

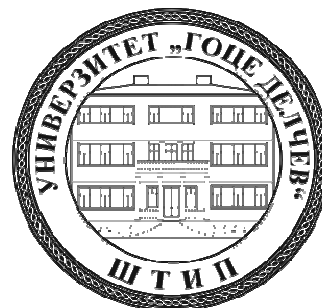
**Влијание на умерената консумација на вино врз  
здравјето – истражувања и докази  
ВВ Тиквеш, 19 Мај, 2016, Скопје**

# **Биоактивни феноли и антиоксидантна активност на македонски црвени вина**

**ВИОЛЕТА ИВАНОВА-ПЕТРОПУЛОС**

*Земјоделски факултет, Универзитет “Гоце Делчев”,  
Штип, Македонија*

[violeta.ivanova@ugd.edu.mk](mailto:violeta.ivanova@ugd.edu.mk)



# ВИНО

**Виното е сложена матрица  
составена од:**

- ✓ **Органски киселини**
- ✓ **Алкохоли**
- ✓ **Јаглехидрати**
- ✓ **Алдихиди, естри**
- ✓ **Минерали**
- ✓ **Азотни соединенија**
- ✓ **Ароми**
- ✓ **Полифеноли**



# ФЕНОЛНИ СОЕДИНЕНИЈА

- ✓ Ја одредуваат бојата, астригентноста и битерноста на виното.
- ✓ Влијаат на сензорните карактеристики, и на грозјето и на виното.
- ✓ Антиоксидантни, антиканцерогени ефекти, антимикробни, заштита од кардиоваскуларни болеси.

Полифенолите се поделени во две групи:

*Нефлавоноиди*  
*Флавоноиди*





# АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНОСТ

МЕТОДИ за мерење на антиоксидантна активност на вина:



- DPPH (diphenyl-1-picrylhydrazyl)
- ABTS - 2,2- azinobis (3-ethyl-benzothiazoline-6-sulfonic acid)
- FRAP (ferric reducing antioxidant power)
- ORAC (oxygen radical absorption capacity)



Trolox - стандард, калибрациона крива



# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

**Вина - 9 примероци, 3 години на берба**  
ВВ ТИКВЕШ– Кавадарци, Македонија



**Сорти**

**Година на берба**

**ВРАНЕЦ**

2006, 2007, 2008

**КАБЕРНЕ СОВИЊОН**

2006, 2007, 2008

**МЕРЛО**

2006, 2007, 2008



# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ



**HPLC систем:** Agilent 1100 Series, DAD (G1315B) и а LC/MSD Trap VL (G2445C VL) electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS<sup>n</sup>).

## Анализа на антоцијани и други пигменти:

**Подготовка на примерок:** Разредување на виното, 1:4 со HCl 0,1N

**Мобилна фаза:** **A** - вода/ацетонитрил/мравска киселина (87:3:10, v/v/v), **B** - вода/ацетонитрил/мравска киселина (40:50:10, v/v/v)

