

REZUMAT

Cuvinte cheie: tratamente prefermentative, acid oxalic, cărbune activ, papaină.

La ora actuală, vinificația dispune de tehnologii, practici și produse oenologice ce permit elaborarea de vinuri cu însușiri compoziționale superioare. Dintre acestea, un rol important în deciderea calității viitorului vin îl au tratamentele oenologice efectuate în etapa prefermentativă de obținere a vinurilor. Acestea se fac cu scopul de a prevenii, ameliora sau înlătura unele defectele cauzate de starea precară de sănătate a recoltei, de modul de prelucrare al strugurilor. În funcție de direcțiile de utilizare, aceste tratamente aduc și modificări în compoziția chimică a vinului.

Studiul de față a avut ca scop principal obținerea de date referitoare la influența tratamentelor prefermentative asupra compoziției vinurilor albe din podgoria Iași.

Lucrarea este structurată în 8 capitole. În primele două capitole sunt prezentate tratamentele prefermentative aplicate în industria vinurilor și stadiul actual al cercetărilor privind conținutul de acizi și metale din vinurile albe. În următoarele șase capitole, partea experimentală, sunt prezentate cadrul instituțional în care s-au desfășurat cercetările, materialul, metoda și tehnicile de analiză utilizate, rezultatele obținute și interpretarea lor, precum și concluziile generale. Teza de doctorat cuprinde 224 pagini, în care sunt incluse 29 de tabele, 41 figuri și fotografii color și ce 151 titluri bibliografice.

Pentru a putea evalua influența exercitată de tratamente asupra compoziției chimice a vinului, s-au determinat parametri fizico-chimici uzuali (concentrația alcoolică, aciditatea totală, aciditatea volatilă, substanțele reducătoare, extract sec total, extract nereducător, SO₂ liber, SO₂ total, densitatea, pH-ul, conductivitatea), conținutul de compuși polifenolici totali, conținutul de acizi și metale din vin. De asemenea vinul a fost caracterizat și din punct de vedere cromatic prin metoda CIE Lab76, iar pentru identificarea și cuantificarea principalelor caracteristici olfactive și gustative s-a realizat profilului aromatic al vinurilor prin analiză organoleptică.

Pentru realizarea obiectivelor propuse în teza de cercetare s-au luat în studiu două soiuri de struguri pentru vin: Aligoté și Tămâioasă românească.

Strugurii recoltați la maturitate tehnologică au fost procesați după tehnologia de obținere a vinurilor albe. Mustul obținut în urma zdrobirii și desciorchinării strugurilor a fost transferat în vase de sticlă, iar înaintea pornirii fermentației alcoolice s-au efectuat tratamente cu produse oenologice și cât și cu preparate neconvenționale, astfel obținându-se următoarele variante: V1 - acid oxalic – 0,6 g/L, V2 - acid lactic – 3 g/L, V3 - acid succinic – 2 g/L, V4 - silicat de sodiu – 2,4 g/L, V5 - tanin – 5 g/hL, V6 - bentonită – 100 g/hL, V7 - grafen – 100 g/hL, V8 - chitosan – 100 g/hL, V9 - cărbune activ – 100 g/hL, V10 – proteinază (Bacillus neutral) – 0,05 g/L, V11 - α -amilază – 0,05 g/L, V12 - papaina – 0,05 g/L, V13 – preparat din proteine vegetale, pereți celulari de drojdii, bentonită – 0,05 g/L.

S-au obținut și variantele martor (M), probe la care nu s-au aplicat tratamente prefermentative, față de care s-au raportat vinurile tratate. După desavârșirea fermentației alcoolice, vinurile de Aligoté și de Tămâioasă românească au fost filtrate grosier și steril cu ajutorul unui dispozitiv de filtrare-umplere Enomatic Tenco®. Imediat după ce s-a administrat o doză de dioxid de sulf de 40 mg/L per sticlă, acestea au fost dopuite semiautomat cu un dispozitiv Mini T.S®, iar la 6 luni de la îmbuteliere, probele de vin au fost analizate.

