

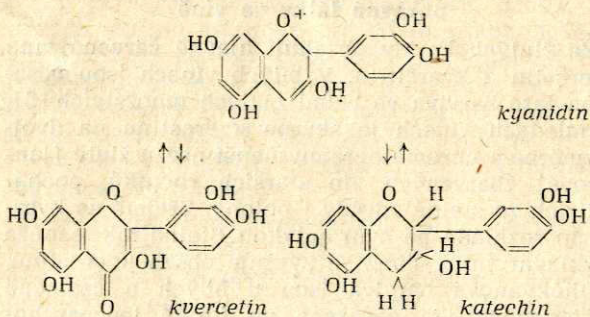
Barviva v hroznech a jejich změny během zpracování

ZDENĚK KUTTELVAŠER, Výzkumné pracoviště Vinařských závodů, n. p., Praha

634.3/3.547.97

Barviva obsažená v hroznech, resp. bobulích révy vinné a přecházející při jejich zpracování do moštu a vína, je možno označit za jednu z nejdůležitějších složek vína. Nehledě na jejich fyziologickou úlohu v rostlinné tkáni, která se nedotýká daného tématu, mají barevné látky v hroznech velký význam nejen pro event. rozlišování různých druhů rév nebo typu a charakteru vína, ale i z hlediska důležitých chemických reakcí, které se dotýkají úzce dalšího vývoje a zrání vína.

Z barviv se v bobulích nacházejí hlavně anthokyany, které způsobují charakteristické zbarvení červených vín, a zelená i žlutá barviva jako chlorofyl, flavonové látky, karotény a xanthofyly, které do jisté míry spolupůsobí při vytváření různých odstínů barvy bílých a někdy i červených vín. S hlavními barevnými látkami v hroznech úzce souvisí i třísloviny. Všechny tyto látky mají hluboký vliv na biochemické pochody ve víně. Jsou si také velmi podobné, jak ukazují jejich vzorce.



Z barviv je ve vinařské biochemii věnována hlavní pozornost anthokyanům, neboť tyto se nejvýrazněji projevují jak v barvě vína, tak i při hlavních oxidačně redukčních pochodech, probíhajících ve víně.

V bílých i modrých hroznech se vyskytují anthokyany také ve formě bezbarvých sloučenin, tzv. leucoanthokyanů. V roztoku jsou tyto leucoanthokyany bezbarvé nebo světležluté, zahříváním v kyselém prostředí se přeměňují na barevné anthokyany. *Bate - Smith a Ribereau - Gayon* [4, 9] ukázali na jejich velký význam v chemii potravin, neboť působí pravděpodobně při kondenzaci tříslovin a mají účinky vitamínu P. To je velmi důležité z hlediska konzumu vína, ve kterém jsou také obsaženy. Zvláště vysokou účinnost vitamínu P jim připisuje *Masqueliss a Taycan* [8].

Podle obsahu barviv v hroznech rozdělujeme odrůdy révy na bílé a modré, popř. červené.

V bílých hroznech je směs zelených a žlutých rostlinných barviv, která se podle *Vogta* [13] tvoří v chloroplastech. To jsou kulatá nebo vejčitá tělíska, uložená na rozhraní protoplazmy a slupky a nazývají se také chlorofylová jádra. Jejich základní obsah je bezbarvý. Chlorofyl i ostatní barviva (xantofyl, karotén) jsou v nich obsaženy v podobě olejovitých kapiček a lze je vyextrahovat alkoholem. Chlorofyl se tvoří po odkvětu ve všech buňkách zárodku bobule, ale později je obsažen pouze v povrchových buňkách slupky bobule. Jakmile začne bobule měknout, obsah chlorofylu klesá, ale

je ještě dokazatelný. Jen ve slupkách zralých a přezrálých bobulí není chlorofyl obsažen. Ve vnějších vrstvách slupky jsou však obsaženy zeleno-žluté, jantarově žluté a hnědé částičky, které je možno označit jako rozkladné produkty chlorofylu.

Ke žlutým barvivům hroznů počítáme kvercetin, kvercitrin, karotin a xantofyl [13].

Hennig [5] uvádí, že ze žlutých barviv jsou obsaženy v bobulích kvercetin, kvercitrin a rutin.