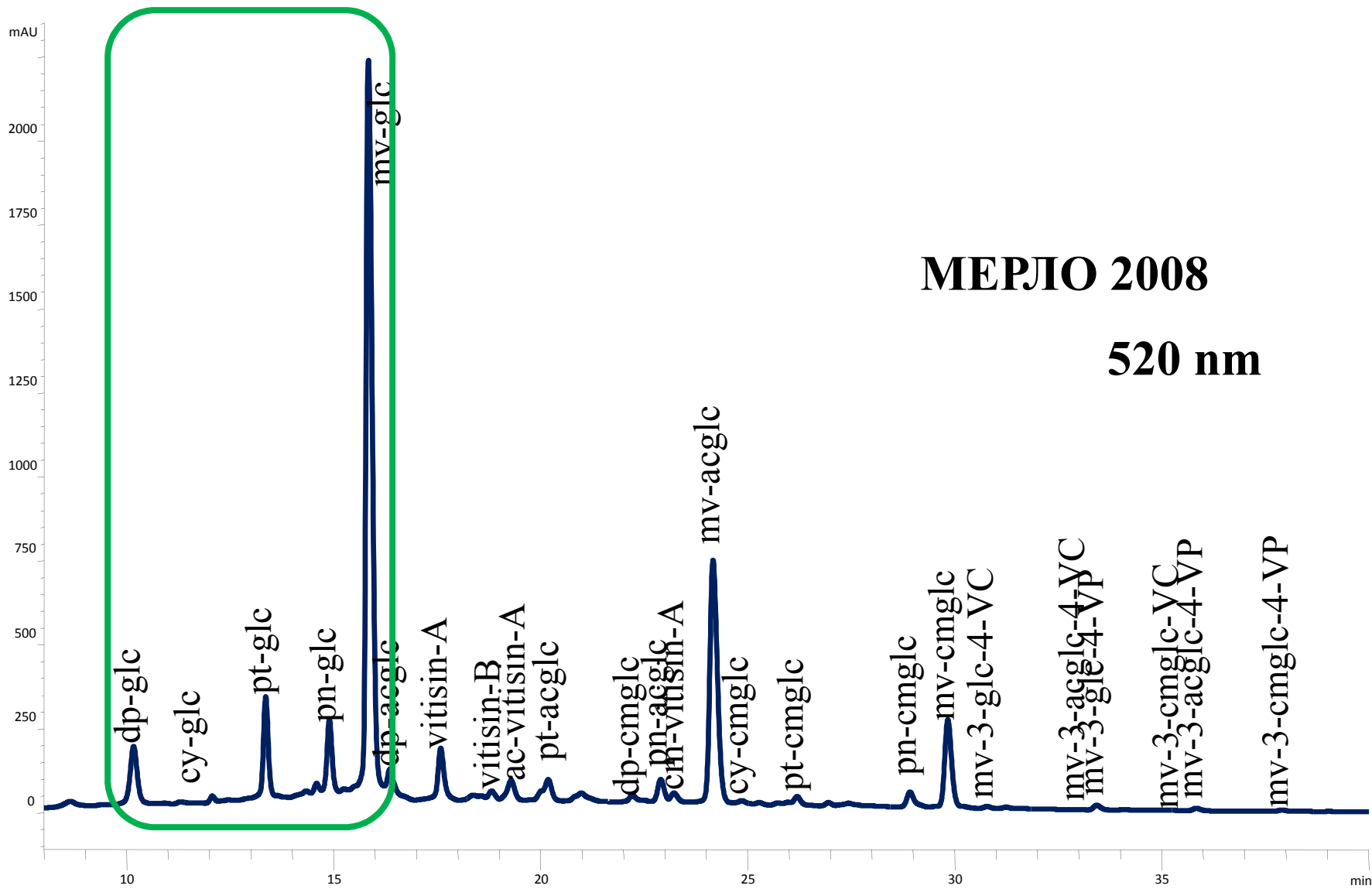
Брзина на проток: 0,63 mL/min  
DAD: 520 nm

Градиент за фаза Б:

