

TEMELJI KEMIJSKOG SASTAVA VINA

Sažetak

Vino je vrlo kompleksan proizvod, poznat i kao jedno od najstarijih prirodnih pića. Uz alkohol kao kvantitativno najzastupljeniji sastojak, vino sadrži na stotine spojeva različitih kemijskih struktura i svojstava. Svakoj grupi spojeva pripada veća ili manja važnost u definiranju kakvoće vina, a u fenolnom sastavu leži posebnost zbog pozitivnih učinaka na ljudsko zdravlje. Uz grožđe, kao izvor brojnih, često najvažnijih čimbenika kemijskog sastava i senzornih svojstava, važnu ulogu imaju tehnologija proizvodnje i uvjeti dozrijevanja vina, tijekom kojeg vremena neki spojevi nestaju, a neki novi nastaju, još uvijek nedovoljno poznati i opisani u literaturi.

Ključne riječi: vino, kemijski sastav, kakvoća.

Što je vino?

To je pitanje koje se često može čuti sa željom za posebnim, specifičnim, drugačijim odgovorom. Kompleksnost strukture vina, brojnost različitih kemijskih grupa i spojeva u vinu, često onemogućava davanje jednostavnog odgovora. Bez barem temeljnog razumijevanja pojedinih sastojaka i njihovog utjecaja na kakvoću, prvenstveno okus i miris, te promjena i reakcija koje se zbivaju tijekom dozrijevanja vina, njihovo nabranje teško može biti korisno.

Svrha ovog pregleda je prezentiranje temeljnog sastava vina s naglaskom na najvažnije sastojke i njihov utjecaj na kakvoću vina.

Na kakve je usporedbe vino nadahnjivalo velike ljude kroz povijest, govori i nekoliko sljedećih primjera; Homer: „*Vino vraća snagu umornome*“, Pasteur: „*Miris vina je poput najnježnije poezije*.“, ili Galileo: „*Vino je sunce otopljeno u vodi*.“.

Pregled koji se iznosi nije emocionalan poput navedenih citata, ali uvijek moramo biti svjesni da je vino daleko više od otopine brojnih kemijskih spojeva.

Voda

Voda je glavni sastojak vina, čiji se udio mijenja u suprotnosti na alkohol, no općenito govoreći kod vina s prosječno 12% vol alkohola, na vodu otpada oko 85%. Taj veliki udio vode znači i veliku sposobnost otapanja različitih spojeva u vinu, prvenstveno

¹ Ivana Alpeza, Hrvatski zavod za vinogradarstvo i vinarstvo, Zagreb, Jandrićeva 42

alkohola, kiselina i soli, te malih količina teških sastojaka, poput ulja, voska i drugih sličnih komponenti. Iako grožđe sadrži puno veće količine navedenih teških spojeva, u vinu ih je jako malo zbog ograničene topivosti i tehnologije koja ne dopušta pucanje sjemenki u kojima se nalazi ulje.

Alkohol

Alkohol (preciznije etilni alkohol ili etanol) je drugi vodeći sastojak, za neke vinopijce i najvažniji, a njegov postotni udio može biti većeg raspona, no u većini suhih vina govorimo o od 12.0 do 14.0 vol%. Jedini izvor etanola u vinu je metabolizam kvasaca u alkoholnoj fermentaciji, tijekom koje nastaje i ugljični dioksid, koji hlapi, a samo mali dio se otapa u vinu. U mladim vinima prepoznaje se kroz peckanje i lagano muziranje na jeziku, koje nakon pretoka i dozrijevanja nestaje. Zbog alkohola mijenjaju se i fizikalna svojstva vode, s povećanjem alkohola smanjuje se njezin viskozitet, ali povećava topivost. Zbog tog svojstva, vino je kroz povijest bilo najbolji i najdostupniji prirodni medij za pripravljanje biljnih ekstrakata za medicinske pripravke. Štoviše, vino je često opisivano u povijesnim dokumentima kao medicina jer se u vinu provodila ekstrakcija ljekovitih biljaka i drugih sastojaka. Konačno, možda najstarija tiskana knjiga o vinu, autora Arnaldusa iz 1500. god., zapravo je knjiga recepata za medicinska vina.