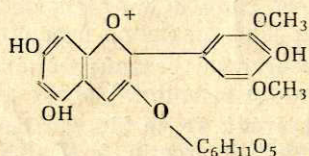
Různé barevné odstíny bílých hroznů, které mohou přecházet až do nahnědlé nebo červené barvy (Tramín červený, Sylvánské červené, Veltlínské červené apod.), jsou způsobeny zřejmě jednak rozkladnými produkty chlorofylu, žlutými flavonovými barvivými nebo karoténoidy, jednak i určitým obsahem anthokyanů. Modré hrozny se liší od předešlých vysokým obsahem anthokyanů, které zbarvují slupku bobulí různě intenzivně červeně až modře podle pH šťávy buněk i podle množství a druhu barviva.

Papírovou chromatografií byly nalezeny v bobulích různé anthokyany, z nichž některé jsou specifické pro určitý druh révy. Barvivo se nachází pouze ve slupce v epidermových buňkách společně s tříslovinami. Tělíska, ve kterých je barvivo uloženo, se nazývají taninoplasty nebo organoplasty a jsou velká 2 až 2,5 μ . Šťáva bobulí je bezbarvá. Barevnou dužinu mají pouze některé druhy révy, např. tzv. inkoustovníku a některé odrůdy hybridů. Podle *Durmišidze* [4] působí při tvorbě barviv ve vzájemné souvislosti podmínky půdní, klimatické i fyziologické, podmíněné různým metabolismem rostlin, přičemž potřebná vzájemná závislost těchto podmínek nebyla ještě vysvětlena.

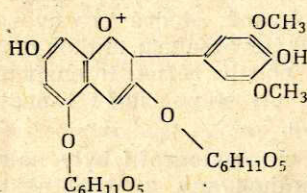
Bobule všech druhů a odrůd révy jsou v mládí zelené a v tomto stadiu se nacházejí v epidermových buňkách i v dužině chloroplasty [10]. Během zrání nastávají typické změny v epidermových buňkách slupky a ve dvou a třech vrstvách buněk ležících pod nimi. Zelená barva se mění pomalu v růžovou a červenou, zvláště na sluneční straně stále intenzivněji. Malá dutá tělíska, ve kterých jsou uložena anthokyanová barviva, se začínají scelovat. Vznikají větší dutinky, s intenzivně červeným obsahem, které obsahují někdy tolik barviva, že toto tvoří krystalky. Vedle anthokyanů se hromadí v podobných dutinkách také třísloviny. Tím se stává obal tělísek obsahujících barvivo tak pevný, že při opatrné maceraci lze organoplasty s barvivem izolovat. Přenesením do čisté vody začínají tato tělíska botnat, praskají a mění anthokyany se uvolňují. Vznik anthokyanů v buňce je závislý na současné tvorbě tříslovin. Barvivo je obsaženo v organoplastech, jen když se tvoří třísloviny. Protože se v dužině inkoustovníku, která je barevná, netvoří třísloviny, není zde také uloženo barvivo v organoplastech, ale volně v protoplazmě nebo buněčné šťávě. *Nilov a Begunovová* [7] označují za hlavní barevné látky modrých hroznů oenin a oenidin. Podle těchto autorů se barviva lokalizují v určitých tkáních bobulí. Oenidin (aglykon) se nachází pouze ve slupce bobulí a není obsažen v dužině. Oenin (glykosid) není opět obsažen ve slupce a tvoří se teprve enzymovou reakcí při sty-

ku dužiny obsahující glukosu s oenidinem, tj. při rozdrčení bobulí. Hennig [5] našel při studiu různých druhů barviv a odrůd révy tato anthokyanová barviva:

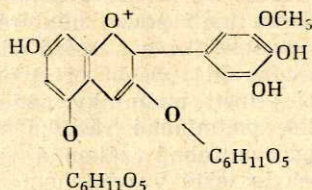
1. Oenin [3-monoglukosid 3', 5'-dimethylether-delfinidinu, tj. oenidinu]. Tvoří 50 % barevných látek hroznů ušlechtilé révy evropské *Vitis vinifera*.



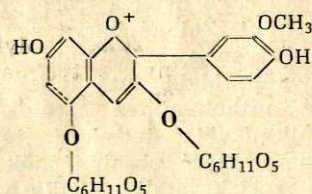
2. Malvin [3,5-diglukosid 3', 5'-dimethylether-delfinidinu, tj. oenidinu]. Aglykon malvinu se v literatuře také označuje jako malvidin. Tvoří 30 % barviv amerických druhů révy a jejich hybridů s evropskou révou.



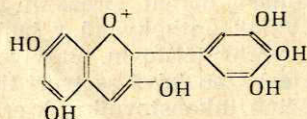
3. Petunin [3,5-diglukosid 3'-methylether-delfinidinu, tj. petunidinu]. Tvoří 20 % barviv amerických druhů révy.



