

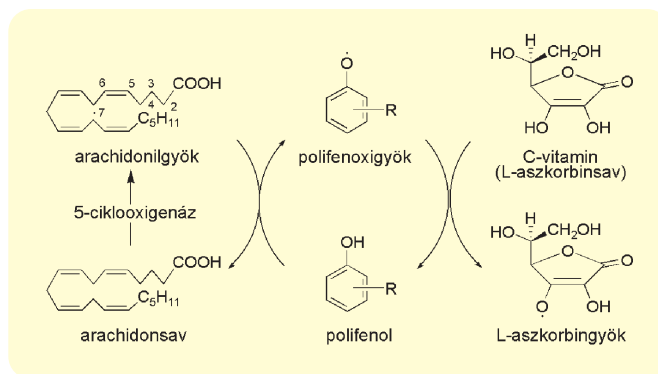


fogyasztott vörösbor adhat magyarázatot a francia paradoxonnak elnevezett jelenségre. A felmérések szerint azoknak, akik naponta másfél-három deciliter vörös bort fogyasztanak, 50%-kal kisebb esélyük van arra, hogy szív- és érrendszeri betegségben haljanak meg, s átlagosan tíz-tizenkét évvel hosszabb ideig élnek, mint azok, akik egyáltalán nem isznak vörös bort.

E kedvező hatás magyarázata az, hogy a vörösborban 1800–3000 mg/liter koncentrációban jelen lévő polifenolok – az egyéb antioxidánsok (például C- és E-vitamin) mellett – gyökfogó hatásúak és gátolják a vérben lévő LDL (kis sűrűségű lipoprotein, mely szerepet játszik a szívinfarktus kialakulásában) megkötődését. A polifenolok jótékony hatása továbbá az is, hogy emelik a HDL-koleszterinszintet (ez a nagy sűrűségű lipoprotein szállítja a periféria felől a koleszterint a májba, ahol e vegyületnek a lebontása is megtörténik és ezért ezt „jó” koleszterinnek is szokás nevezni), és véralvadásgátló tulajdonságuk is van, valamint fokozzák az endotélium értágító hatású anyagainak a termelését. A polifenolok közül a rezveratrol (*transz*-3,4',5-trihidroxi-szilbén) és a piceid (rezveratrol-3-β-D-glükózid) mellett elsősorban a kvercetinnek, miricetinnek, rutinnak, katechinnek, epikatechinnek, gallo/epigallokatechin-gallátnak, antocianidinek glükozidjainak, a tanninoknak (B₂-B₈-dimer és C₂-trimer) köszönhető ez a kedvező hatás.

E vegyületek antioxidáns tulajdonsága abban áll, hogy a reaktív oxigén-intermediereket (ROI: O₂⁻, OH[·], HOO[·]) *in vivo* körülmények között is hatékonyan közömbösítik (9. ábra).

Mivel ezek a szabad gyökök például a sejtmembránok felépítésében részt vevő többszörösen telítetlen zsírsavakat oxidatív károsítják, közömbösítésük a sejtmembrán épségének megőrzése szempontjából rendkívül fontos. A zsírsavak oxidációja autokatalitikus folyamat (9. ábra). Első lépésben a többszörösen telítetlen zsírsavakból (pl. arachidonsav) az ROI-k hatására a kettős kötések közötti hidrogén lehasadásával a megfelelő „allilgyök” (pl. C-7 arachidonilgyök) keletkezik, melynek regenerálódását a polifenolok és a C-vitamin elősegítik. Ezt a kaszdád típusú átalakulást a 1. táblázatban megadott redoxipotenciál-különbségek te-



9. ábra. Polifenolok átalakulása

szik lehetővé. A táblázat adataiból az is egyértelműen megállapítható, hogy a flavonoidok nemcsak a sejtmembrán hatékony védelmezői, hanem a sejtek egészséges működéséhez nélkülözhetetlen E-vitaminé is.

