

# STUDIU PRIVIND PROFILUL ANTOCIANILOR LA STRUGURII SOIURILOR PENTRU VINURI ROȘII DIN PODGORIA DEALU BUJORULUI

## STUDY OF THE ANTOCYAN PROFILE IN RED GRAPE VARIETIES FROM THE DEALU BUJOR VINEYARD

**ODĂGERIU GHEORGHE<sup>1</sup>, NICULAUA MARIUS<sup>1</sup>,  
COTEA V. VALERIU<sup>2</sup>, ZAMFIR CĂTĂLIN<sup>2</sup>, ZĂNOAGĂ CRISTINEL<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Centrul de Cercetări pentru Oenologie-Filiala Iași a Academiei Române;

<sup>2</sup>Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Iași;

**Abstract.** *The anthocyanins play an important role in the actual onology reserches. They are glycosides of the anthocyanidins cyanidin, delphinidin, petunidin, paeonidin, and malvidin, which in the case of Vitis vinifera are exclusively present as mono-glycosides. Acylated anthocyanins arise if the glucose part of the molecule is esterified with plant acids, such as acetic, coumaric, or caffeic acid. Those compounds are summarised as acetylated anthocyanins. Wild wines and hybrids may also contain anthocyanidin-3,5-diglycosides [6]. Analyses are performed by HPLC and can be used to distinguish between different wine varieties. Data interpretation, however, has to be performed by taking into consideration the possible changes in the ratio of the anthocyanidins and the relative composition following the different kind of wine varieties.*

În această lucrare s-a urmărit obținerea de date referitoare la profilul antocianilor al strugurilor, la maturitatea tehnologică, din principalele soiuri negre cultivate în podgoria Dealu Bujorului. Rezultatele obținute sunt reliefate în funcție de potențialul antocianic (de culoare) al strugurilor, precum și de raportul dintre antocianii aflați în struguri.

### MATERIAL ȘI METODĂ

Pentru atingerea obiectivului propus, în prima parte a lucrării, a fost necesară urmărirea evoluției masei a 100 boabe și a principalelor caracteristici de compoziție (zaharuri, aciditate) în perioada de maturare a strugurilor.

Pentru experimentări s-au luat în studiu patru soiuri negre cultivate în podgoria Dealu Bujorului, în plantațiile viticole ale S.C. ProWINE INTERNATIONAL S.R.L. Cluj-Napoca din localitatea Viile a județului Galați, respectiv Merlot (ferma 13, plaiul Piscul) și Cabernet Sauvignon, Fetească neagră și Băbească neagră (ferma 7, plaiul Gării).

Probele de struguri (în medie de 1–1,5 kg) au fost recoltate periodic, la intervale de 10 zile, între 30 august și 29 septembrie ale anului 2005. Această perioadă a cuprins, pe lângă sfârșitul fazei de pângă, și pe cea de maturitate deplină, respectiv de maturitate tehnologică. Analiza fizico-chimică a principalelor caracteristici de compoziție a strugurilor (zaharuri, aciditate titrabilă, antociani) s-a efectuat în a doua zi a recoltării probelor, în cadrul Laboratorului de Oenologie al Universității de Științe Agricole și Medicină Veterinară Iași. Determinarea conținutului în antociani al strugurilor s-a efectuat prin colorimetrie [5].

Pentru efectuarea cercetărilor prevăzute în partea a doua a lucrării, la data de 4 octombrie (la soiurile Fetească neagră și Merlot) și la 7 octombrie (la soiurile Cabernet Sauvignon și Băbeasca neagră), de la câte 50–60 butuci de viță de vie din fiecare soi, au

fost prelevate probe de struguri, de câte 2–3 kg (sub formă de fragmente de ciorchini de câte 3–4 boabe).