4. Peonin [diglukosid 3'-methylether-kyanidinu, tj. peonidinu]. Tvoří 20 % barviv amerických druhů révy a jejich hybridů.



Dále je obsažen anthokyanidin delfinidin, který tvoří 25 % barviv amerických druhů révy a jejich hybridů.



Kromě těchto látek jsou podle Ribereau-Gayona [4] v evropské révě ještě dvě neznámá barviva, v hybridech další čtyři neznámé látky. Zvláště důležité pro určování různých druhů révy je anthokyanové barvivo malvin, které je obsaženo hlavně v hybridech.

Při studiu barviv vinné révy kladla většina autorů důraz na stav methylace postranního kruhu.

Ribereau-Gayon [4] však zjistil, že důležitější než stav methylace postranního kruhu je počet vázaných molekul cukru, a na základě chromatografického stanovení barviv 80 vzorků různých hybridů a 30 vzorků evropských révy vyvodil tyto závěry:

1. Barevné látky hroznů *Vitis vinifera* obsahují pouze monoglukosidy.

2. Obsah diglukosidů je charakteristický pro *Vitis riparia* a *Vitis rupestris*.

3. Obsah diglukosidů je dominantní v genetickém slova smyslu. Kříženci mezi *Vitis riparia* a *Vitis vinifera* mají diglukosidický charakter. Recesivní monoglukosidický charakter se znovu objeví, jestliže je hybrid opět křížen s *Vitis vinifera*.

4. V některých případech však měly monoglukosidický charakter i některé americké druhy révy (*Vitis berlandiera*) a dokonce i některé běžné křížence *Vitis riparia* nebo *rupestris* s *Vitis vinifera*, které mají běžně diglukosidický charakter.

Jestliže tedy chromatogram ukazuje na přítomnost diglukosidů, jde určitě o hybridy. Jestliže obsahuje monoglukosidy, jde velmi pravděpodobně o některou odrůdu *Vitis vinifera*.

Barevné látky ve víně

Ze žlutých barviv obsahují hlavně červená vína kvercetin a kvercitrin. V bílých vínech jsou obsažena tato barviva ve velmi malých množstvích [5]. V mladých vínech je skvrna kvercetrinu na dvojrozměrném chromatogramu menší než u žlutě (jantarově) zbarvených vín starších ročníků, pocházejících ze stejné odrůdy i polohy. Zřejmě se kvercitrin rozkládá na svůj aglykon. Stejně tak se může rozkládat rutin, čímž se zvyšuje obsah kvercetrinu. Anthokyanová barviva jsou u bílých a částečně i červených vín obsažena ve formě leucoanthokyanů. V odrůdách Mcvini a Rkaciteli bylo nalezeno 50 až 60 mg leucoanthokyanidů v litru [Durmišidze [4]].

Vogt [13] cituje Fellenberga, který v moštích nenalezl kvercetin, ale v druháku a v intenzivně zbarvených červených vínech našel 30 až 40 mg kvercetrinu na litr. Z toho vyplývá, že kvercitrin je obsažen hlavně ve slupkách, třepinách a pecičkách, ze kterých se dostává do vína macerací nebo nakvašováním rmutu. Bagrejev [2] našel po extrakci kvercetrinu z vína etherem 1 až 30 mg kvercetrinu v litru. U vín získaných nakvašováním rmutu našel 1 až 4 mg kvercetrinu v litru a stejně jako jiní badatelé, potvrzuje vyšší obsah kvercetrinu v červených vínech.

Zlatožlutá až nahnědlá barva bílých vín se přičítá vlivu částeczek pocházejících z rozkladných produktů chlorofylu, rozkládajícího se při zrání bobulí. Je jisté, že i karotény a xanthofyl ovlivňují barvu bílých vín.

Barvu červených vín způsobují stejně jako u modrých bobulí anthokyanová barviva. Až do zavedení chromatografie nebylo možno tato barviva rozdělit. Použitím chromatografických metod se tato otázka velmi usnadnila, ale vzhledem k přeměnám barviv během stárnutí vína lze jich bezpečně použít jen u vín mladých. Stejný chromatogram jako barviva z hroznů určité odrůdy dá totiž jenom velmi mladé víno téže odrůdy, neboť u starších vín zůstává část barviva na startu nerozdělena. Toto se projevuje již u vín starších asi 1 rok. Ve

vínech starších než 3 roky již nelze tímto způsobem barviva rozdělit, neboť na startu zůstává příliš mnoho vysráženého barviva. Je to způsobeno tím, že během stárnutí vína přecházejí barevné látky do koloidního stavu [8].