Az utóbbi évek orvos-biológiai kutatásai arra is fényt derítettek,

1. táblázat. Biológiailag fontos folyamatok standard-redoxipotenciálja

Folyamat	E ⁰ (mV)
HO [·] , H [·] /H ₂ O	2310
RO [·] , H [·] /ROH	1600
ROO [·] , H [·] /ROOH	1000
α-tokoferiloxi [·] , H [·] /α-tokoferol	500
kvercetin [·] , H [·] /kvercetin	300
aszkorbingyök [·] , H [·] /aszkorbinsav	282

hogyan a szív- és érrendszeri megbetegedések mellett számos más kórkép (pl. Alzheimer-betegség, Parkinson-kór, II. típusú cukorbetegség, vastagbél daganatos elváltozásai stb.) kialakulásában az ROI-k által kiváltott „ún. oxidatív robbanásnak” kulcsszerepe van. Ezért egyre erősödik az a nézet, hogy e súlyos

betegségek megelőzésében polifenoldús növényi eredetű táplálékainknak meghatározó szerepük van. Minthogy a legolcsóbb gyógyítás a megelőzés, a lakosság polifenoldús táplálkozása nemzetgazdasági érdek!

Kállay Miklós–Kerényi Zoltán

■ Budapesti Corvinus Egyetem
Borászati Tanszék

■ Corvinus Egyetem Szőlészeti és Borászati Intézet
Kecskeméti Kutató Állomás

Borok kis koncentrációjú szerves savai

A borok kémiai összetevői az azonosítási módszerek fejlődése következtében igen sok egyedi vegyületet foglalnak magukban. Különösen a kémiailag azonosított illékony vegyületek száma növekedett meg az utóbbi tíz évben, és miután az érzékszervekre még ható, nagyon kis koncentrációban lévő anyagokról van szó, érthető az ezekre irányuló megkülönböztetett figyelem. Ugyanakkor a fő alkotórészek közül, legyenek akár nem illó, akár illékony vegyületek, csak igen keveset vizsgálnak rutinszerűen. Minden bor alapvető, meghatározó szerepet betöltő kémiai anyaga egy szerves savakból álló halmaz, melynek illó és illékony tagjai is van-

nak. A következőkben azokat a szerves savakat vizsgáljuk és elemezzük szerepüket a borok végső karakterében, melyek akár a szőlő alapanyagból, akár az erjedés és érlelés szakaszában kerülnek a végtermékbe, a borba.

A borok szerves savai megjelenési formájuk szerint illékonyak és nem illók. Minden olyan sav, mely egy vagy több karboxilcsoportot tartalmaz, függetlenül az alapvázától, szerves savnak tekintendő. A borokban előforduló szerves savak csoportosítása több szempont szerint történhet, például illó – nem illó,



aromás gyűrűs – egyes szénláncú, heteroatomos – csak C-, H-, O-atomokat tartalmazó, szőlőnövényből származó – erjedés és érlelés során keletkező. Az alábbiakban kizárólag ez utóbbi csoportosítás néhány tagjával foglalkozunk, kiemelve azok technológiai és érzékszervi szerepét.

A szőlőben előforduló szerves savak

A szerves savak széles koncentrációtartományban találhatók meg a szőlőnövény fejlődése során, az éréssel bezárólag, g/l-es koncentrációtól a µg/l-ig, és legtöbbjük egy vagy több királis centrummal rendelkezik [1]. Néhány jelentősebb savat mutat be a Fischer-konvenció szerint az 1. ábra.