S-a observat că la vinurile de Aligoté din 2011, tratamentele efectuate în etapa prefermentativă au condus la creșterea concentrației alcoolice din vin, valorile obținute fiind cuprinse între 9,57% vol. (M) și 10,49% vol. (V12). Cele mai ridicate valori ale concentrației alcoolice au fost înregistrate de variantele tratate cu preparate enzimatice datorită eliberării nutrienților prin hidroliza proteinelor, fapt ce a favorizat declanșarea și desfășurarea fermentației alcoolice în condiții optime (Cotea V.D. și colab., 2009). În ce privește conținutul de substanțe reducătoare, acesta clasează vinurile ca fiind seci.

La vinurile de Aligoté din 2012, tratamentele de limpezire efectuate cu chitosan (V8) și grafen (V7) au înregistrat valorile cele mai mici ale concentrației alcoolice, 12,12% vol. respectiv 12,54% vol. În schimb, enzimele au avut un efect benefic ca și în cazul vinurilor de Aligoté din 2011, valoare maximă a concentrației alcoolice de 13,73% vol. fiind înregistrată cazul tratamentului cu papaină. În urma determinării zaharurilor reducătoare din vin s-a observat că acestea prezentau valori cuprinse între 1 și 12,59 g/L; astfel, probele de vin M, V4, V5, V9, V10, V12 au fost seci, V3, V4, V6, V7, V11, V13 au fost demiseci, iar V1 și V8 au fost demidulci. Vinurile care au fost tratate cu silicat de sodiu (V4), grafen (V7) și cărbune activ (V9) au fermentat malolactic, acest lucru fiind observat în urma creșterii pH-ului și acidității volatile, odată cu scăderea ușoară a acidității totale a vinului.

La vinurile de Tămâioasă românească din 2011, concentrația alcoolică a prezentat valori ridicate în cazul vinurilor limpezite cu grafen (13,48% vol.) și chitosan (13,36% vol), în schimb, vinul care a fost limpezit cu cărbune activ (V9) a înregistrat cea mai mică valoare a concentrației alcoolice (12,64% vol.). În ce privește vinurile de Tămâioasă românească din 2012, acestea prezintă valori ale concentrației alcoolice cuprinse între 13,6 și 14,04% vol.

Cum era de așteptat, acizii adăugați în etapa prefermentativă au contribuit la creșterea acidității totale a vinurilor, maximile fiind înregistrate de varianta tratată cu acid succinic (V3), iar capacitatea de neutralizare a silicatlui de sodiu (V4) a condus la diminuarea acidității totale.

Pentru a evidenția influența tratamentelor prefermentative asupra conținutului de compuși polifenolici s-au efectuat o serie de determinări specifice cum sunt: indicele D280 sau indicele de polifenoli totali (I.P.T.) și indicele Folin-Ciocalteu. Proprietățile de limpezire și decolorare ale cărbunelui activ (V9) și bentonitei (V6) au afectat compoziția chimică a vinului diminuând cantitatea de compuși polifenolici, în schimb tratamentul cu tanin (V5) a îmbogățit acest conținut. De asemenea s-a remarcat faptul că, odată cu degradarea proteinelor din vin sub acțiunea proteinazei (V10), a avut loc și o diminuare a conținutului de compuși polifenolici. Acest lucru se explică prin faptul că protidele rezultate precipită mai ușor cu taninul din vin.

Determinarea acizilor organici din vinuri s-a realizat cu ajutorul cromatografiei lichide de înaltă performanță (HPLC). La vinurile de Aligoté din 2011, conținutul de acid tartaric a prezentat valori cuprinse între 2,02 g/L (V4) și 2,65 g/L (V1). La vinurile din 2011, conținutul cel mai ridicat de acid tartaric a fost înregistrat tot de varianta tratată cu acid oxalic (V1 – 2,33 g/L). Cele mai mici cantități de acid malic s-au aflat în vinurile din 2011 care au fost tratate cu silicat de sodiu (V4 - 0,37 g/L), grafen (V7 - 0,94 g/L) și cărbune (V9 - 0,4 g/L) și tot în aceste vinuri s-au înregistrat și cele mai ridicate valori în ce privește concentrația de acid lactic (scoțând din discuție proba tratată cu acid lactic), ceea ce denotă faptul că acestea au fermentat malolactic.