Barevné látky vína v podstatě odpovídají barevným látkám obsaženým v hroznech. *Ribereau-Gayon* našel chromatograficky ve víně 5 anthokyanidů, přičemž v největším množství byl vždy nalezen kyanidin, který se nevyskytuje v hroznech. Protože se nevyskytuje anthokyanidin v bobulích jako glukosid, je zřejmě obsažen v hroznech jako leucoforma, která je postupně hydrolyzována na barevnou složku. Leucoanthokyany jsou však obsaženy v různém množství i v červených vínech. Vzhledem k tomu, že leucoanthokyany mají účinky vitamínu P, je jejich obsah ve víně velmi důležitý z hlediska dietetického. Největší účinnost vitamínu P byla zjištěna u červených vín kachetinského typu nakvašených delší dobu na rmutu.

V klaretech (víno z modrých hroznů lisovaných přímo bez nakvašení, tj. jako bílé hrozny) je leucoanthokyanů poměrně málo. *Bate-Smith* [8] zjistil při pokusech s klíčovými semeny, že leucoanthokyanů je velké množství v pecičkách bobulí, ze kterých snadno difundují při 25° do alkoholického roztoku. Tyto poměry odpovídají poměrům při nakvašování vín na rmutu, kde jsou slupkami obsaženy i pecičky. Autor proto soudí, že poměr váhy bobule k váze peciček bude mít značný význam pro jakost červeného vína vyrobeného nakvašováním rmutu.

Stejně jako u modrých hroznů je i u červených vín možno rozlišovat podle druhu barevných látek vína z ušlechtilé révy evropské a vína z hybridů amerických druhů révy. Jak vyplývá z předchozího, je však tato identifikace možná jen u mladých vín, dokud barevné látky nevytvoří příliš mnoho koloidních forem. Opět zde platí, že vína z ušlechtilé révy neobsahují diglukosidy na rozdíl od vín z hybridů, kde diglukosidy převládají. Barviva bílých vín nejsou tak prostudována jako anthokyany červených vín a není proto podle nich ani možno rozlišovat vína z hybridů a z ušlechtilé révy vinné, jak je to již možné u červených vín,

Uvolňování barviva při výrobě červených vín

Výroba červených vín spočívá v zásadě na uvolnění barviva z organoplastů do moštu a v dalším běžném školení a ošetřování jako u bílých vín. Organoplasty mají velmi pevné a pružné stěny, takže při běžném drcení a lisování se pouze deformují, ale nenaruší a barvivo v nich zůstává uzavřeno. Podle způsobu uvolňování barviva z organoplastů uložených ve slupce bobulí, je možno rozdělit i hlavní způsoby výroby červených vín.

1. Klasická výroba červených vín

Tato spočívá v nakvašení rmutu v otevřené nebo uzavřené kádi s volně plovoucím nebo ponořeným kloboukem. Její princip je založen na tom, že při dosažení obsahu 5 až 6 obj. % alkoholu v kvasícím rmutu ztrácejí stěny organoplastů pružnost, lámou se a barvivo, které se snadno rozpouští v alkoholickém roztoku přechází do kvasícího moštu. Vyluhování barviva a porušování stěn organoplastů se podporuje promícháváním rmutu. Účinek alkoholu spočívá pravděpodobně také v roz-

pouštění lipidů, tvořících pojivou tkáň stěn organoplastů.

2. Zahřívání rmutu

Zahříváním rmutu na vyšší teploty se organoplasty, v nichž jsou uložena barviva, napínají až prasknou, čímž se uvolní jejich obsah i bez nakvašení. Rmut se může ihned lisovat a kvasit v sudech jako bílá vína.

3. Kvašení za tlaku v tlakových ocelových tancích

Při tomto způsobu se účinek alkoholu, vytvořeného kvašením na rozrušování stěn organoplastů, zvyšuje náhlým snižováním tlaku. Náhlým snížením tlaku o 2 až 3 at stěny organoplastů praskají a barvivo se dříve uvolňuje než při normálním nakvašování s pouhým mechanickým promícháváním.

