

REZUMAT

Lucrarea are ca scop obținerea de date referitoare la caracteristicile calitative și cantitative ale unor compuși fenolici, în special a substanțelor tanante din strugurii unor soiuri albe și negre din Podgoria Iași, pe parcursul perioadei de maturare a acestora, precum și din vinurile realizate prin diferite tehnologii de vinificare, dar și din materialul epuizat (pielețe și semințe) rezultat în urma procesului de vinificare.

Toate aceste aspecte au fost studiate doi ani, în 2010 și 2011 pentru a putea surprinde o așteptată influență a anului în privința unor caracteristici de compoziție ale strugurilor și ale vinurilor obținute.

Teza de doctorat cuprinde 239 pagini, în care sunt incluse 33 tabele, 86 figuri și fotografii color, bibliografia ce conține 152 titluri, precum și 24 documente anexe, fiind structurată în două părți. Prima parte a lucrării cuprinde introducerea și două capitole referitoare la stadiul actual al cunoașterii problematicii abordate, iar partea a doua, reprezintă cercetările proprii, prezentate în cinci capitole, incluzând și concluziile.

Capitolul I, intitulat *Stadiul actual al cercetărilor privind compușii fenolici din struguri și vinuri* este structurat pe două subcapitole. În subcapitolul 1.1 sunt prezentate noțiuni generale despre compușii fenolici din struguri și vinuri privind importanța și clasificarea acestora.

Compușii fenolici joacă un rol important în producerea vinului fiind implicați în definirea însușirilor organoleptice ale acestuia, intervenind asupra fermității, rotunjimii, astringenței, duriității, și chiar catifelării, și au un rol important în alcătuirea tipicității acestora (Popa A., 2008).

Ținând seama de prezența în moleculă a altor grupe ($-H$, $-O-CH_3$, $-COOH$) pe lângă grupa $-OH$, ca și a unor resturi de alte substanțe (zaharuri, acizi etc.), în categoria compușilor fenolici se poate include un ansamblu de compuși cu caracter fenolic dat de acizi fenolici (hidroxibenzoici, hidroxicinamici, stilbeni), fenoli volatili, substanțe tanante (hidrolizabile și condensate), substanțe colorante (antocianidine și flavone) (Garrido J. și Borges Fernanda, 2011).

În subcapitolul 1.2 sunt prezentate date referitoare la proprietățile taninurilor din struguri și vinuri, precum și clasificarea taninurilor.

Substanțele tanante se găsesc în toate organele viței de vie, inclusiv în struguri, respectiv în ciorchini, pielețe, semințe și miez. Din cantitatea existentă în struguri, până la 20% poate trece în must și/sau vin, în raport de tehnologia aplicată.

În funcție de structură și proprietăți, altele decât cele tanante, aceste substanțe se împart în taninuri hidrolizabile (galotaninuri, elagotaninuri) și nehidrolizabile (catechine, proantocianidine).

În capitolul al II-lea al lucrării, ***Stadiul actual al cercetărilor privind tehnologiile de obținere a vinurilor***, sunt prezentate tehnologiile de obținere a vinurilor albe și roșii ce au făcut obiectul studiului.

Tehnologia de producere vinurilor albe este cea mai pretențioasă, deoarece prelucrarea strugurilor trebuie să se realizeze într-un interval de timp cât mai scurt și trebuie evitat, pe cât posibil, contactul mustului cu aerul și părțile solide ale strugurilor. Intervențiile mecanice asupra strugurilor trebuie să aibă un caracter menajant, pentru a se evita zdrobirea părților solide (ciorchini, semințe, pielețe) și oxidarea mustului. Orice defect tehnologic, cât de mic, se reflectă în calitatea vinurilor albe, îndeosebi în culoarea și gustul lor (Țârdea C., 2007).

În tehnologia de producere a vinurilor albe există două tendințe:

- Obținerea vinurilor de tip varietal (soi);
- Obținerea vinurilor de tip tehnologic.

Obținerea vinurilor roșii de calitate are în vedere modul în care oenologul armonizează particularitățile podgoriei și ale soiurilor cu tehnicile de vinificare ale strugurilor și cele de stabilizare și condiționare ale vinurilor, rezultatul fiind un vin cu o identitate aparte (Cotea V.V. și Cotea V.D., 2006).

Variantele adaptate și folosite în lucrarea de față sunt următoarele:

- producerea vinurilor roșii prin metoda clasică
- producerea vinurilor roșii în cisterne rotative;
- producerea vinurilor roșii prin termomacerare;
- producerea vinurilor roșii prin macerare cu microunde.

În capitolul al III lea, ***Scopul și obiectivele cercetării***, se face trecerea la cea de a doua parte a tezei CONTRIBUȚII PROPRII, prezentând o serie de considerații privind scopul și obiectivele cercetării, completate prin activitățile întreprinse în cadrul fiecărui obiectiv urmărit.

