STABILIZAREA VINURILOR ROŞII CU UTILIZAREA DERIVAȚILOR ACIDULUI TARTRIC

Maria CUCIUC, Facultatea de Chimie şi Tehnologie Chimică

In this project we have studied the process of oxidation of (+)-catechine on model systems and phenolic compounds of dry red wine "Merlot", using Fenton's reagent, with and without inhibitors. The inhibitors of this process used in the study were: quercetin, dihydroxyfumaric acid, sodium dihydroxyfumarate, (+)dimethyl L-tartrare(EDMT), sulfur dioxide. The determinations of (+)-catechine and phenolic compounds concentrations was made with Folin-Ciocâlteu reagent following the described method. We have built up the kinetic diagrams of the (+)-catechine and phenolic compounds consumptions depending on initial concentration of (+)-catechine, Fe^{2+}, H_2O_2, inhibitors. We have studied the dependence of consumption rate of (+)-catechine and phenolic compounds upon initial concentration of substances listed above and built up a comparative diagram of (+)-catechine and phenolic compounds consumptions, at certain level of inhibitors. Then I put them in the succession of their activity as antioxidant: $DFH_4<EDMT<Cv<SO_2$.

În prezent, tendințele de dezvoltare a societății impun la nivel înalt respectarea normelor şi cerințelor de calitate a produselor întrebuințate în alimentație.

Este cunoscut că un rol decisiv în imprimarea calității vinurilor roşii au proprietățile cromatice şi antioxidante de care sunt responsabili compuşii polifenolici [1]. Micşorarea concentrației lor în urma proceselor de oxidare din vin prezintă interes ştiințific şi practic,

scopul constând în studiul proprietăților antioxidanților, pentru a putea eventual propune utilizarea anumitor inhibitori care ar stopa sau diminua procesul oxidativ.

Punem în discuție rezultatele cercetării pentru inhibiția procesului de oxidare catalitică a compuşilor fenolici cu utilizarea de antioxidanți. A fost studiat procesul de oxidare a polifenolilor în sisteme model şi real, prin metoda spectofotometrică cu utilizarea reactivului Folin-Ciocâlteu. S-au studiat legitățile cinetice de consum a (+)-catehinei în sistem model şi a concentrației polifenolilor totali în sistem real, în funcție de diferiți parametri fizico-chimici: [(+)-ct], concentrația catalizatorului (Fe^{2+}), şi a substratului oxidativ în sistem model, constatându-se că şi cu creşterea concentrației inițiale a reactanților viteza de consum a (+)-catehinei în sistem model şi a compuşilor fenolici (sistem real) creşte.

S-a determinat viteza inițială de oxidare a polifenolilor în scopul stabilizării proceselor de oxidare catalitică în sistemul model şi cel real, utilizându-se următorii inhibitori naturali în intervalul de concentrații ($1\cdot10^{-4}$-$7\cdot10^{-4}$)M: cvercitina, acid dixidroxifumaric, anhidrida sulfuroasă şi (+)dimethyl L-tartrare(EDMT), respectiv s-a constatat că odată cu creşterea concentrației inhibitorului introdus în sisteme, viteza de consum a (+)-catehinei şi a compuşilor fenolici scade, ceea ce reprezintă diminuarea procesului oxidativ, prin interacțiunea inhibitorului cu particulele oxidative din sistemul analizat.