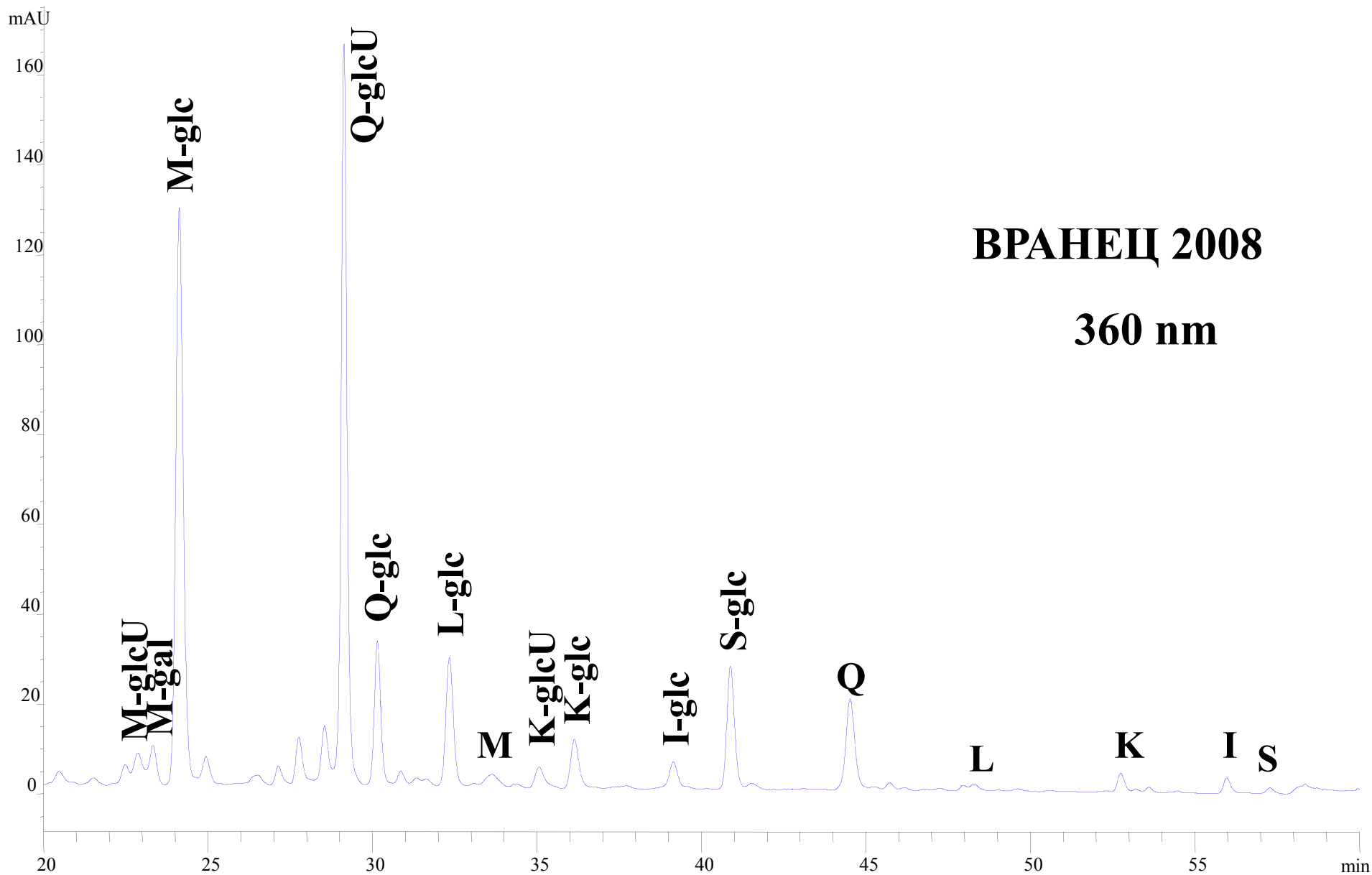
t/min	Б (%)
0	6
15	30
30	50
35	60
38	60
46	6

Ivanova-Petropulos et al. (2015) *J. Food Comp. Anal.* 41, 1-14.