În capitolul IV, ***Cadrul organizatoric și instituțional de desfășurare a activităților de cercetare***, sunt prezentate instituțiile unde au fost efectuate aceste cercetări. Este prezentat laboratorul de oenologie al disciplinei din cadrul fermei didactice „V. Adamachi”, precum și

Centrul de Cercetări pentru Oenologie al Academiei Române, filiala Iași. Apoi sunt prezentate laboratoarele de oenologie din cadrul Institutului Vinului din Atena și al Universității Agronomice din Atena.

În capitolul V sunt prezentate *Materialul de cercetare și metodele de analiză folosite*. În acest capitol sunt incluse date despre: arealul de proveniență al soiurilor de viță de vie folosite; descrierea acestor soiuri precum și modul de obținere a extractelor din pielțe și semințe; adaptarea variantelor tehnologice de obținere a vinurilor la condițiile de laborator; metodele de analiză folosite.

În vederea realizării cercetărilor, s-au analizat strugurii din următoarele soiuri, proveniți din podgoria Iași, dar și vinurile obținute din aceștia, prin diverse tehnologii de vinificare:

– în anul 2010, strugurii de Chardonnay, Sauvignon blanc și Cabernet Sauvignon care au fost recoltați de pe teritoriul S.C.D.V. Iași; Fetească albă, Fetească regală, Fetească neagră și Merlot, recoltați de pe teritoriul fermei didactice „V. Adamachi”; Băbească neagră, recoltați de pe Dealul Cetățuia – Mănăstirea Cetățuia.

– în anul 2011, strugurii de Chardonnay și Sauvignon blanc care au fost recoltați de pe teritoriul S.C.D.V. Iași; Fetească albă, Fetească regală și Merlot recoltați din ferma didactică „V. Adamachi”; Băbească neagră recoltați de pe Dealul Cetățuia – Mănăstirea Cetățuia; Fetească neagră și Cabernet Sauvignon recoltați din ferma Cozmești (VINIA S.A.).

Analizele s-au efectuat pe baza metodelor acreditate, indicate în standardele naționale și internaționale, ca și în literatura de specialitate și au inclus:

– Metode uzuale de analiză: determinarea substanței uscate din struguri, determinarea concentrației alcoolice, determinarea acidității totale, determinarea acidității volatile, determinarea pH-ului, determinarea conținutului de zaharuri reducătoare, determinarea extractului sec total, determinarea extractului nereducător, determinarea conținutului de SO₂ liber și total, determinarea conductivității, determinarea densității relative, determinarea indicelui de permanganat (IMn).

– Metode de analiză ce utilizează tehnica spectrofotometrică: determinarea indicelui de polifenoli totali (IPT) sau indicele D₂₈₀, determinarea indicelui Folin-Ciocalteu (Fc), determinarea conținutului de antociani, determinarea conținutului în taninuri totale (indicele de metilceluloză), determinarea astringenței, determinarea procianidinelor, determinarea indicelui de HCl (gradul de polimerizare a procianidinelor din vin), determinarea culorii vinurilor prin metoda CIE L*a*b* 76.

– Metode de analiză ce utilizează tehnica HPLC (High-performance liquid chromatography): identificarea acizilor fenolici, acidului shikimic, resveratrolului; separarea și identificarea antocianilor; identificarea taninurilor.

Capitolul VI, **Rezultate obținute și interpretarea acestora**, cuprinde cea mai mare parte a tezei de doctorat, în el fiind prezentate rezultatele experimentale obținute iar în final analiza statistică a datelor și interpretarea acestora.

În privința caracterizării strugurilor pe timpul perioadei de maturare în 2010, din analiza datelor referitoare la conținutul în compuși fenolici a strugurilor (mai precis, din pielețe și semințe) se pot spune următoarele:

– gradul de maturare al strugurilor influențează conținutul în compuși fenolici, în sensul că, cu cât gradul de maturare este mai avansat și cantitatea acestor compuși este mai mare;

– în privința conținutului de taninuri totale din struguri (pielețe și semințe) se observă că gradul de maturare al strugurilor influențează conținutul în taninuri totale, încât, cu cât gradul de maturare este mai avansat și cantitatea de taninuri scade.

În privința caracterizării vinurilor obținute în 2010, se evidențiază valorile acizilor fenolici la vinul de Chardonnay, varianta prefermentativă, care are valorile cele mai mari la aproape toți acizii fenolici identificați. Diferențele dintre valorile obținute la vinurile albe sunt generate în special de factorul soi, mai puțin de factorul tehnologic.

La vinurile roșii se poate observa că valorile conținutului în acid shikimic sunt mai mari la variantele tehnologice care au presupus folosirea căldurii în etapa de macerare, în special termomacerarea, dar și macerarea cu ajutorul microundelor.

