględnieniem chorób oczu. *Post. Fitoter.*, 2007, 2, 82-90.

COMPARISON OF BIOACTIVE COMPOUND CONTENTS IN RED WINES FROM DIFFERENT EUROPEAN COUNTRIES

Summary

The contents of bioactive compounds such as phenolic compounds, anthocyanins and mineral elements in red wines, semi-dry and semi-sweet wines product, selected from different European countries (Bulgaria, Italy, France, Spain) were analyzed and compared. It was found that the origin of wines had a significant impact or effect on the contents of bioactive compounds in the analyzed red wines. The highest content of phenolic compounds was found in dry wines. The French and Spanish wines had the highest content of anthocyanins. On the other hand, the highest concentration of copper was found in the Italian wines, zinc in the French wines, while the iron was the highest in the Spanish wines.

Key words: red wine, phenolic compounds, anthocyanins, mineral elements, bioactive compounds 