**Хроматографско разделување на АНТОЦИЈАНИ И  
ПРОАНТОЦИЈАНИДИНИ**

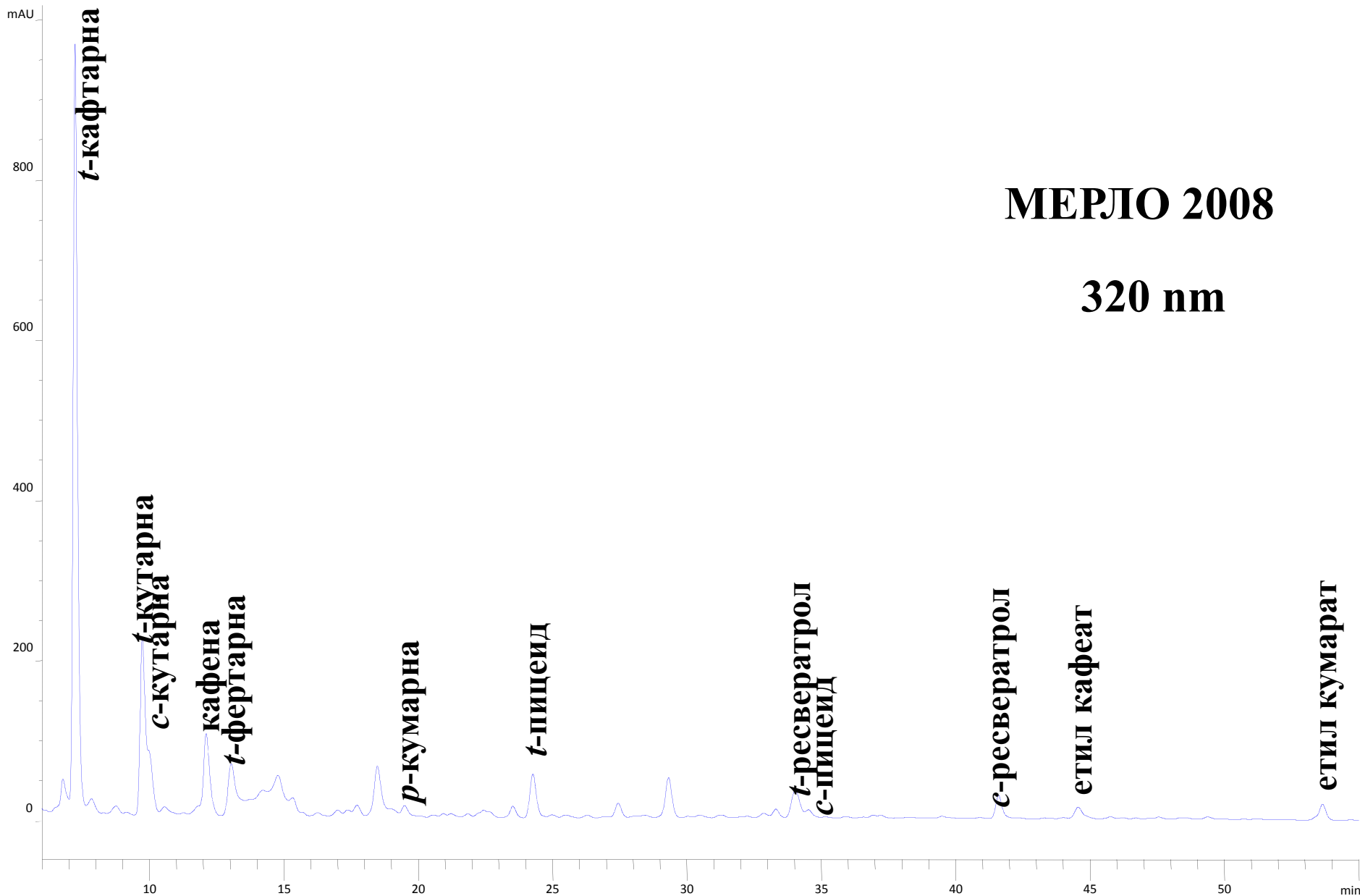


**ВРАНЕЦ 2008**

**360 nm**

**Хроматографско разделување на ФЛАВОНОЛИ  
(глюкозидни и аглюконски форми)**





МЕРЛО 2008

320 nm

**Хроматографско разделување на ХИДРОКСИЦИМЕТНИ  
КИСЕЛИНИ И НИВНИ ДЕРИВАТИ, И СТИЛБЕНИ**

# РЕЗУЛТАТИ – ВЛИЈАНИЕ НА СОРТАТА

## Концентрација на антоцијани и АА (антиоксидантна активност)

Антоцијански профил

(molar %)

	Вранец 2006	Вранец 2007	Вранец 2008	КабСов 2006	КабСов 2007	КабСов 2008	Мерло 2006	Мерло 2007	Мерло 2008
Мв-3- ГЛК	47,58	50,15	48,73	44,91	50,81	51,70	54,51	48,21	48,92
Мв-3- ацГЛК	3,13	5,54	7,24	7,08	20,67	20,32	14,09	14,45	20,69
Мв-3- кМГЛК	4,57	6,80	7,64	8,41	5,26	6,72	5,72	6,78	6,81
<b>ВА*</b>	<b>16,1</b>	<b>53,6</b>	<b>507,6</b>	<b>351,1</b>	<b>96,1</b>	<b>193,6</b>	<b>47,6</b>	<b>159,7</b>	<b>194,2</b>