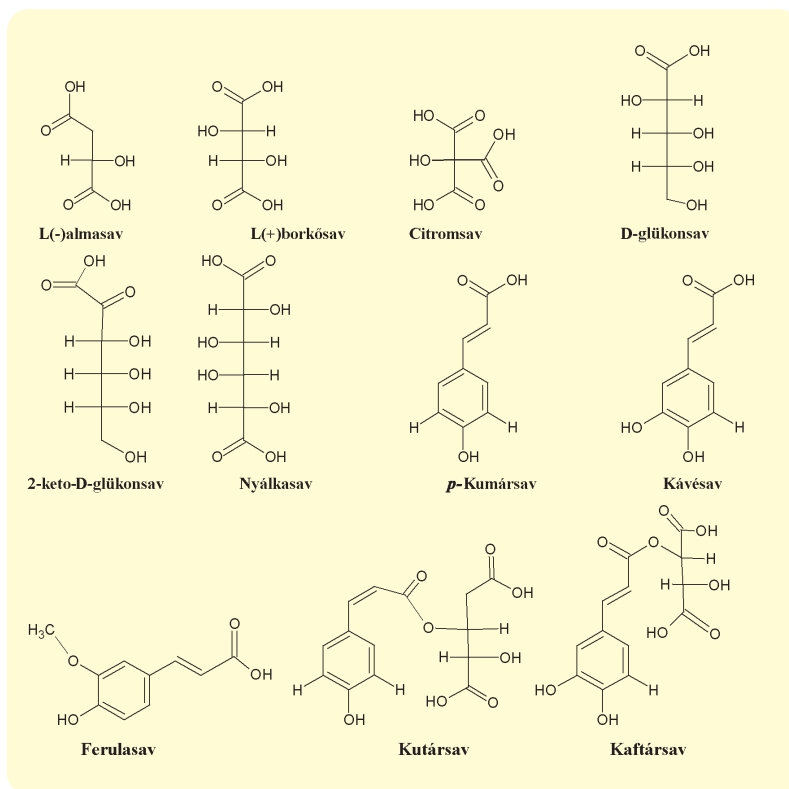
A szőlők és borok kémiajának részletezése során, de leginkább az összetétel kémiai analízisekor, általában a nagyobb koncentrációjú szerves savak kerülnek a fókuszba. Ezeknek a szerves savaknak (almasav, borkósav, citromsav, tejsav, ecetsav) a meghatározási módszerei egyszerűek, legtöbbjük klasszikus kémiai analízissel, illetve az utóbbi évtizedekben enzimatis analízissel kvantitatív módon meghatározható [2,3].

A borászati kémia jó ideje foglalkozik a szőlőben, borban megtalálható polifenolokkal, melyek a technológia szempontjából kulcsfontosságúak. Oxidációra való hajlamuk miatt különböző kiválások, színmélyülés okozói lehetnek, mindamellett, különösen vörösboroknál, feltétlenül szükségesek a borjelleg kialakításához. A polifenolok felosztása többféle megközelítés alapján történhet, a kémiai szempontú a 2. ábra szerinti [4].

A nem tannin polifenol-vegyületcsoport tagjaként ismert, nem flavonoid (egyszerű) fenolok közül fontos vegyületek a fenolkarbonsavak. Az egyszerű fenolok (fenolkarbonsavak) legjellegzetesebb tagjai a kávésav, a *p*-kumársav, a ferulasav. Ezek könnyen kapcsolódnak a szőlőkben és borokban nagy koncentrációban található borkósavval kaftársavat, *p*-kutársavat és fertársavat képezve, melyek jelentős szerepet játszanak az oxidációs folyamatokban [5].

Noha a kémiai nomenklatura szerint a sikimisav nem tartozik a polifenolok csoportjába, meghatározó szerepe van azok bioszintézisében. A magasabb rendű növényekben, így a szőlőben is, a szénhidrátokból kiindulva a sikimisav-úton lehet eljutni például a benzoészav- és fahéjsavszármazékig [6]. Újabban fajtaazonosításra próbálják a borban is megjelenő sikimisav-mennyiségeket alkalmazni, de ezt sok bizonytalansági tényező nehezíti [7]. Olasz kutatók szerint a sikimisav a kvercetinrel együtt erősíti a fehér borok pozitív élettani hatását [8].

Az erjedés során keletkező szerves savak közül sokáig nem



1. ábra. A szőlőben előforduló fontosabb szerves savak a Fischer-konvenció szerint

tartották fontosnak a borostyánkősavat. Ez a komponens talán nem is sorolható a kis koncentrációjú savakhoz, hiszen mennyisége esetenként meghaladja a 2,0 g/l koncentrációt is. A 2000-es évek elején Ausztráliában tapasztaltak jelentős összes savtartalom-emelkedést vörösboroknál, holott az általános tendencia az erjedés végére lecsökkenő savkoncentráció. Az élesztőn kívül más mikroorganizmusok is képesek különféle savakat termelni (ecetsav, tejsav, esetenként almasav), de igen kis koncentrációban, ami nem magyarázza meg az összes sav nagymértékű növekedését [9]. A borostyánkősav nem illékony, dikarboxil szerves sav, ami az erjedés során képződik, cukrokból és aminosavakból származtatható,

közvetlenül a Krebs-ciklus reakcióiból, mint intermedier termék [10]. A szőlőbogyókban a borostyánkősav koncentrációja kisebb, mint 100 mg/l, az alkoholos erjedés végén ez már tízszeres érték [11]. A borostyánkősav íze az irodalom szerint savas-sós-keserű.