Organske kiseline

Prema većini stručnjaka, organske kiseline predstavljaju najvažniju grupu spojeva za okus vina, imajući u vidu da je vino kiselo alkoholna otopina. Bez kiselina, vino ne bi bilo vino. Dva su temeljna načina mjerenja kiselosti vina: ukupna titracijska kiselost koja se izražava u g/L vinske kiseline kao najjače kiseline, i najčešće je između 5 i 6 g/L, te pH vrijednost, između 3 i 4. Osjetni doživljaj kiselosti ovisi najviše o titracijskoj kiselosti, iako je i pH važan. Najvažnije kiseline grožđa su vinska jabučna i limunska, mliječna i jantarna kao proizvodi fermentacije, ali i limunska i/ili askorbinska kiselina ako se dodaju u vino. Tijekom dozrijevanja vina događaju se promjene i kiselinskog sastava zbog reakcija s etanolom, u procesu esterifikacije, što rezultira nastajanjem estera etanola. Različite kiseline imaju i različit okusni, čak i lagani „mirisni“ dojam, jabučna kiselina ima grubi, oštri okus, a nježnim mirisom podsjeća na aromu jabuke, limunska kiselina ima vrlo svježi okus i citrusni dojam. Kako je kiselinski sastav izuzetno važan za senzornu kakvoću, ali i stabilnost vina, dopušteno je dodavanje kiselina, najčešće vinske.

Šećeri

Šećeri su, uz vodu, najzastupljeniji sastojci grožđa (prosječno između 200 i 250 g/L). U vinima u kojima je alkoholno vrenje provedeno do kraja, ostatak neprovrela šećera može biti koji gram, u tom slučaju govorimo o suhim vinima (do 4/L neprovrela šećera). Kako je šećer idealan spoj za balansiranje okusa u vinu, često se ciljanim prekidanjem vrenja, sa zaostalim šećerom do desetak g/L, proizvode vina kojima većina potrošačkih

nepaca ne može odoljeti. Šećer, naime reducira okus kiselosti, gorčine i osjet trpkocće. U hladnijim klimatima, primjerice Njemačkoj, Austriji ili našoj sjeverozapadnoj Hrvatskoj, šećerom se tako smanjuje okus kiselosti i utječe indirektno na aromu vina. Slatka vina, npr. desertna, proizvode se s puno većim sadržajem šećera, preko 100 g/L, i u takvim vinima slatko je i dominantni okus. U grožđu su šećeri glukoza i fruktoza u ravnomjernom odnosu 1:1. U hladnijim klimatima, u nekim zemljama, zbog slabije sinteze šećera, dopušteno je dodavanje industrijskog šećera (šaptalizacija), ili samo koncentriranog mošta, u mošt ili masulj prije vrenja. Dodavanje šećera u vino nije dopušteno, osim kod nekih specijalnih vina (aromatizirana vina).

Esteri

Govoreći o kakvoći vina, esteri predstavljaju vrlo važnu grupu spojeva, važni su i za okus, ali posebnu važnost imaju za aromu vina. Dvije su grupe estera u vinu: tzv. „voćni“ esteri nastaju tijekom alkoholne fermentacije, i imaju izrazite svježje, privlačne, voćne arome, a druga grupa estera nastaje tijekom dozrijevanja vina. Fermentacijski esteri također se dijele u dvije grupe, acetatni esteri viših alkohola i etil esteri masnih kiselina, obje su grupe rezultat metabolizma kvasaca. Kako su esteri vrlo hlapljivi spojevi, tijekom prve godine dozrijevanja vina, osobito u neodgovarajućim uvjetima (više temperature, oksidativni uvjeti), njihove koncentracije opadaju. Smanjenje voćnih aroma u mladim vinima može biti posljedica i hidrolitičkog cijepanja estera, stoga je čuvanje vina na nižim temperaturama jedan od preduvjeta očuvanja finih, svježih, voćnih mirisa. Upravo esterima pripada najveća zasluga što su mlada vina tako voćno mirisna. Između estera potrebno je istaknuti najzastupljeniji etil acetat koji u umjerenim količinama, do 50, 60 mg/L pridonosi voćnosti vina, no u većim količinama, osobito u laganim vinima, povećava dojam octikavosti.