După ce boabele au fost detașate de pe ciorchini, acestea au fost selectate (numărate și cântărite) conform datelor prezentate în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Date privind selectarea boabelor**

| Soiul                                            | Boabe selectate |             |             |       | Boabe luate în lucru (alese) |             |              |
|--------------------------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------|------------------------------|-------------|--------------|
|                                                  | Categoria       | Număr boabe | Procent (%) | Alese | Varianta                     | Număr boabe | Greutate (g) |
| <b>Cabernet Sauvignon</b><br>(492 boabe = 527 g) | I               | 121         | 24,59       | 12    | 1                            | 50          | 55,2         |
|                                                  | II              | 254         | 51,63       | 26    | 2                            | 50          | 55,3         |
|                                                  | III             | 117         | 23,78       | 12    | 3                            | 50          | 53,8         |
|                                                  | IV              |             |             |       | 4                            | 50          | 53,1         |
| <b>Merlot</b><br>(528 boabe = 698 g)             | I               | 71          | 13,15       | 7     | 1                            | 50          | 62,2         |
|                                                  | II              | 90          | 17,20       | 8     | 2                            | 50          | 67,8         |
|                                                  | III             | 51          | 10,10       | 5     | 3                            | 50          | 62,2         |
|                                                  | IV              | 316         | 59,55       | 30    | 4                            | 50          | 67,5         |
| <b>Fetească neagră</b><br>(530 boabe = 716 g)    | I               | 154         | 29,00       | 14    | 1                            | 50          | 72,5         |
|                                                  | II              | 126         | 23,70       | 12    | 2                            | 50          | 68,4         |
|                                                  | III             | 168         | 31,69       | 16    | 3                            | 50          | 68,0         |
|                                                  | IV              | 82          | 15,61       | 8     | 4                            | 50          | 65,1         |
| <b>Băbească neagră</b><br>(325 boabe = 685 g)    | I               | 27          | 8,31        | 4     | 1                            | 50          | 113,1        |
|                                                  | II              | 46          | 14,16       | 7     | 2                            | 50          | 104,5        |
|                                                  | III             | 68          | 20,92       | 11    | 3                            | 50          | 104,2        |
|                                                  | IV              | 184         | 56,61       | 28    | 4                            | 50          | 102,0        |

Apoi boabele au fost alese în vederea obținerii de probe medii, atât în vederea determinării conținutului de antociani din boabe (mg/kg boabe) cât și pentru obținerea extractului antocianic necesar pentru aprecierea profilului antocianilor, respectiv a raportului dintre aceștia.

Conform datelor prezentate în tabelul 1 variantele 2 din soiul Cabernet Sauvignon (G = 55,3g), 3 din soiul Merlot (G = 62,2g), 2 din soiul Fetească neagră (G = 68,4g) și 3 din soiul Băbească neagră (G = 104,2g) au fost prelucrate conform metodologiei pentru determinarea conținutului de antociani din struguri (boabe).

Pentru determinarea profilului antocianilor din boabele strugurilor s-au folosit variantele 4 din soiul Cabernet Sauvignon (G = 53,1g), 1 din soiul Merlot (G = 62,2g), 3 din soiul Fetească neagră (G = 68,0g) și 2 din soiul Băbească neagră (G = 104,5g). Boabele de struguri au fost prelucrate astfel: mai întâi au fost introduse în congelator, pentru înghețare timp de 2–3 zile (pentru a putea fi mai ușor de decojit), după care piețele au fost separate cu atenție și introduse în câte 30 ml de soluție de metanol p.a. acidulată cu HCl 2 % (5:1 v/v sau la 100 ml metanol p.a. sau adăugat 20 ml HCl conc.). Apoi aceste soluții au fost introduse din nou în congelator pentru ca pereții celulari ce formează piețele boabelor să se spargă sub acțiunea înghețului și să fie eliberați compușii de culoare (antocianii). Extractele au fost ținute la congelator timp de 48 de ore. După macerarea extractelor, timp de 48 de ore la frig, înaintea analizei maceratul s-a filtrat prin tifon și s-a termostatat la temperatura camerei. Apoi extractele antocianice au fost centrifugate și filtrate.