4. Zmrazování hroznů a slupek

Tento způsob doporučuje *Babel* [1]. Pokusy, které prováděl, se osvědčily i v provozním měřítku. Doporučuje zmrazovat buď jenom výlisky a uvolněné barvivo použít pro barvení vín (popř. smíchat takto ošetřené výlisky s moštem a nechá krátce nakvašovat), anebo zmrazuje celé hrozny. To provádí tak, že nasype suchý led přímo na hrozny při sběru a ponechá jej zde jen krátkou dobu, aby promrzla jenom slupka a obsah bobule zůstal neporušen (zamezení tzv. mrazové příchuti). Intenzita barvy z takto ošetřených hroznů byla 3krát vyšší než u vína z neošetřených hroznů. Při větších pokusech se spotřebovalo 600 g suchého ledu na 3 kg hroznů nebo 300 g suchého ledu na 1 kg výlísků. Vzhled vína z bobulí ošetřených suchým ledem byl mnohem lepší než vína z bobulí neošetřených. Zmrazené výlisky se na vhodném sítu velmi snadno oddělují od peciček. Způsob je velmi zajímavý, ale podle uvedených spotřeb suchého ledu by byl asi dost nákladný, zvláště při zmrazování celých hroznů.

5. Uvolňování barviva pomocí plísňových preparátů (1)

Plísňové preparáty rozrušují lipidní pojivovou tkáň stěn organoplastů. Nesmějí však obsahovat polyfenoloxydázu, která rozkládá polyfenolové látky, jakými jsou i třísloviny a anthokyany. V r. 1955 dokázal *Millisavljevič*, že plíseň *Penicillium expansum* nerozkládá barvivo modrých hroznů, neboť neprodukuje polyfenoloxydázu. To potvrdil i *Wortmann* a *Pacolett* [1]. Plíseň *Botrytis cinerea* však polyfenoloxydázu neobsahuje. *Millisavljevič* dosáhl pomocí preparátu z plísně *Penicillium expansum* mnohem vyšších výtěžků barviv, než z kontrolního vzorku bez plísňového preparátu. Při dalších pokusech s odrudou Burgundské modré dokázal, že stěny buněk byly po třech týdnech plísní úplně rozloženy, barvivo se uvolnilo, ale zůstalo neporušeno. Tento způsob sloužil pouze pro izolaci barviv k pokusným účelům. V praxi se zřejmě nikde nepoužívá, neboť ostatní odborná literatura se o tomto způsobu nezmiňuje.

Změny v obsahu barevných látek během vývoje a zrání vína

Při nakvašování červených rmutů přechází postupně červené barvivo do vína. *Durmišidze* [4] sledoval zvyšování obsahu oenidinu ve víně během nakvašení a zjistil, že za 7 dní se zvýší obsah

barviv asi 40krát. Postupné vyluhování barviv probíhá podle tohoto autora takto:

Doba nakvácení	Celkový obsah oenidinu v mg/l
začátek kvašení	26,7
po 2 dnech nakvácení	94,8
po 3 dnech nakvácení	159,3
po 4 dnech nakvácení	237,1
po 5 dnech nakvácení	394,2
po 6 dnech nakvácení	696,3
po 7 dnech nakvácení	983,3

Se současným uvolňováním barviv z organoplastů se však barvivo také částečně adsorbuje, a to hlavně na částičky rmutu. Adsorpcí barviva se snižuje samozřejmě i barva vína, což lze velmi snadno zjistit po skončeném nakvácení, resp. po prokvácení cukru v moštu na 7 až 5 °Oe. Ponecháme-li po prokvácení rmutu víno dále na rmutu, tj. asi 7 až 8 dní od počátku kvašení, klesá neustále barva vína. Toto dokazují pokusy Neslera citované Troostem [11] i výsledky naší technické pomoci při výrobě červených vín ve Velkých Pavlovicích [6]. Při provozních pokusech jsme zjistili, že při nízkých kvasných teplotách kolem 15° nenastává po skončení nakvácení snižování obsahu barviv.

Krátkou dobu po vylisování lze často pozorovat při vývoji mladých vín, že intenzita barvy těchto vín se zvyšuje. Toto lze vysvětlit vznikem dalších barviv rozkladem leucoformy a také částečným snížením kyselosti vína způsobeným biologickým odbouráváním kyselin a postupným vypadáváním vinného kamene. Tím se mění pH vína, které se zvyšuje a barva vín, způsobená anthokyanovými barvivy se mění z jasně červené na tmavší a intenzivnější tóny. S postupným stárnutím vína se však barva opět pomalu snižuje, což je způsobeno pomalým vysražováním barviva z vína.

Pasteur předpokládal, že vysražování barviva z vína je způsobeno jeho postupnou oxydací. Později byl uplatňován názor, že při stárnutí barviv nastává jejich polymerace a slučování s acetaldehydem i za nepřístupu kyslíku. Někteří autoři považují za příčinu vysražování barevných látek snížení obsahu methoxylových skupin postupnou oxydací. V současné době se všeobecně uznává, že vysražování barevných látek červených vín je otázkou vysražování koloidů, které nezáleží na přístupu kyslíku. Když koloidní částičky barevných látek dorostou do určité velikosti, vysražují se. Tím se samozřejmě snižuje barva vína a uplatňují se více žlutá barviva dosud zakrytá červeným barvivem a víno dostává cihlově červený nádech, který je dosti častý u starých vín. Konkrétní údaje o tvorbě sloučenin tvořící se destrukcí barevných látek v literatuře podle Durmišidze [4] dosud schází.