La vinurile de Aligoté din 2012, acidul malic s-a aflat în cantități mai mari în probele tratate cu acizi (V1, V2, V3), iar cantitate foarte mică s-a găsit în proba tratată cu chitosan (V8 – 0,0014 g/L). Vinurile care au fost tratate prefermentativ cu silicat de sodiu (V4), tanin (V5) și cărbune (V9) au fermentat malolactic, fapt ce a determinat creșterea concentrației de acid lactic din vin. Acest lucru s-ar datora metabolizării acidului malic de către bacteriile lactice în acid lactic și dioxid de carbon. Cantitățile cele mai mici de acid lactic au

înregistrate în probele de vin tratate cu acidul oxalic (V1), acidul succinic (V3) și grafen (V7).

O parte din vinurile de Aligoté din 2012 au prezentat valori ridicate ale conținutului de acid acetic, peste limitele normale, cu un maxim înregistrat de proba tratată cu bentonită (V6 – 0,77 g/L).

Tratamentele prefermentative au condus la reducerea conținutului de acid fumaric din vinurile de Aligoté din 2011 comaprativ cu varianta martor, iar în cele din 2012, s-a aflat sub limita de detecție în vinurile tratate cu bentonită, tanin și proteinază.

În cazul vinurilor de Tămâioasă românească din 2011, cantitatea de acid tartric din vin s-a diminuat în urma aplicării tratamentelor prefermentative de la 1,85 g/L (M) până la 1,44 g/L (V4), în schimb cantitatea de acid malic a crescut datorită efectuării acestor tratamente (1,61 g/L – V6 față de 1,24 g/L – M). Pentru vinurile din 2012, tratamentul cu silicat de sodiu a avut același efect ca și în cazul vinurilor din 2011, adică a contribuit la reducerea cantității de acid tartric din vin. Conținutul de acid malic nu a prezentat variații majore, valorile obținute fiind cuprinse între 1,51 g/L (V7) și 1,77 g/L (V4). Aplicarea tratamentelor prefermentative au condus la diminuarea conținutului de acid citric din vin de la 0,88 g/L (M) la 0,35 g/L (V9).

Deoarece s-au efectuat tratamente cu acid oxalic, acid lactic și acid succinic în etapa prefermentativă, cantitățile acestor acizi organici determinate în vin sunt foarte mari comparativ cu celelalte tratamente.

Neluând în discuție sursa directă de sodiu care este silicatul de sodiu, tratamentele efectuate cu acid lactic (V1), acid oxalic (V2), proteinază - *Bacillus neutral* (V10) și α -amilază (V11) au condus la mărirea cantității de sodiu din vinurile de Aligoté obținute în 2011. O reducere a cantității de sodiu în vinurile din 2011 se remarcă la V3, V7, V8, V9, V12, unde valorile sunt cuprinse între 0,16–8,87 mg/L, în schimb tratamentele cu acizi organici (V1 și V3) și preparate enzimatice (V10, V11, V12) au redus concentrația de sodiu din vinurile realizate în 2012. Tratatamentul cu acid oxalic (V1) a favorizat apariția oxalatului de calciu, care prin depunerea sa, a determinat reducerea nivelului de calciu din vin până la 32,81 mg/L în proba de vin obținută în 2011 și 13,49 mg/L în cea din anul 2012. Un alt tratament care a contribuit la diminuarea acestui conținut a fost cel cu silicatul de sodiu (V4). Valorile maxime ale conținutului de calciu au fost înregistrate în probele de vin tratate prefermentativ cu proteine vegetale.

Limita maximă admisă de zinc a fost depășită în vinurile obținute în 2012 în cazul variantelor tratate cu tanin (V5) și papaină (V12). Un nivel scăzut de zinc se remarcă tot la vinurile obținute în 2012, la V3 (0,06 mg/L), V4 (0,20 mg/L) și V8 (0,22 mg/L).

Conținutul în cupru s-a aflat sub limita de detecție la vinurile obținute în anul 2011 și la variantele tratate cu acid oxalic (V1), silicat de sodiu (V4), bentonită (V6), grafen (V7) și cărbune activ (V9) din 2012.

În cazul vinurilor de Tămâioasă românească, tratamentul cu silicat de sodiu a înregistrat valori ale conținutului de sodiu de 303,75 mg/L la vinurile din 2011 și 158,81 mg/L la vinurile din 2012, depășind cu mult limita normală de sodiu în vin (60 mg/L). La vinurile din 2011, această limită a fost depășită și de variantele V2, V5, V6, V8. Proba de vin la care s-a efectuat tratament cu prepart pe bază de proteine vegetale + pereți celulari + bentonită (V13) a contribuit la creșterea concentrației de calciu în vin cu mult peste limita normală de 200 mg/L.