2. ábra. Polifenolok csoportosítása Peri és Pompei szerint [4]





nyés keverékre hasonlít, viszont korábbi francia munkák úgy említik, mint a borszerű jelleg hordozóját [12].

Kísérleti munka

Az elmúlt években számos vizsgálatot folytattunk új borászati technológiák alkalmazásakor lejátszódó oxidációs-redukációs folyamatokkal, valamint az élesztőtörzsek borösszetételre gyakorolt hatásával kapcsolatosan. Ezek közül most a hiperredukációs technika, valamint néhány élesztőtörzs hatását mutatjuk be, elsősorban a Balaton környékéről származó szőlőknél és boroknál. A Balaton környékéről származó borok esetében sok évjáratban jelent gondot az úgynevezett „pinkesedés”, ami a fehér borok színének rózsaszínű árnyalatúvá válását jelenti. A legújabb kutatások szerint [13] a kávésav oxidatív dekarboxileződése során keletkezett dihidroxi-benzaldehid és a (+)-katechin reakciója eredményezi a pink színű vegyületet, ami nem minden fehér bort kedvelő fogyasztó számára megfelelő. Az élesztők szerepét különböző szőlőfajtákon és évjáratokban vizsgáltuk, elsősorban a borostyánkősav- és sikimisav-termelést illetően.

Hiperredukációs szőlőfeldolgozás

Inert gáz – nitrogén, argon, szén-dioxid – alkalmazásával a préselési szakaszban megakadályozzuk az O₂ hatékonyságát az enzimekreakciókban, megőrizve azokat a hatásos polifenolvegyületeket, amelyek egyébként ebben a kritikus – prefermentatív – szakaszban eloxidálódnak. Egy speciális eljárásban a pneumatikus prést olyan rendszerre alakítják, melyben a levegő helyett N₂-gáz kerülhet a cefréhez a préselés teljes folyamatában. *A folyamat ellenőrzésére kiválóan alkalmas a fahéjsavszármazékok mérése, melyek a fehérborokra jellemzőek*, ha nem oxidálódnak el a prefermentatív szakaszban. A *p*-kumársav, kávésav és ferulasav koncentrációja attól függ, hogy a bogyóhúsban található, illetve a szilárd részekből extrahált mennyiségük az O₂, illetve a polifenol-oxidáz enzim hatására ne oxidálódjon még az erjedés előtt. Az előbbi vegyületek „szívesen” reagálnak a borkóssal, kaftársavat, *p*-kutársavat és fertársavat képezve. A polifenol-oxidáz enzim különösen „szereti” ezeket a vegyületeket, mennyiségük változatlansága tehát utal az oxidációs folyamatokra, különösen a kaftársavnál. A *p*-kutársav, mely inkább a héjban jellemző, így az extrakció milyenségére utal, a préselés során bekövetkező oxidá-

1. táblázat. Badacsonyi fehér borok egyszerűfenol-összetétele

Minta (mg/l)	Budai Zöld 2005	Kéknyelű 2003	Olaszrizling késői szüretelésű	Olaszrizling (normál)	Badacsonyi Szürkebarát késői szüretelésű	Badacsonyi Szürkebarát	Vulcanus	Rózsakő késői szüretelésű
GRP	0,4	0,3	0,5	0,1	∅	∅	∅	∅
transz-kutársav	0,3	0,2	∅	0,1	∅	∅	∅	∅
transz-fertársav	1,2	0,2	∅	0,2	3,0	∅	∅	∅
transz-kávésav	0,1	0,1	∅	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5
cisz-kaftársav	4,4	0,1	∅	0,8	0,2	∅	∅	∅
transz-kaftársav	32,0	29,9	26,6	25,5	4,8	44,7	14,5	29,2
cisz-kutársav	0,1	0,1	∅	0,1	∅	∅	∅	∅
transz- <i>p</i> -kumársav	1,1	0,9	1,8	0,8	0,7	0,7	0,9	0,3
transz-ferulasav	0,3	0,5	1,1	0,9	1,4	0,8	1,2	0,1
sikimisav	58,0	75,0	45,0	25,0	60,0	72,0	80,0	73,0