Podobně ale pomaleji se vysražuje barvivo dlouhým ležením vína v lahvích. Také při onemocnění vína hořknutím se mění jeho barva a barviva se vysražují ve formě hnědočervené sraženiny [12]. Ribereau-Gayon popisuje vysražování barevných látek při snížení teploty vína na 0 °C. Sraženina vzniklá tímto zásahem obsahovala barevné látky a vinný kámen a byla shodná se sraženinou starých vín. Neobsahovala železo a její tvorba nezávisela na obsahu kyslíku ve víně. Tímto vysražením barevných látek se snížila intenzita barvy vína o 10 až

15 %, aniž se změnil odstín barvy. U některých vín se barevné látky vysražují již snížením teploty na 5 °C. Červená vína ošetřená chladem pro vysražení nestabilních látek za chladu se po delším skladování při vyšších teplotách a opětném snížení teploty opět zakalí. Toto vysražování probíhá čím intenzivněji, čím je vyšší kyselost vína, a to i za nepřístupu kyslíku. Červená vína, skladovaná při 50 °C se zakalují ihned po zchlazení. Tento zjev probíhá hlavně v létě při skladování lahvových vín za vyšších teplot, kdy se vytvářejí ve vínech barevné koloidní sloučeniny, které za nižších teplot vypadávají.

Vysražování barevných látek, vyvolané kyslíkem, nastává hlavně za přítomnosti solí železa, které zavinuje při nižší kyselosti černý zákal, tvořící sloučeniny trojmocného železa s tříslovinami a barevnými látkami. Těmto základům je možno předejít vyšším zasyřením nebo přidávkem kyseliny citrónové, tvořící se železem komplexní sloučeninu, anebo přidávkem arabské gummy, která zabraňuje vysražování koloidů. Často se tyto zákaly objevují po filtraci nezasyřeného vína, kdy nastává vždy určité provzdušení vína.

Ostatní změny barviv ve víně mohou nastat při jeho školení, tj. zásahem látek přidávaných do vína. Tak např. při čerání vína želatinou se použitím vyšších dávek želatiny snižuje barva následkem adsorpce části barviv na želatinu [12]. Je proto nutno čerit červená vína želatinou a jinými adsorpčně působícími čeridly jen velmi opatrně.

Při síření tvoří barevné látky s SO₂ reversibilně bezbarvé sloučeniny, které se postupně opět rozkládají a původní barva vína se obnovuje. Toto můžeme pozorovat hlavně při lisování a nakvašování červených rmutů, kdy se používá vyšších dávek SO₂. Síření zabraňuje také tzv. hnědnutí vína, které u červených vín může přejít až v rozklad barviva, při kterém vína hnědnou. V menším stupni dostává červené víno nahnědlé nebo žlutavé odstíny. Tato vada je způsobena enzymem polyfenoloxydásou, která působí při nízkém síření a za přístupu kyslíku na anthokyanová barviva a oxyduje je [12].

Úloha barviv ve víně při biochemických pochodech

S. K. Čogovadze [3] zdůrazňuje velký význam barevných látek, resp. jejich aglykonů při oxydačně redukčních pochodech ve víně. Autor zjistil, že aglykony barevných látek spolupůsobí při absorpci vrozeného kyslíku jako součást termostabilního peroxydového systému neobsahujícího těžké kovy, i svým obsahem okysličujících se látek. Kovy samotné působí katalyticky na oxydaci vína jen za přítomnosti aglykonů. Po extrakci aglykonů adsorpce kyslíku vínem nenastává. Tvorbu aglykonů podporuje jednak vyšší teplota při zpracování hroznů i při další výrobě vína, jednak napadení hroznů plísněmi nebo hnilobnými bakteriemi. Také procesy probíhající při madeirizaci vína za vyšších teplot jsou úzce spjaty se zvýšenou tvorbou aglykonů. Tím je možno vysvětlit i skutečnost, že v oblastech s horkým klimatem nelze vyrobit jakostní stolní vína a že vína zde vyrobená se hodí hlavně pro výrobu dezertních vín. Z hlediska aglykonů si vysvětlujeme i působení síření tak, že volný SO₂ se váže na aglykony, čímž zamezuje přijímání kyslíku, a tím i oxydaci vína.