\*mg/L, малвидин-3-глукозид еквиваленти, ВА: вкупни антоцијани, Мв: малвидин, глк: глукозид, ацГЛК: 3-(6"-ацетил)-глукозид; кМГЛК: 3-(6"-кумароил)-глукозид

<b>АА mM/L</b>	<b>10,2</b>	<b>11,5</b>	<b>11,6</b>	<b>14,1</b>	<b>11,1</b>	<b>12,4</b>	<b>8,7</b>	<b>12,2</b>	<b>9,8</b>
--------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	------------	-------------	------------



# РЕЗУЛТАТИ – ВЛИЈАНИЕ НА СОРТАТА

## Концентрација на пигменти и АА (антиоксидантна активност)

ВИТИСИНИ (molar %)	Вранец 2006	Вранец 2007	Вранец 2008	КабСов 2006	КабСов 2007	КабСов 2008	Мерло 2006	Мерло 2007	Мерло 2008
Витисин-А	69,00	59,68	39,52	48,51	45,34	35,83	56,49	61,37	46,45
Ац-витисин-А	12,63	16,36	19,71	25,19	28,48	31,50	22,86	20,41	24,02
Км-витисин А	11,70	15,15	12,42	18,44	11,58	7,64	11,26	18,22	11,00
Витисин-В	6,67	8,82	28,35	7,87	7,08	17,70	9,39	н.д.	10,35
Ац-витисин-В	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	7,52	7,33	н.д.	н.д.	8,17
<b>Вкупни витисини*</b>	<b>6,94</b>	<b>15,51</b>	<b>53,07</b>	<b>28,24</b>	<b>14,05</b>	<b>34,95</b>	<b>8,37</b>	<b>46,08</b>	<b>41,56</b>

\*mg/L, витисин-А еквиваленти;

АА mM/L	Вранец 2006	Вранец 2007	Вранец 2008	КабСов 2006	КабСов 2007	КабСов 2008	Мерло 2006	Мерло 2007	Мерло 2008
АА	10,2	11,5	11,6	14,1	11,1	12,4	8,7	12,2	9,8

ХП-Пираноантоцијан и	Вранец 2006	Вранец 2007	Вранец 2008	КабСов 2006	КабСов 2007	КабСов 2008	Мерло 2006	Мерло 2007	Мерло 2008
мв-3-глк-4-ВК	45,25	38,28	25,15	35,27	21,54	21,52	24,36	28,31	29,32
мв-3-глк-4-ВП	54,75	38,00	49,27	43,27	41,10	42,59	51,21	42,72	40,11
мв-3-ацглк-4-ВП	н.д.	4,28	11,81	8,76	18,61	25,07	15,42	17,08	19,11
мв-3-кмглк-4-ВП	н.д.	9,01	13,77	12,71	7,09	10,82	9,02	11,89	11,46
<b>Вкупни ХП-пир.антоциј.*</b>	<b>1,09</b>	<b>3,58</b>	<b>7,35</b>	<b>10,44</b>	<b>5,44</b>	<b>5,73</b>	<b>2,35</b>	<b>8,96</b>	<b>6,28</b>

\* пв-3-глк-4-ВК (пинотин А), н.д.: не е детектирано, глк: глюкозид, Ац: 6"-ацетил дериват, Км: 6"-кумароил дериват