Terpeni

Terpeni su spojevi koje možemo detektirati u svim vinima, ali u većini vina njihova koncentracija je jako mala i neprepoznatljiva kao specifična aroma. Podrijetlom su iz grožđa i predstavljaju primarnu grožđanu aromu. Neke aromatične sorte, primjerice Traminac ili muškatne sorte imaju puno viši sadržaj terpena u odnosu na većinu drugih sorata (1-5 mg/L), ta aroma prepoznatljiva je u grožđu, i dominira tijekom cijelog života vina. Te su arome najčešće biljne: cvjetne ili voćne, i pripadaju malom broju pojedinačnih spojeva (do 5 najčešće), (Margalit, 1997). Terpeni mogu biti u grožđu u dva oblika: slobodni, hlapljivi i vezani, bez mirisa.

Većina terpena u grožđu se nalazi u vezanoj, glikozidnoj formi, koja je nehlapljiva i zato bez utjecaja na miris. Tijekom dozrijevanja vina, zbog relativno slabih nestabilnih veza može doći do cijepanja glikozidnih veza i oslobađanja terpena koji će intenzivirati aromu vina. No, i slobodni terpeni mogu ulaziti u reakcije razgradnje čime se gubi cvjetno voćna aroma.

Kako bi se potpomoglo oslobađanje vezanih terpena i poboljšanje arome, osobito bijelih vina, danas je uobičajeno koristiti enzime, uz kratku maceraciju (nekoliko sati) prije alkoholnog vrenja.

Norisoprenoidi

Norisoprenoidi su spojevi srodni terpenima, sličnog biokemizma nastanka, iz baznog spoja isoprena, ali puno kompleksnijeg kemizma u vinu. Kao i terpeni, i norisoprenoidi su u grožđu većim dijelom vezani glikozidnim vezama na šećere, i zato nehlapljivi i bezmirisni. Nakon pucanja gliko-veze ti spojevi, iako slobodni, još uvijek su bez prepoznatljivog utjecaja na miris. Tek nakon specifičnih molekularnih reakcija, jako ovisnima o kiselinskom sastavu vina, može doći do oslobađanja norisoprenoidnih aroma. One pripadaju spojevima damascenonu, spoju ugodnog, ali blagog mirisa, te 1,1,6-trimetildihidronaftalenu (TDN), spoju odgovornom za fine petrolejske mirise, dobro poznate u zrelih vinima Rajnskog rizlinga (Jackson, 2002). To je svakako grupa spojeva koja je još nedovoljno poznata i zahtijeva daljnja istraživanja .

Pirazini

I ovi spojevi mogu biti važni za aromu vina, osobito kod nekih sorata. Naime, u grožđu sorata Sauvignon bijeli i Cabernet sauvignon (sorta kćer od Sauvignona bijelog) sadržaj pirazina definira i sortni aromatski profil. Ti spojevi isti su kao i pirazini pronađeni u čaški papra i imaju potpuno istu aromu, izrazito vegetalnu. Vodeći spoj u grupi pirazina je metil-izobutil-pirazin (MIP), uz još nekoliko drugih, manje važnih spojeva (Jackson, 2002.). Izlaganje grožđa UV zračenju, ali i sunčevoj jakoj svjetlosti, utječe na razgradnju pirazina i gubitak specifičnih biljnih aroma. Jasno je stoga zašto navedene sorte u uvjetima umjerenog klimata imaju puno izrazitiju i karakterno drugačiju, privlačniju aromu, a Sauvignon bijeli i vrlo intenzivnu, u hladnijim klimatima.