GRP: glutationnal kondenzálódott kaffeoil-tartarát

∅: nem kimutatható

2. táblázat. Egyszerű fenolok koncentrációjának alakulása hiperredukációs technológiában, „pinkesedés” vizsgálata

mg/l	1	1/P	2	2/P	4	4/P	5	5/P
GRP	27,1	11,1	12,7	12,6	16,4	16,5	12,5	12,7
transz-kutársav	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅
transz-fertársav	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,4	1,2	1,5
transz-kávésav	∅	∅	∅	∅	0,8	1,3	∅	∅
cisz-kaftársav	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅
transz-kaftársav	∅	7,9	20,9	20,3	29,9	28,5	13,9	14,8
cisz-kutársav	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅
transz- <i>p</i> -kumársav	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅
transz-ferulasav	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅

GRP: glutationnal kondenzálódott kaffeoil-tartarát;

∅: nem kimutatható

1 furmint 2006	1/P furmint 2006, „pinkes”	2 hárslevelű	2/P hárslevelű, „pinkes”
4 késői szüretelésű hárslevelű	4/P késői szüretelésű hárslevelű, „pinkes”	5 sárga muskotály	5/P sárga muskotály, „pinkes”



mg/l	Kontroll	Minta
GRP	3,1	0,2
transz-kutársav	0,2	0,4
transz-fertársav	1,2	1,5
transz-kávésav	0,3	0,5
cisz-kaftársav	∅	∅
transz-kaftársav	0,5	0,8
cisz-kutársav	∅	∅
transz-p-kumársav	0,2	0,2
transz-ferulasav	1,2	1,2
sikimisav	19,7	24,3

GRP: glutationnal kondenzálódott kaffeoil-tartarát ∅: nem kimutatható

3. táblázat. Egyszerű fenolok koncentrációjának alakulása hiperredukciós technológiában, fajta: Müller Thurgau 2006

Minta	Sikimisav mg/l	Borostyánkősav g/l	Fumársav mg/l
1. Juhfark 2010 A élesztő	33,5	0,90	12,6
2. Juhfark 2010 B élesztő	32,6	1,01	7,5
3. Juhfark 2010 C élesztő	32,5	0,90	21,1
4. Juhfark 2010 D élesztő	32,3	3,30	9,9
5. Juhfark 2010 E élesztő	32,4	1,30	10,9

4. táblázat. Különböző élesztők összehasonlítása

Minta	Sikimisav mg/l	Borostyánkősav g/l	Fumársav mg/l
1. Pinot Grigio 2010. 09.11.	31,9	0,3	5,2
2. Pinot Grigio 2010. 09. 14.	27,5	0,2	3,1
3. Pinot Grigio 2010. 09. 20.	20,3	0,3	4,7
4. Pinot Grigio 2010. 09. 25.	15,1	0,3	6,1
5. Pinot Grigio 2010. 09. 26.	17,4	0,2	9,8

5. táblázat. A szüreti időpont hatása (azonos feldolgozás, azonos élesztő)

ciós folyamatok nyomon követésére alkalmas. Az enzimes oxidációs jelenségek változásokat okozhatnak a katechin- és leucoantocianin-koncentrációban is. A fahéjsavak oxidációja növeli ez utóbbiak mennyiségét. A vázolt eljárások során kapott fenolkarbonsav-értékeket az 1., 2. és 3. táblázat mutatja.

Élesztők savtermelése

A modern borászatban a fajlesztők alkalmazása mindennapos gyakorlat, sok esetben nélkülözhetetlenek. Ugyanakkor az alapvető erjesztési tulajdonságok ismerete mellett egyre fontosabb a kisebb koncentrációjú, de nem illékony komponensek keletkezési lehetőségeinek megismerése is. Ezek között kiemelkedik a borostyánkősav, amelyik a váratlan savemelkedéseket okozhatja, nem mindig harmonizálja a bor egyéb alkotóival. A bo-

rostyánkősav keletkezését természetesen önmagában az élesztő nem alapozza meg, fajtától és erjesztési körülményektől is függhet. Ezt igazolják az elvégzett vizsgálatok is (4. és 5. táblázat).