Pentru stabilirea profilului antocianilor s-au înregistrat cromatograme prin HPLC (cromatografia de lichide de înaltă presiune) utilizând un cromatograf Hewlett-Packard 1100, folosindu-se o coloană C18 și un detector UV-VIS. Citirea s-a făcut la 519 nm. Ca eluent A s-a folosit apă:acid formic:acetonitril 87:10:3, iar ca eluent B apă:acid formic:acetonitril 40:10:50, cu gradient crescător de eluent B de la 6 % până la 60 %. Deoarece determinarea cantitativă a fiecărui antocian din extractul antocianic este dificilă și

costisitoare, rezultatele în cazul acestor compuși se interpretează mai ușor din prisma rapoartelor procentuale de arii; malvidin-3-monoglocozidul fiind cu aria peakului cea mai mare, raportarea s-a făcut la acesta. Un parametru de diferențiere în cazul strugurilor negrii poate fi, la fel ca la vinuri, suma antocianilor esterificați (acetilați și cumarilați), precum și raportul dintre aceștia (antocianii acetilați/antocianii cumarilați). Acești ultimi parametri dau o diferențiere netă între soiurile de struguri cu potențial antocianic ridicat și cele mai puțin colorate.

Analizele fizico-chimice s-au efectuat folosind metodele indicate în standardele de stat și internaționale în vigoare sau în literatura de specialitate [10, 11].

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Datele referitoare la maturarea strugurilor (masa a 100 boabe, zaharurile totale, aciditate titrabilă, antociani) sunt prezentate în tabelul 2.

*Tabelul 2*

**Date privind maturarea strugurilor**

| Principalele caracteristici de compoziție                               | Soiul         |      |       |       |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------|------|-------|-------|
|                                                                         | Data analizei |      |       |       |
|                                                                         | 30.08         | 9.09 | 19.09 | 29.09 |
| <b>Cabernet Sauvignon</b>                                               |               |      |       |       |
| Masa a 100 boabe (g)                                                    | 78            | 92   | 101   | 109   |
| Zaharuri totale (g/l)                                                   | 122           | 144  | 170   | 194   |
| Aciditate titrabilă (g/l C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ) | 8,34          | 7,80 | 6,73  | 5,66  |
| Antociani (mg/kg boabe)                                                 | 524           | 811  | 1080  | 1336  |
| <b>Merlot</b>                                                           |               |      |       |       |
| Masa a 100 boabe (g)                                                    | 125           | 136  | 145   | 136   |
| Zaharuri totale (g/l)                                                   | 136           | 157  | 178   | 205   |
| Aciditate titrabilă (g/l C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ) | 9,25          | 8,01 | 7,12  | 6,56  |
| Antociani (mg/kg boabe)                                                 | 604           | 785  | 952   | 1186  |
| <b>Fetească neagră</b>                                                  |               |      |       |       |
| Masa a 100 boabe (g)                                                    | 133           | 144  | 155   | 141   |
| Zaharuri totale (g/l)                                                   | 138           | 154  | 177   | 208   |
| Aciditate titrabilă (g/l C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ) | 8,84          | 7,62 | 7,01  | 6,36  |
| Antociani (mg/kg boabe)                                                 | 580           | 807  | 934   | 1102  |
| <b>Băbească neagră</b>                                                  |               |      |       |       |
| Masa a 100 boabe (g)                                                    | 186           | 206  | 223   | 218   |
| Zaharuri totale (g/l)                                                   | 112           | 135  | 169   | 198   |
| Aciditate titrabilă (g/l C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ) | 9,98          | 8,45 | 7,78  | 6,25  |
| Antociani (mg/kg boabe)                                                 | 221           | 342  | 505   | 634   |

Datele privind caracteristicile de compoziție ale strugurilor în momentul culesului, pentru fiecare soi în parte, sunt prezentate în tabelul 3.