# РЕЗУЛТАТИ – ВЛИЈАНИЕ НА СОРТАТА

## Концентрација на флавоноли, боја и АА (антиоксидантна активност)

ФЛАВОНОЛИ (molar %)	Вранец 2006	Вранец 2007	Вранец 2008	КабСов 2006	КабСов 2007	КабСов 2008	Мерло 2006	Мерло 2007	Мерло 2008
К-тип	7,47	5,82	4,37	5,09	4,26	3,20	3,21	4,37	4,51
Q-тип	<b>53,24</b>	<b>48,01</b>	<b>38,56</b>	<b>50,76</b>	<b>49,23</b>	<b>36,39</b>	<b>37,76</b>	<b>55,85</b>	<b>35,95</b>
I-тип	3,94	3,11	2,28	2,21	6,59	3,21	1,93	5,29	1,52
M-тип	9,91	26,13	39,74	30,29	13,29	18,96	12,14	18,52	20,56
L-тип	11,23	8,57	8,07	6,81	10,24	12,83	14,64	7,84	13,36
S-тип	14,22	8,37	6,99	4,84	16,39	25,40	30,32	8,14	24,10
<b>ВФ (mmol/L)</b>	<b>35,9</b>	<b>88,5</b>	<b>120,3</b>	<b>152,3</b>	<b>62,1</b>	<b>45,5</b>	<b>24,08</b>	<b>118,7</b>	<b>48,8</b>

БОЈА И АА	Вранец 2006	Вранец 2007	Вранец 2008	КабСов 2006	КабСов 2007	КабСов 2008	Мерло 2006	Мерло 2007	Мерло 2008
<i>L</i>	52,2	46,1	29,6	27,1	50,8	40,8	69,3	42,4	41,8
<i>a</i>	43,7	47,4	52,9	54,2	44,6	51,9	28,9	49,1	53,5
<i>b</i>	15,5	20,2	12,7	20,0	14,1	12,5	16,3	18,5	14,0
<b>АА (DPPH) mM/L</b>	<b>10,2</b>	<b>11,5</b>	<b>11,6</b>	<b>14,1</b>	<b>11,1</b>	<b>12,4</b>	<b>8,7</b>	<b>12,2</b>	<b>9,8</b>



# РЕЗУЛТАТИ – ВЛИЈАНИЕ НА СОРТАТА

## Концентрација на стилбени и ХЦК (хидроксициметни киселини)

СТИЛБЕНИ (molar %)	Вранец 2006	Вранец 2007	Вранец 2008	КабСов 2006	КабСов 2007	КабСо в 2008	Мерло 2006	Мерло 2007	Мерло 2008
<i>trans</i> -пицеид	48,5	57,4	27,1	34,5	38,6	44,8	38,5	29,4	40,2
<i>trans</i> -ресвератрол	11,2	12,5	9,1	21,2	17,7	18,0	21,3	14,5	14,6
<i>cis</i> -пицеид	29,4	19,0	26,4	39,2	35,1	30,8	31,9	41,1	38,9
<i>cis</i> -ресвератрол	11,0	11,1	37,4	5,1	8,6	6,3	8,3	15,0	6,2
<b>Вкупни стилбени (mmol/L)</b>	<b>32,1</b>	<b>26,9</b>	<b>43,9</b>	<b>39,0</b>	<b>17,3</b>	<b>14,0</b>	<b>38,7</b>	<b>46,2</b>	<b>19,2</b>

<b>АА (DPPH) mM/L</b>	<b>10,2</b>	<b>11,5</b>	<b>11,6</b>	<b>14,1</b>	<b>11,1</b>	<b>12,4</b>	<b>8,7</b>	<b>12,2</b>	<b>9,8</b>
-----------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	------------	-------------	------------

ХЦК (molar %)	Вранец 2006	Вранец 2007	Вранец 2008	КабСов 2006	КабСов 2007	КабСов 2008	Мерло 2006	Мерло 2007	Мерло 2008
<i>trans</i> -кафтарна киселина	53,0	52,7	59,3	64,8	10,2	54,3	55,4	61,0	59,3
<i>trans</i> -кутарна киселина	17,7	19,0	19,3	16,4	2,7	14,8	16,1	16,7	14,9
<i>cis</i> -кутарна киселина	2,7	2,9	3,2	2,9	1,2	5,4	4,3	3,8	5,3
<b>Вкупни ХЦК (mmol/L)</b>	<b>275,1</b>	<b>328,6</b>	<b>352,2</b>	<b>445,3</b>	<b>227,7</b>	<b>217,6</b>	<b>240,3</b>	<b>381,8</b>	<b>247,6</b>