Megállapításainkat összefoglalva: a borok összetételét tekintve számos vegyületcsoport a technológia, illetve az érzékszervi – vagy újabban az élettani – hatás szempontjából kerül csoportosításra.

A fenolkarbonsavak koncentrációjának alakulása a fehérborok esetében szoros összefüggésben van a fajtával és a feldolgozás technológiájával. A karboxilcsoportot tartalmazó, ún. egyszerű fenolok vagy fenolkarbonsavak jelentős szerepet játszanak – elsősorban a fehér borokban – a szín kialakulásában, illetve a technológia függvényében (lásd hiperredukció) a teltebb ízérzet megjelenésében, és nem utolsósorban az antioxidáns-kapacitás kialakulásában.

A hiperredukciós technológia lehetővé teszi a kedvezőtlen színmélyülés elkerülését, a redukzív, könnyedebb borstílus kialakulását. Késői szüretelésű tétéleknél ez a különbség nem mutatható ki egyértelműen.

A pinkesedés folyamatában a fenolkarbonsavak nem játszanak szerepet.

A borostyánkősav és a fumársav mennyisége szoros összefüggésben áll az alkalmazott élesztővel, míg a sikimisav gyakorlatilag nem változik az élesztőtörzs hatására.

A sikimisav koncentrációja a szüreti időpont előrehaladtával csökken, míg a fumársavé növekszik. A borostyánkősav mennyisége gyakorlatilag nem változik.

Abszolút értékítélet nem alakítható ki, hiszen mind a fajta, mind a feldolgozás módja és az erjesztés kivitelezése befolyással van az ismertetett vegyületek koncentrációjára.

A redukzív körülmények kedveznek a fenolkarbonsavak borban való megmaradásának, míg a különböző szüreti időpontok, illetve a különböző starterkulturák metabolitjai között jóllehet van különbség, matematikai összefüggés mégsem állapítható meg.



IRODALOM

- [1] Ribereau-Gayon, B. Glories, Y. et al., Handbook of Enology Volume 2: The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments John Wiley & Sons, 2006.
- [2] Boehringer Mannheim GmbH, Methods of enzymatic bioanalysis and food analysis using test-combinations. Biochemicals, D-68298 Mannheim, Germany, 1995.
- [3] Lima, J. L. F. C., Rangel, A. O. S. S., Enzymatic determination of L(-)malic and L(+)-lactic acids in wine by flow injection analysis. Am. J. Enol. Vitic. (1992) 43, 58–62.
- [4] Peri, C. Pompei, C., An assay of different polyphenol fractions in wines Am. J. Enol. Vitic. (1971) 22, 55–58.
- [5] Janky, E., Kállay, M., Szőlőtermesztési és Borászati Praktikum, XVI. 22–23. Szaktudás Kiadóház Rt., 2011.
- [6] Osipov, V. I., Shikimate pathway in coniferous. Group polyphenols Bulletin de Liaison Hiver (1984–85) 23, 167.
- [7] Fischerleitner, E. et al., Shikimic acid contents as a parameter for the verification of varietal authenticity with wines (in German), Mitteilungen Klosterneuburg, Autriche (2004) 7/8, 234–238.
- [8] Bertelli, A., Meglio il vino bianco dell' anice stellato. Corriere vinicolo (2006) 79, 14.
- [9] Fugelsang, K. C., Wine microbiology. New York: Chapman & Hall, 1997. 53.
- [10] Whiting, G. C., Organic acid metabolism of yeasts during fermentation of alcoholic beverages. A review. Journal of the Institute of Brewing (1976) 82, (March/April) 84–92.
- [11] Lamikanra, O., Changes in organic acid composition during fermentation and aging of noble muscadine wine. Journal of Agricultural and Food Chemistry (1997) 45(3), 935–937.
- [12] Peynaud, E., Knowing and making wine. Spencer, A., trans. New York: John Wiley & Sons, 1984. 33, 42.
- [13] Lutter, M., et al., Oxidation of caffeic acid in a wine-like medium: Production of dihydroxybenzaldehyde and its subsequent reactions with (+)-catechin. Food Chemistry (2007) 105, 968–975.