Astfel, se observă că producția de struguri, pentru fiecare soi în parte, în corelație cu principalele caracteristici de compoziție (zaharuri totale, aciditate titrabilă, pH, antociani), au avut valori tipice pentru obținerea de vinuri de calitate cu denumire de origine controlată (DOC), după cum urmează: DOC-CMD (Cabernet Sauvignon, Merlot, Băbească neagră); DOC-CT (Fetească neagră).

Tabelul 3

## Principalele caracteristici de compoziție ale strugurilor la recoltare

| Caracteristicile de compoziție                                        | Soiul              |         |                 |                 |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------|---------|-----------------|-----------------|
|                                                                       | Cabernet Sauvignon | Merlot  | Feteasca neagra | Babeasca neagra |
| Data recoltării                                                       | 7.10               | 4.10    | 4.10            | 7.10            |
| Masa a 100 boabe (g)                                                  | 107                | 132     | 135             | 211             |
| Zaharuri totale (g/l)                                                 | 200                | 210     | 214             | 205             |
| Acidit. titrabilă (g/l C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ) | 5,52               | 6,40    | 6,28            | 6,17            |
| pH                                                                    | 3,33               | 3,33    | 3,38            | 3,34            |
| Antociani (mg/kg boabe)                                               | 1353               | 1156    | 1048            | 689             |
| Producția                                                             |                    |         |                 |                 |
| butuc (kg)                                                            | 1,16               | 2,14    | 2,01            | 2,50            |
| hectar (tone)                                                         | 3,82               | 7,05    | 6,64            | 8,25            |
| Categoria de calitate                                                 | DOC-CMD            | DOC-CMD | DOC-CT          | DOC-CMD         |

Conținutul în antociani, exprimat în mg/kg boabe, a avut valori cuprinse între 689 la soiul Băbească neagră și 1353 la soiul Cabernet Sauvignon. Aceste valori, în corelație cu celelalte caracteristici de compoziție, evidențiază datele specifice unui an de recoltă bun din punct de vedere atât al potențialului antocianic (de culoare) cât și al caracteristicilor de calitate. S-a trecut apoi la trasarea profilului antocianilor la extractele antocianice obținute din pielea boabelor la cele patru soiuri de struguri, respectiv Cabernet Sauvignon, Merlot, Fetească neagră și Băbească neagră.

Pentru fiecare cromatogramă s-au identificat și apoi s-au calculat proporțiile relative ale următorilor antociani: delfinidină-3-monoglicozid (Dp), cyanidină-3-monoglicozid (Cy), petunidină-3-monoglicozid (Pt), peonidină-3-monoglicozid (Po) malvidină-3-monoglicozid (Mv), peonidină-3-monoglicozid acetilat (Po-a), malvidină-3-monoglicozid acetilat (M-a), peonidină-3-monoglicozid cumarilat (Po-cm), malvidină-3-monoglicozid cumarilat (M-cm).

Din cromatogramele obținute s-au extras, în tabelul 4, ariile peakurilor (în mAU\*s) ale antocianilor (din pielea boabelor) pentru cele patru soiuri studiate.

Astfel, în cazul Dp (delfinidină-3-monoglicozid) aria peakurilor a avut valori cuprinse între 3825,2 și 16094,3, cea mai mare la Cabernet Sauvignon (soiul cel mai colorat), iar cea mai mică la Băbească neagră (soiul cel mai puțin colorat). O situație asemănătoare se poate observa și la Mv (malvidină-3-monoglicozid). Ceilalți antociani principali (cyanidină-3-monoglicozid (Cy), petunidină-3-monoglicozid (Pt), peonidină-3-monoglicozid (Po)) au avut aria peakurilor mai mare la soiul Merlot și valori descrescătoare, în ordinea Cabernet Sauvignon, Fetească neagră, Băbească neagră.