Formarea radicalilor liberi are loc în urma oxidarii (+)-catehinei cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de fier (II). La interacțiunea peroxidului de hidrogen cu fier (II) conform reacției:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \leftrightarrows (FeH_2O_2)^{2+} \quad (1)$$

se formează complexul care se descompune la pH-uri joase, preponderent în produse de transfer monoelectronic cu formarea radicalilor $OH^{\bullet}$:

$$(FeH_20_2)^{2+} \xrightarrow{k_{16}} FeOH^{2+} + OH^{\bullet} \quad (2)$$

Astfel mecanismul de oxidare a (+)-Ct (H_5Ct) cu reactivul Fenton poate fi redat în felul următor:

$$[Fe(H_2O_2)]^{2+} + H_5Ct \rightarrow [H_4CtFe(H_2O_2)]^{+} + H^{+} \quad (3)$$

$$[H_4CtFe(H_2O_2)]^{+} \rightarrow FeOH^{2+} + P + H_2O_2 \quad (4)$$

$$[H_4CtFe(H_2O_2)]^{+} \xrightarrow{H^{+}} [FeH_4Ct]^{2+} + OH^{\bullet} + H_2O \; [2] \quad (5)$$

Radicalii formați pot participa în continuare în reacțiile de oxidare a substratului:

$$OH^{\bullet} + H_5Ct \rightarrow R_1^{\bullet} \quad (6)$$

$$R_1^{\bullet} \rightarrow R_2^{\bullet} + H_2O \quad (7)$$

$$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (8)$$

$$R_2^{\bullet} + Fe^{3+} \xrightarrow{H^+} Fe^{2+} + \text{chinonă [3]} \quad (9)$$

Conform rezultatelor obţinute (Fig.1), inhibitorii utilizaţi în stabilizarea procesului de oxidare în intervalul ($1 \cdot 10^{-4}$-$7 \cdot 10^{-4}$ M) pot fi aranjaţi în ordinea creşterii activităţii antioxidante: DFH_4<EDMT<cvercitina<anhidrida sulfuroasă.

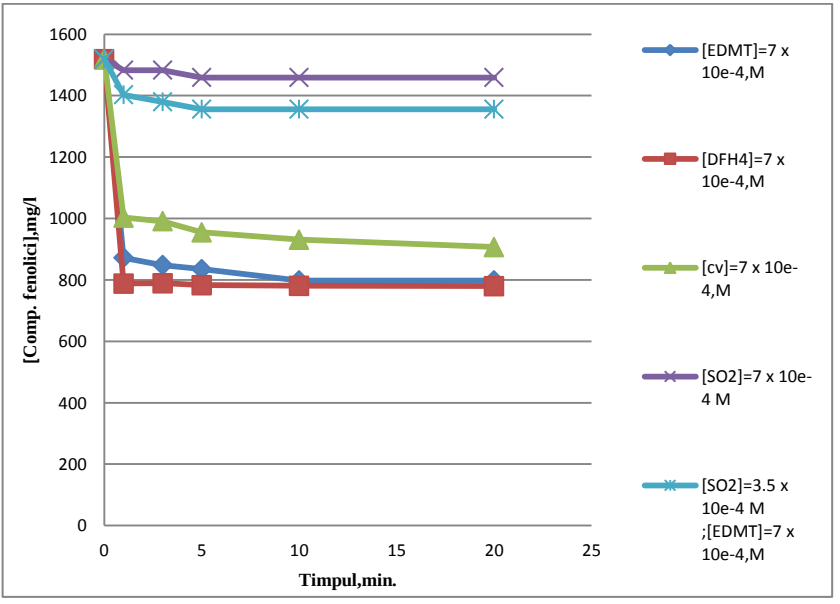


Fig.1. Curba cinetică de consum a compuşilor fenolici
în funcţie de inhibitori în sistemele
CF-H_2O_2-Fe^{2+}-inhibitori;
$[Fe^{2+}]_0$=1·$10^{-4,}$M;$[H_2O_2]$= 1·10^{-}4,M; t=20˚C

Din Fig.1 se observă că cel mai puternic inhibitor s-a dovedit a fi anhidrida sulfuroasă, dar în scopul diminuării toxicităţii anhidridei sulfuroase, pentru inhibiţia procesului de oxidare a polifenolilor pot fi utilizate concentraţiile de SO_2 de 0,05 g/l în prezenţa EDMT cu concentraţia $7 \cdot 10^{-4}$ M, ceea ce reprezintă ¼ din concentraţia SO_2 utilizat în oenologie (Fig.2 şi 3).