Merkaptani

Merkaptani predstavljaju spojeve vrlo jakih agresivnih mirisa. Najzastupljeniji među njima je hidrogen sulfid (sumporovodik), mirisa na trula jaja. Nastaje tijekom alkoholne fermentacije, metabolizmom kvasaca, a njegova količina ovisi o raznim čimbenicima (nedostatak hrane za kvasce, zastoj u vrenju, dugo držanje na talogu). Sumporovodik u mladim vinima jednostavno se može riješiti aeracijom vina (zračni pretok), no ako se to ne napravi, nastat će složeniji S-spojevi, etantiol, metiltiol i sl. Većina tiola vrlo je postojana, ne može se eliminirati jednostavno iz vina, a što je najvažnije za kakvoću vina, vrlo su nepoželjni mirisa. Unatoč činjenici da većina tiola negativno utječe na aromu vina, neka istraživanja otkrila su specifične S-spojeve nositelje sortnih aroma. Primjerice, 3-merkaptio-heksanol (3MH) jake voćne arome pronađen je u Sauvignonu, a opisuje se kao spoj mirisa grejpa. S druge strane, 4-merkaptio-4-metilpentanon u istoj sorti ima miris drva šimšira (Blanchard i dr., 2004). Furan-2-metantiol također je tiol, a njegova se aroma opisuje kao miris prženog ili kave. Srodni spojevi, kao dimetilsulfid,

mogu se također opisivati kao voćni, miris masline ili miris tartufa. U svakom slučaju, tioli su vrlo zanimljiva grupa spojeva u enološkim istraživanjima.

Hidroksicinamati

Hidroksicinamati su grupa fenolnih spojeva podrijetlom iz grožđa, zanemarivog utjecaja na aromatsku kakvoću vina. No, važni su kao vrlo reaktivni spojevi, sklони oksidativnim promjenama utjecajem enzima polifenol oksidaza, što uzrokuje posmeđivanje. Zato je zaštita soka od utjecaja kisika vrlo važna za kakvoću budućeg vina.

Antocijani

Antocijani su najveća i najvažnija grupa vodotopivih pigmenata u prirodi. Riječ antocijan svoje podrijetlo ima u dvjema grčkim riječima: *anthos*, što znači cvijet, i *kyanos*, što znači tamnoplavo, objašnjavajući time njihovo svojstvo prirodnih bojadiserisa. U biljnom svijetu zaslužni su za privlačne nijanse crvene, ružičaste, ljubičaste i plave boje. Zahvaljujući antocijanima, voće, povrće i cvijeće imaju u boji dodatno zaštitno svojstvo kojim privlače životinje, time omogućavajući širenje sjemena i oprašivanje.

Antocijani su nositelji crvene boje grožđa i mladih vina i smješteni su u kožici bobice. Vrlo mala količina može se naći u sjemenkama, a pojedine sorte sadrže antocijane i u obojenom mesu bobice.

Iako je veći broj različitih spojeva antocijana u grožđu, izuzetno je važno da su oni sortno određeni, njihove strukture i međusobni udjeli su stalni za određenu sortu (Oteneder, 2001.). U mladim vinima koncentracija antocijana može biti visoka, čak i preko 1g/L, no dozrijevanjem vina njihov sadržaj opada, zbog brojnih reakcija u koje ulaze, prvenstveno s drugim polifenolima, npr. taninima. Kako je broj ovih spojeva vrlo velik, do danas nisu poznati ni svi kemizmi njihovih nastajanja ni sve njihove kemijske strukture.

Katehini

Katehini su također grupa polifenolnih spojeva, a smješteni su najvećim dijelom u sjemenkama bobice i peteljci. Ubrajaju se u flavanole koji imaju gorka i lagano trpkasta svojstva, i mogu utjecati na gorčinu vina (Kennedy i dr., 2006.), no ne opisuju se kao tanini jer ne talože proteine. Odgovorni su dakle, za gorak okus i osjet trpkocē u vinu, a ekstrahiraju se tijekom alkoholnog vrenja, posebice pri produljenom vrenju, uz veći sadržaj alkohola. Osim navedenog utjecaja na senzorna svojstva, važni su kao antioksidansi, odnosno čimbenik čuvanja vina od oksidacije tijekom dozrijevanja. Njihova antioksidativna svojstva *in vitro* vrlo su često predmetom znantsvenih istraživanja, *in vivo* istraživanja su zbog kompleksnosti rjeđa, ali također vrlo aktualna. Informacije radi, treba spomenuti da je i zeleni čaj dobar izvor antioksidansa.