Un parametru de diferențiere în cazul strugurilor negri poate fi, la fel ca la vinuri, suma antocianilor esterificați (acetilați și cumarilați), precum și raportul dintre aceștia (antociani acetilați/antociani cumarilați). Suma ariilor peakurilor antocianilor acetilați și cumarilați (peonidină-3-monoglicozid acetilat (Po-a), malvidină -3 - monoglicozid acetilat (M-a), peonidină-3-monoglicozid cumarilat (Po-cm), malvidină-3-monoglicozid cumarilat (M-cm), a avut valorile: 15600,2 la soiul Merlot, 12513,1 la soiul Fetească neagră, 11416,0 la soiul Cabernet Sauvignon și 17217,7 la soiul Băbească neagră. Raportul ariilor peakurilor dintre antocianii acetilați și cei cumarilați a evoluat în sens

descrescător în ordinea: 0,28 la soiul Merlot, 0,26 la soiul Fetească neagră, 0,22 la soiul Cabernet Sauvignon și 0,18 la soiul Băbească neagră.

Tabelul 4

**Aria peakurilor (în mAU\*s) antocianilor (din pielea boabelor) luați în studiu**

| Antociani                   | Soiul de struguri  |          |                 |                 |
|-----------------------------|--------------------|----------|-----------------|-----------------|
|                             | Cabernet Sauvignon | Merlot   | Fetească neagră | Băbească neagră |
| Dp                          | 16094,3            | 14235,4  | 10174,7         | 3825,2          |
| Cy                          | 3128,2             | 3989,8   | 1568,8          | 972,10          |
| Pt                          | 11927,5            | 12968,5  | 10390,5         | 5614,9          |
| Po                          | 10414,2            | 14733,6  | 8839,0          | 7565,5          |
| Mv                          | 68622,9            | 53516,9  | 51334,4         | 49915,4         |
| Po-a                        | 979,1              | 1601,8   | 1026,1          | 199,8           |
| Mv-a                        | 1103,8             | 1794,8   | 1530,8          | 2374,6          |
| Po-cm                       | 1420,9             | 3432,1   | 1419,2          | 1507,9          |
| Mv-cm                       | 7912,2             | 8771,5   | 8537,0          | 13135,2         |
| Σ(primii 4 antociani)       | 41564,2            | 45927,3  | 30973,0         | 17977,7         |
| Σ(primii 5 antociani)       | 110187,1           | 99444,2  | 82307,4         | 67893,1         |
| Σ(antocianilor acetilați)   | 2082,9             | 3396,8   | 2556,9          | 2574,4          |
| Σ(antocianilor cumarilați)  | 9333,1             | 12203,9  | 8956,2          | 14643,1         |
| Σ(toți antocianii)          | 121603,1           | 115044,4 | 94820,5         | 85110,6         |
| Σ(antoc. acet.+antoc. cum.) | 11416,0            | 15600,2  | 12513,1         | 17217,5         |
| Antoc. acet./antoc. cum.    | 0,22               | 0,28     | 0,26            | 0,18            |

Deoarece o evaluare a fiecărui antocian din extractul obținut pe baza ariilor peakurilor este mai greu de realizat, interpretarea rezultatelor se efectuează mai ușor din prisma rapoartelor procentuale de arii ale principalilor antociani din struguri. Astfel, malvidina-3-monoglocozid, având aria peakului cea mai mare, s-a considerat important ca raportarea să se facă la acesta.