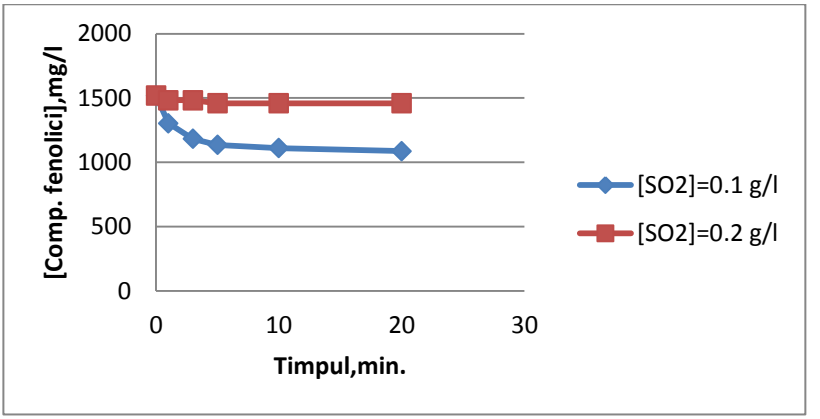


Fig.2. Curbele cinetice de consum al compuşilor fenolici în funcție de concentrația anhidridei sulfuroase în sistemul vin-H_2O_2-Fe^{2+}-SO_2; $[Fe^{2+}]_0$=1·10$^{-4,}$M; $[H_2O_2]$= 1·10^{-}4,M; t=20˚C

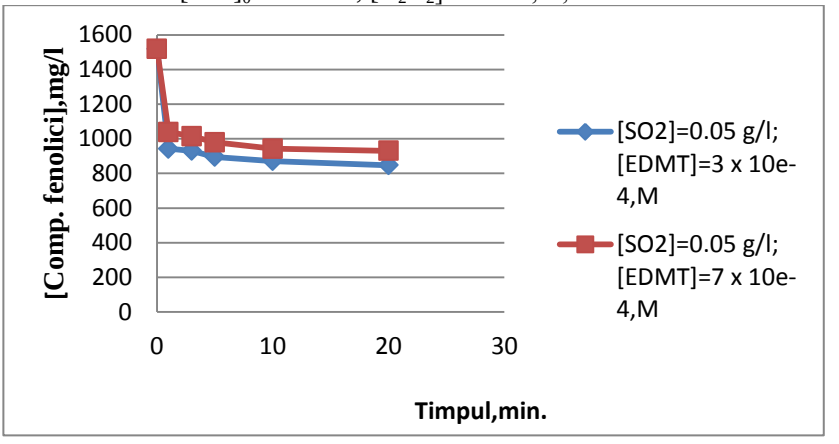


Fig.3. Curbele cinetice de consum al compuşilor fenolici în funcție de concentrația anhidridei sulfuroase şi EDMT în sistemul vin-H_2O_2-Fe^{2+}-SO_2-EDMT;$[Fe^{2+}]_0$=1·10$^{-4,}$M; $[H_2O_2]$= 1·10^{-}4,M; t=20˚C.

Referințe:

1. LORENZO, C., PARDO, F., ZALACAIN, A., ALONSO, G., SALINAS, M.R. Effect of red grapes co-winemaking in polyphenols and color of wines. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005, p.59-63.

2. GONȚA, M., DUCA, Gh. Cinetica proceselor de oxido-reducere a polifenolilor naturali. În: *Revista de chimie*. Bucureşti, 1996, vol.47, p.620-630.
3. VALADE, M., TRIBAUT-SOHIER, I., BUNNER, D., LAURENT, M., MONCOMBLE, D. Les apports de l'oxygène en vinification et leur impact sur les vins. In: Revue Française d'Oenologie. 2007, p.17-28.

Recomandat
Maria GONȚA, dr. hab., prof. univ.