# ЗАКЛУЧОЦИ



Вина од берба 2008:

✓ **Вината од сортата Вранец (интензивна темно-црвена и рубин боја) имаа највисока содржина на:**

- Антоцијани,
- Витисински пираноантоцијани
- Хидроксифенилни пираноантоцијани
- Фенолни киселини
- Стилбени



✓ **Во текот на зреењето:**

- **Антоцијаните се намалуваат** (конверзија на антоцијаните во дериватизирани пигменти, како резултат на **полимеризација, преципитација**)

Антоцијанскиот профил – хемотаксономски параметар за класификација на црвени сорти грозје *Vitis Vinifera v.*



✓ **Сита вината покажаа ВИСОКА АНТИОКСИДАНТНАТА АКТИВНОСТ во ЛИНЕАРНА КОРЕЛАЦИЈА со содржината на сите фенолни групи.**

# БЛАГОДАРНОСТ

## ВВ ТИКВЕШ-Кавадарци



Истражувањето извршено во 2011 година, а резултатите објавени во:

Journal of Food Composition and Analysis 41 (2015) 1–14

Contents lists available at ScienceDirect

 **Journal of Food Composition and Analysis**  
journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jfca](http://www.elsevier.com/locate/jfca) 

Original Research Article

**Phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines**

Violeta Ivanova-Petropulos<sup>a,\*</sup>, Isidro Hermeros-Gutiérrez<sup>b</sup>, Borbála Boros<sup>c</sup>,  
Marina Stefova<sup>d</sup>, Trajče Stafilov<sup>d</sup>, Borimir Vojnoski<sup>e</sup>, Ágnes Dörnyei<sup>c,f</sup>, Ferenc Kilar<sup>c,f</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Agriculture, University "Goce Delčev", Krste Misirkov bb, 2000 Štip, Republic of Macedonia  
<sup>b</sup> Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada (IRICA), Escuela de Ingenieros Agrónomos, Universidad de Castilla-La Mancha, Ronda de Calatrava 2, 13071 Ciudad Real, Spain  
<sup>c</sup> Department of Analytical and Environmental Chemistry, Faculty of Sciences, University of Pécs, Ifjúság útja 6, 7624 Pécs, Hungary  
<sup>d</sup> Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, St. Cyril and Methodius University, Arhimedova 5, 1000 Skopje, Republic of Macedonia  
<sup>e</sup> Department of Enology, Institute of Agriculture, St. Cyril and Methodius University, Blvd Aleksandar Makedonski bb, 1000 Skopje, Republic of Macedonia  
<sup>f</sup> Institute of Biomedicine, Faculty of Medicine, University of Pécs, Szégyen út 12, 7624 Pécs, Hungary

 CrossMark

# БЛАГОДАРНОСТ

- ✓ Земјоделски факултет, Универзитет во Кастиња-Ла Манча, **ШПАНИЈА** – HPLC-DAD-MS идентификација и квантификација на различните групи на полифеноли во вината.
- ✓ Оддел за аналитичка хемија и хемија за животна средина, Природно-математички факултет, Универзитет во Печ, **УНГАРИЈА** – анализа на боја и антиоксидантна активност.

Истражувањето беше поддржано од:

**CEEPUS CII-HU-0010-03-0809**

**“Learning and Teaching Bioanalysis”**



Рес СЕЕПУС канцеларија  
Скорје СЕЕПУС канцеларија



Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип, Штип СЕЕПУС канцеларија

И прокетите: **CHROMLAB-ANTIOXIDANT** (GA No. 204756), GVOP-3.2.1-0168, RET 008/2005, ОТКА-NKTH NI-68863 и ОТКА K75717.





# **Со вино и надеж сè е можно!**

**Конзумирањето на црвено вино богато со феноли и  
антиоксиданти значи една чаша здравје повеќе во животот**

**Ви благодарам на вниманието!**