Durmišidze [4] řeší otázku oxydace vína z hlediska všech polyfenolů obsažených ve víně. Podle intenzity oxydace je možno rozdělit složky vína na katechiny, oenotain, a oenin, který se oxyduje nejpomaleji. Při pokusném sledování probíhala oxydace nejintenzivněji v mladých vínech, což je v souvislosti s velkým obsahem neoxydovaných tríslovin. V mladém víně odrůdy Saperavi probíhala oxydace po přidavku enzymatického preparátu pomaleji než v bílých vínech z odrůdy Mcvane. To lze vysvětlit větším obsahem oenidinu v červeném víně, který obsahuje velký povrch enzymů, a tím snižuje i možnost oxydace ostatních látek. Jestliže se označí rychlost pohlcování kyslíku u *d*-katechinu číslem 100, je rychlost pohlcování kyslíku oeninem rovna 8 % této hodnoty. Při modelovém pokusu bylo zjištěno, že pohlcování kyslíku ve směsi oeninu a *d*-katechinu je o 28 % menší než při obsahu samotného *d*-katechinu v roztoku. Stará vína bílá i červená se oxydují stejně rychle.

Pomalou oxydaci oenidinu lze vysvětlit podle teorie *Bacha*, který dokázal, že estery polyfenolů se oxydují velmi pomalu. Oxydace tríslovin a barevných látek probíhá při nakvašování ve styku s dužinou a slupkami enzymaticky i neenzymaticky. Po vylisování nastává však v mladém víně v zásadě autooxydace i oxydace za přítomnosti neorganických katalyzátorů. Podle *Bacha* je příčinou autooxydace přítomnost fenolových radikálů s určitou labilitou a shodným energetickým stavem substrátu. Na obsahu těžkých kovů autooxydace nezávisí. První etapou oxydace tríslovin je připojení vzdušného kyslíku k tríslovinám vína a tvorba organických peroxydů. Potom nastává další oxydace vlivem těchto peroxydů, nebo peroxydů, vytvořených se rozkladem peroxydu vodíku, což katalyzuje peroxydása. Oxydaci fenolových tríslovin peroxydy mohou katalyzovat, třeba i slabě, soli Fe nebo Cu.

Bach kritizuje závěry Čogovadze a dokazuje, že ve víně není žádný termostabilní peroxydový systém a že oxydace tríslovin a barevných látek vína peroxydy probíhá bez účasti O_2 . Dokázal také, že z oeninu se tvoří mnohem snadněji samovolně se oxydující látka než z katechinu. Při oxydaci barevných látek peroxydem vodíku se barvivo vysražuje a snižuje se intenzita barvy.

Závěr

Z barevných látek jsou v hroznech a ve vínech obsaženy anthokyaniny, flavonoly, karotény, xantofyl a popř. chlorofyl. Nejdůležitější jsou anthokyaniny, které jako polyfenoly úzce souvisí s tríslovinami vína a flavonocvými látkami, z nichž se také při zrání bobulí tvoří.

Ze žlutých barviv je nejvíce obsažen kvercetin, kvercitrin a rutin. Protože tyto látky mají účinky vitamínu P, je jejich obsah ve víně velmi důležitý z hlediska dietetického. Anthokyanová barviva

v hroznech a ve vínech jsou odvozena od anthokyanidinů delfinidinu, popř. pelargonidinu a jejich metoxyderivátů. Ve víně je kromě toto obsažen ještě kyanidin. Anthokyanová barviva se rozděluje podle počtu OH skupin a OCH_3 skupin na postranním kruhu, jakož i podle počtu vázaných cukrů. Vzhledem k tomu, že hrozny i víno z ušlechtilé révy evropské obsahuje pouze monoglukosidy a neobsahuje diglukosidy, je možno podle těchto znaků odlišit hrozny i víno z hybridů, které obsahují převážně barviva s diglukosidy od vín z *Vitis vinifera*. Nejvíce obsahují hrozny a vína anthokyanové barvivo oenin a anthokyanidin oenin. V hroznech i ve víně jsou anthokyanidová barviva obsažena také ve formě leukoform, z nichž se barvivo uvolňuje teprve hydrolyzou. Leukoformy mají opět účinek vitamínu P a proto i ony jsou důležité z dietetického hlediska. Rozkladem leukoform se tvoří kyanidin, který je obsažen pouze ve víně.