Tanini/Proantocijanidini

Tanini/Proantocijanidini su grupa spojeva srodnih katehinima, no složenijih od njih, nastaju vezanjem većeg broja molekula katehina u polilance. Važno je naglasiti da imaju svojstva tanina, naime, u usnoj šupljini reagiraju s bjelančevinama sline i talože se, što uzrokuje izrazitu astrigenciju, ali i kompleksnost vina. U mnoštvu polifenola crnih vina, proantocijanidini su najzastupljenija grupa, na njih otpada oko 50% ukupnih polifenolnih spojeva. U bijelim vinima dolaze u vrlo malim količinama. I proantocijanidini su potencijalni antioksidansi, ali zbog složene strukture velikih polimeriziranih lanaca absorpcija u tijelo je vrlo teška, onemogućavajući tako moguće pozitivne utjecaje.

Tanini se obično dijele na kondenzirane ili hidrolizirajuće tanine. Kondenzirani tanini su oligomeri ili polimeri flavanola i sintetiziraju se u kožice i u sjemenkama bobice, dok hidrolizirajući tanini potječu uglavnom iz drveta, i to su galna kiselina ili esteri elaginske kiseline i glukoze (Cheynier i dr., 2006.).

Tijekom dozrijevanja vina tanini reagiraju s antocijanima stvarajući puno stabilnije pigmente, koji su vjerojatno i odgovorni za stabilnost boje crvenih vina (Cheynier i dr., 2006.).

Flavonoli

Flavonoli su podgrupa flavonoida, također smješteni u kožici bobice, a njihova količina vrlo je malena, uz minorni utjecaj i na senzorna svojstva. Međutim, kao spojevi koji direktno absorbiraju UV zrake tijekom dozrijevanja grožđa, flavonoli predstavljaju određene markere za definiranje kakvoće u odnosu na izloženost suncu. Flavonoli su žuti pigmenti, ali zbog svojstva kopigmetacije mogu utjecati na povećanje intenziteta boje, imaju gorki okus, vrlo su niskog redox potencijala i mogu sudjelovati u reakcijama polimerizacije fenola. Pripisuju im se i neki terapeutski učinci.

Vrlo se lako ekstrahiraju u vino, ali, kako nisu lako topivi u vodi, za njihovu ekstrakciju potrebna je nazočnost alkohola.

Stilbeni

Stilbeni su specifični polifenolni spojevi, poznati kao antistresni metaboliti, no još poznatiji zbog najpoznatijeg među njima, **resveratrola**. Te spojeve biljka sintetizira u posebnim enzimatskim procesima, kao prirodne čimbenike čuvanja zdravlja biljke, prvenstveno kod napada gljivom *Botrytis cinerea*, uzročnikom sive plijesni (truleži) grožđa, ali i drugih patogena. No, kod uznapredovale infekcije njihova se sinteza značajno smanjuje i učinak gubi. S druge strane, vina proizvedena od grožđa napadnutog plemenitom plijesni (noble rot) sadrže veće količine resveratrola od drugih vina, kao i vina sjevera u odnosu na vina toplijih klimata. Resveratrol je unatrag desetak godina izazvao pravi znanstveno istraživački „bum“, nakon što je dokazano njegovo, *in vitro* i *in vivo* antikancerogeno djelovanje (Carbo i dr., 1999.).

Danas je već ljestvica njegovih terapijskih važnosti poprilično dugačka; snižavanje razine kolesterola, smanjuje rizik od nastajanja ateroskleroze, štiti od srčanog i moždanog udara, smanjuje rizik od malignih bolesti, pomaže u suzbijanju rasta tumora, pomaže u detoksikaciji kancerogenih tvari, usporava napredovanje Alzheimerove bolesti itd.

Brojni spomenuti spojevi iz velike grupe polifenola: stilbeni, katehini, antocijani i flavonoli pokazali su *in vitro*, ali i *in vivo*, u stotinama znanstvenih radova, pozitivne učinke na ljudsko zdravlje. Uz široko poznata antioksidativna svojstva *in vitro*, temelji terapijskih učinaka počivaju na specifičnim reakcijama koje se odvijaju u različitim procesima narušenih biokemizama u tijelu. To je ujedno i vrlo široko i znanstveno aktualno područje danas, u cijelom svijetu.