Tabelul 5

**Valori ale raporturilor dintre antociani principali (%) raportați la concentrația malvidinei din pielea boabelor de struguri luați în studiu**

| Raporturile dintre antociani | Soiul de struguri  |        |                 |                 |
|------------------------------|--------------------|--------|-----------------|-----------------|
|                              | Cabernet Sauvignon | Merlot | Fetească neagră | Băbească neagră |
| Dp/Mv                        | 23,45              | 26,60  | 19,82           | 7,66            |
| Cy/Mv                        | 4,56               | 7,46   | 3,06            | 1,95            |
| Pt/Mv                        | 17,38              | 24,23  | 20,24           | 11,25           |
| Po/Mv                        | 15,18              | 27,53  | 17,22           | 15,16           |
| Po-a/Mv                      | 1,43               | 2,99   | 2,00            | 0,40            |
| Mv-a/Mv                      | 1,61               | 3,35   | 2,98            | 4,76            |
| Po-cm/Mv                     | 2,07               | 6,41   | 2,76            | 3,02            |
| Mv-cm/Mv                     | 11,53              | 16,39  | 16,63           | 26,31           |

Conform datelor din tabelul 5 pentru fiecare soi de struguri în parte s-au calculat valorile rapoartelor dintre antocianii principali (%), prin raportare la concentrația malvidinei din pielea boabelor analizate.

## CONCLUZII

1. Rezultatele obținute, atât sub aspectul cantitativ al recoltelor de struguri cât și sub aspectul calitativ al strugurilor reflectă, în general, un an favorabil obținerii unor vinuri roșii de calitate superioară cu denumire de origine (DOC), bine armonizate din punct de vedere al culorii cu celelalte caracteristici de compoziție.

2. Sumele ariilor picurilor reliefează potențialul de culoare a soiurilor negre studiate, fiind în corelație directă cu cantitatea de antociani (în mg/kg boabe) din struguri.

3. Rapoartele procentuale de arii ale principalilor antociani din struguri vor putea fi folosite la stabilirea identității și autenticității soiurilor negre cultivate în podgoriile Moldovei.

## BIBLIOGRAFIE

1. **Bourzeix M., 1976** - *Les composés phénoliques du raisin et du vin*. Bulletin O.I.V., vol. 49, nr. 550, Paris.
2. **Pirie A. J. G., Mullins M. G., 1980** - *Concentration of phenolics in the skin of grape berries during fruit development and ripening*. American Journal of Enology and Viticulture, U.S.A., vol. 31, nr. 1.
3. **Cotea D.V., 1985** - *Tratat de Oenologie*, vol. 1. Ed. Ceres, Bucuresti,
4. **Macici M., Stoian V., Giosanu T., Popescu I.V., Kontek A., Kontek Adriana, Nanu I., Avramescu Maria, 1990** - *Tehnologii moderne de producere a vinurilor*. I.C.V.V. Valea Călugărească.
5. **Mazza G., Miniati E., 1993** - *Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains*. CRC Press, London.
6. **Wittkowski R., 1999** - *Possibilités analytiques et statistiques pour vérifier l'authenticité des vins*. Bulletin O.I.V., vol. 72, nr. 825-826, Paris.
7. **Cotea V.V., Coșofreț S., Nechita B., Odăgeriu Gh., 2002** - *Particularités de l'authenticité et typicité du vin Fetească neagră*. XXVII<sup>eme</sup> Congrès Mondial de la Vigne et du Vin et 82<sup>eme</sup> Assemblée Générale de l'O.I.V., 24-28 juin, Bratislava, Slovak Republic, 2002.
8. **Coșofreț S., Cotea V.V., 2003** - *Modificarea raportului antocianilor la vinurile roșii în cursul operațiilor de limpezire*. Analele Universității Dunărea de Jos Galați.
9. **Coșofreț S., Niculaua M., Odăgeriu Gh., Cotea V.V., Zamfir C., 2005** - *Cercetări asupra modificărilor profilului antocianilor la vinul Fetească neagră în urma unor tratamente de limpezire*. Lucrări științifice, seria Horticultură, U.Ș.A.M.V. vol. 48, Iași.
10. **\*\*\*, 1988** - *Colectie de standarde pentru industria vinului si bauturilor alcoolice*. Ministerul Industriei Alimentare, Bucuresti.
11. **\*\*\*, 2005** - *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et de moûts*. Office International de la Vigne et du Vin, Édition Officielle, juin, Paris.