O cantitate importantă de fier, ce depășește limita admisă, se observă în probele de vin din 2012 care s-au obținut în urma aplicării tratamentelor prefermentative cu acid oxalic (V2 - 10,04 mg/L), acid succinic (V3 - 9,58 mg/L), chitosan (V8 - 11,86 mg/L), proteinază - *Bacillus neutral* (V10 15,27 mg/L) și bentonită (V6 - 7,19 mg/L). Pentru vinurile de Tămâioasă românească din 2011, valorile cele mai ridicate sunt obținute de varianta martor (V - 12,99 mg/L), precum și de tratamentele cu bentonită (V6 - 17,19 mg/L) și cu grafen (V7 - 12,73 mg/L). Limită maximă admisă de zinc a fost depășită în vinurile din 2012 în cazul variantei martor (9,35 mg/L), tratamentului cu tanin, (7,57 mg/L) și cu carbune activ, (6,11 mg/L). Cuprul s-a aflat sub limita de detecție în probele de vin obținute în 2011 și în varianta de vin din 2012 tratată cu tanin.

În ce privește influența tratamentelor prefermentative asupra caracteristicilor cromatice ale vinurilor, rezultatele parametrului **L** arată că vinurile de Aligoté și Tămâioasă românească obținute în urma aplicării tratamentelor cu cărbune activ sunt cele mai clare. În cazul vinurilor de Aligoté, diferențe de culoare față de varianta martor prezintă variantele tratate cu tanin, bentonită și cărbune la vinurile obținute în anul 2011 și chitosan, cărbune și proteine vegetale la vinurile din 2012. Diferență de ton față de proba martor prezintă variantele care au tratate cu tanin, bentonită, proteinază în anul 2011 și chitosan și papaină în anul 2012. Parametrul **a** determinat la vinurile de Tămâioasă românească înregistrează și valori pozitive ceea ce denotă faptul că pe lângă prezența compușilor de culoare vezuie, în

vin sunt prezenți și compuși de culoare roșie. Diferențe de culoare față de martor prezintă variantele tratate cu cărbune active.

Profilul senzorial al vinurilor obținute din soiul Aligoté, a fost influențat de tratamentele prefermentative; astfel tratamentele cu acizi au imprimat vinului o aromă de fructe verzi, iar cele cu enzime o aromă de flori de câmp și fructe coapte, fructe exotice; caracterul de vegetal a prezentat o intensitate mai ridicată în cazul vinurilor tratate cu acid succinic și silicat de sodiu. În urma evaluării profilului gustativ, s-a observat că o aciditate mai pronunțată s-a perceput în probele tratate cu acizi, iar vinurile cu o textură mai bună au fost cele care au fost obținute în urma tratamentelor cu preparate enzimatic.

Profilul aromatic al vinurilor de Tămâioasă românească a fost influențat de tratamentele aplicate în etapa prefermentativă; arome intense de fructe coapte și exotice au fost percepute în proba martor și în cele tratate cu oxalic; note intense de flori de câmp au fost sesizate și în vinurile tratate cu α -amilază, papaină și proteine vegetale. Prin aplicarea tratamentelor cu acid oxalic s-au obținut vinuri cu textură și persistență gustativă.

În urma analizei statistice s-a observat că la vinurile obținute în 2011, tratamentele prefermentative au influențat distinct semnificativ conținuturile de acid tartric, calciu și fier și foarte semnificativ cantitățile de acid lactic, acid acetic, acid succinic, acid oxalic și sodiu, iar soiul a influențat semnificativ concentrațiile de potasiu și zinc, distinct semnificativ conținutul de acid malic și foarte semnificativ conținuturile de acid tartric, acid acetic, acid citric și acid shikimic.

La vinurile din 2012, tratamentele prefermentative au avut o influență distinct semnificativă asupra concentrației de calciu și foarte semnificativă în ceea ce privește conținuturile de acid lactic, acid succinic, acid oxalic și sodiu. Soiul a influențat distinct semnificativ concentrația de acid lactic și foarte semnificativ concentrațiile acizilor: malic, acetic, citric, fumaric și shikimic. Conținutul de metale din vin nu a fost influențat de soi cu excepția calciului, unde influența a fost semnificativă și a cuprului, unde influența a fost foarte semnificativ.