Zaključak

Vino sadrži puno veći broj kemijskih grupa spojeva nego što je ovdje spomenuto. Unutar svake grupe može biti mali broj, ali i na desetke različitih spojeva. Svrha ovog članka je dati pregled onih spojeva koji imaju važna i poznata svojstva za kakvoću vina, s naglaskom na aromu i pozitivne učinke na zdravlje.

Potencijalni učinci vina na ljudsko zdravlje sve do prije petnaestak godina prezentirani su uglavnom bez egzaktnih argumenata, često na emocionalnoj i osobnoj razini, čak i u svijetu medicinske znanosti (van de Wiel i dr., 2001.). No, nakon kvalitativnog dokazivanja pojedinih specifičnih flavonoidnih spojeva u vinu, od devedesetih godina prošlog stoljeća, istraživanja o pozitivnim učincima polifenola su uistinu nebrojena. Kako je znanost uvijek kritički raspoložena, brojni izvrsni rezultati dobiveni zadnjih godina u istraživanjima *in vivo* ili na životinjama, traže puno više podataka *in vitro*, osobito objašnjenja absorpcije, biodostupnosti i bioaktivnosti većine ispitivanih spojeva. No, nipošto se ne treba poricati potencijal tih spojeva, niti zatvarati oči ispred „blagoslova“ grožđa (van de Wiel i dr., 2001.).

U ovom pregledu nisu prezentirani utjecaji tehnologije, prvenstveno primjene „drveta“ u proizvodnji vina, na aromu vina. Sve bolje i detaljnije poznavanje kemije vina trebalo bi voditi i većem poštivanju kompleksnosti vina, spoznavanjem kroz znanost i primjenom u različitim tehnologijama proizvodnje, sve s ciljem boljeg i prepoznatljivijeg proizvoda.

Literatura

- Blanchard, L., Darriet, P., Dubourdiou, D.; (2004.) Reactivity of 3-mercapto-hexanol in red wine; Impact of oxygen, phenolic fractions and sulfur dioxide. *American Journal of Enology nad Viticulture*, 55, 115-120
- Carbo, N., Costelli, P., Baccino, F.M., Lopez-Soriano, F.J., Angiles, J.M.; (1999.) Resveratrol, a natural product present in wine, decrease tumour growth in a rat tumour model. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 254, 739-743
- Cheyrier, V., Duenas-Paton, M., Salas, E., Maury, C., Souquet, J.M., Sarni-Manchado, P., Fulcrand H.; (2006.) Structure and properties of wine pigments and tannins. *American Journal of Enology nad Viticulture*, 57, 298-305
- Jackson, R. S.; (2002.) Wine tasting. A professional handbook. Academic Press. London, ISBN 0-12-379076-X

Kennedy, J. A., Saucier, C., Glories, Y.; (2006.) Grape and wine phenolics: history and perspective. American Journal of Enology and Viticulture, 57, 239-248

Margalit, Yair, (1997.) Concept in wine chemistry., The wine Appreciation Guild Ltd. San Francisco, ISBN 0-932664-91-1

Otteneder, H., Holbach, B., Marx, R., Zimmer, M.; (2001.) Identification of the grape variety in red wine by means of the anthocyanin composition. 26th World congress of OIV, Adelaide, Congress Proceedings, 181-191

Van de Wiel, A., P.H.M. van Golde, H.Ch. Hart; (2001.) Blessing of the grape. European Journal of Internal Medicine, 12, 484-489

professional paper

BASE OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF WINE

Summary

Wine is very complex fluid, known and often described as one of the oldest natural products. With the alcohol, which is dominant compound, wine contains hundreds of substances, with different chemical composition and properties. Each group of components is responsible for wine quality, more or less, but phenolic composition became most interesting field of research, because of it's positive effects on public health. Grape is very important source of these compounds, in some cases the most important, but the wine making technology and the storage conditions also play big role in quality parameters; chemical composition and sensory properties. During wine aging, some substances disappear, some new arise, many of which are poorly described in the literature.

Key words: wine, chemical composition, quality



Utemeljeno 1897.

*Soim svojim partnerima
i suradnicima
želimo sretan Božić
i uspješnu 2009. godinu!*