Tvorba barviva při zrání bobulí nastává ve slupce ve zvláštních buňkách, tzv. organoplastech, na jejichž tvorbě se zúčastní i tríslovin. Při tvorbě červených vín je nutno tyto organoplasty rozrušit, aby se barvivo uvolnilo do moštu. Způsoby uvolňování barviv jsou zároveň základními principy výroby červených vín.

Barvivo se velmi snadno adsorbuje a proto ponechá-li se kvašený mošt na rmutu delší dobu, nastává adsorpce barviv na částičky rmutu a snižování barvy vína.

Během stárnutí vína přechází barviva do koloidního stavu a pomalu z vína vypadávají. Jinak se barviva ničí působením polyfenoloxidydy anebo vyššími teplotami, jak je tomu např. při výrobě madeiry. Sířením se barva vína snižuje, ale postupem času se opět vrací.

Aglykony anthokyanů mají také velký význam pro pochody spojené s pohlcováním kyslíku vínem. Význam barviv ve víně nespočívá proto jen v tom, že dodávají charakter vínu po stránce vzhledové, ale také tím, že se zúčastňují na oxydačně redukčních pochodech ve víně při vývoji a zrání vína a mají tak spolu s tríslovinami zásadní vliv i na tvorbu ostatních vlastností vína podmiňujících jeho jakost.

Literatura

- [1] Babel A.: Zeitschr. f. Lebens. — Unter. u. Forschung 5, 404 (1941)
- [2] Bagrejev Frolov A. M.: Chimija vína. 1951
- [3] Čogovadze S. K.: Vinoděl. i vinograd. SSSR, 9, 10 (1950)
- [4] Durmišidze S. V.: Dubilnye veščestva i antociany vinogradnoj lozy i vina, Moskva 1955
- [5] Hennig K.: Weinberg und Keller, 4, 9, 374 (1957)
- [6] Kuttelvašer Z.: Zpráva o technické pomoci při výrobě červených vín — Vinobraní 1955 — neuveř.
- [7] Nilov V. J.: Biochimija, 18, 3, 275 (1953)
- [8] Ribereau-Gayon J.: American J. of Enology, 9, 1, 1 (1958)
- [9] Ribereau-Gayon P.: Academie d'agriculture de France, 13, 2, 1957
- [10] Schanderl H.: Mitteil. Klosterneub. ser. A, 5, 229 (1957)
- [11] Troost G.: Die Technologie des Weines, Stuttgart 1955
- [12] Wiljams W. W.: 1955, Vinoděl. vinograd. SSSR, 4, 8 (1955)
- [13] Vogt E.: Weinchemie u. Weinanalyse, Stuttgart, 1953

Došlo do redakce 13. 4. 1960.

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВИНОГРАДНЫХ ЯГОДАХ И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ЯГОД
FARBSTOFFE IN DEN WEINTRAUBEN UND IHRE VERÄNDERUNGEN WÄHREND DER VERARBEITUNG
DYE STUFFS IN GRAPES AND THEIR CHANGES DURING PROCESSING

В статье приводятся результаты глубокого и тщательного изучения биохимии красящих веществ находя-

Der Artikel berichtet über die Ergebnisse der intensiven und tiefgehenden Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Biochemie der Farbstoffe
The article presents the results of thorough and large-scale research works studying the biochemistry of dyestuffs in grapes by means of paper chromatography. It deals mainly with

щихся в виноградных ягодах. Исследования производились с помощью бумажной хроматографии. Рассматриваются главным образом красные красящие вещества синих и красных сортов винограда. Объясняется значение этих веществ в вине, которому они не только придают характерную окраску, но до известной степени определяют и прочие свойства, ввиду того, что принимают участие в окисляющих и восстановительных процессах происходящих в вине в период его созревания и выдержки. Совместно с дубильными веществами они имеют таким образом решающее влияние на качество вина.

in den Trauben mittels Papierchromatographie. Die Arbeit befasst sich in der ersten Reihe mit den roten Farbstoffen der blauen und roten Traubensorten. Es wird die Bedeutung der Farbstoffe im Wein erörtert, welche nicht nur darauf beruht, dass die Farbstoffe das charakteristische Aussehen des Weines bestimmen, sondern auch darauf, dass sie bei den Oxydations- und Reduktionsvorgängen während der Entwicklung und Reifung der Weine mitwirken und auf diese Art, zusammen mit dem Gerbstoff, einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der übrigen Eigenschaften des Weines ausüben.

the red dyestuffs which are present in blue and red sorts of grapevine. The article underlines the role of dyestuffs in wine. They determine the characteristic colour of the given sort of wine and together with tannin belong to vital factors responsible for the organoleptic properties of the product, since they take part in the oxydation and reduction processes taking place in the wine during the ripening period.