Se observă la vinurile albe că varianta prefermentativă prezintă valori mai mari ale conținutului în resveratrol, față de valorile obținute prin varianta clasică, și aceasta se datorează perioadei mai mari de contact a mustului cu boștina, ceea ce duce la o extracție mai bună a acestui compus din pielețele strugurilor. Nu se poate spune că factorul tehnologic a influențat conținutul în resveratrol din vinurile roșii, încât doar soiul a fost cel care a generat diferențele între aceste valori prin potențialul de acumulare a unor asemenea compuși.

Din analiza conținutului în compuși fenolici totali din vinurile albe, se observă, din punct de vedere tehnologic, că varianta prefermentativă prezintă valori mai mari față de varianta clasică deoarece a avut loc un contact mai îndelungat al mustului cu boștina, și astfel a fost posibilă o extracție mai bună din pielețele și semințele strugurilor a acestor compuși polifenolici. Se pare că varianta prefermentativă asigură un conținut fenolic superior vinificației clasice. Analizând valorile conținutului în compuși fenolici totali după un an de

maturare a vinurilor albe, se observă că acesta a scăzut la toate variantele experimentale, cel mai probabil în urma proceselor de policondensare ce au loc în vin.

Din punct de vedere tehnologic se observă că vinurile roșii obținute prin variantele tehnologice care au presupus folosirea căldurii (termomacerare, macerare cu ajutorul microundelor) în timpul procesului de macerare–fermentare au înregistrat valorile cele mai mari ale conținutului în compuși fenolici totali. Acest fapt semnifică o extracție mai bună a acestor compuși din struguri, prin folosirea acestor variante tehnologice.

Valorile cele mai mari ale conținutului în antociani au fost înregistrate la toate vinurile roșii, atunci când s-a folosit varianta de macerare cu ajutorul microundelor. Explicația poate fi că un tratament termic, în cazul acesta macerarea cu ajutorul microundelor, influențează extracția acestor compuși. Se poate observa că, după un an de maturare a vinurilor, valorile conținutului în antociani din probele analizate au înregistrat o scădere la majoritatea probelor, indiferent de soi sau tehnologia folosită. Această scădere a valorilor conținutului în antociani se explică prin faptul că aceștia condensează – cu formarea de flobafene care precipită (Cotea V.D., 1985).

Comparând valorile conținutului în taninuri totale din vinurile albe se observă că, din punct de vedere tehnologic, varianta prefermentativă are valori mai mari decât cele obținute prin varianta clasică. Aceasta se explică prin faptul că mustul a stat un timp mai îndelungat în contact cu boștina și astfel au fost favorizate procesele de extracție din pielețe și semințe a taninurilor.

La vinurile de Băbească neagră se poate observa că conținutul în taninuri totale prezintă valori mai mici chiar decât valorile obținute la vinurile albe, și aceasta se poate explica fie printr-un determinism de soi sau poate printr-o stare mai proastă a strugurilor recoltați ori o recoltare la momentul nepotrivit, lucruri ce n-au putut fi controlate experimental.

În ceea ce privește procianidinele, s-au înregistrat atât valori minime cât și maxime ale conținutului în acești compuși, indiferent de tehnologia de vinificare folosită.

La vinurile albe obținute prin varianta clasică, valorile gradului de polimerizare sunt mai mari, deci varianta prefermentativă pare a stimula depolimerizarea acestor compuși. La vinurile roșii se observă că valorile indicelui de HCl sunt mai mari la variantele tehnologice care au presupus folosirea căldurii (macerare cu ajutorul microundelor și termomacerare) în timpul procesului de macerare–fermentare.

Analizând valorile astringenței vinurilor albe se observă că ceea ce face diferența între aceste rezultate este tehnologia de vinificare. La toate variantele prefermentative se observă

valori mai mici față de valorile variantelor clasice, acest lucru este explicat printr-o acțiune depolimerizantă asupra compușilor ce dau astringența, exercitată de varianta tehnologică prefermentativă. Prin valorile obținute se observă o influență a soiului asupra conținutului de compuși care reprezintă astringența vinurilor roșii. Vinurile de Fetească neagră și Cabernet Sauvignon prezintă valori mai mari ale astringenței față de vinurile de Merlot sau Băbească neagră.

Se observă valori mai mari ale capacității antiradicalice la vinurile obținute din soiurile autohtone Fetească Regală și Fetească albă față de cele din soiurile cosmopolite Chardonnay și Sauvignon blanc. Valorile mai mari ale capacității antiradicalice sunt conferite de o cantitate mai mare de compuși fenolici cu caracter antiradicalic. Observăm că aceste valori mai mari predomină și la vinurile roșii obținute prin variantele tehnologice de macerare - fermentare clasică și macerare - fermentare în cisterne rotative.

În privința materialului epuizat rezultat în urma procesului de vinificare din 2011 se observă o seamă de aspecte, amintite în cele ce urmează.

Din punct de vedere tehnologic se observă că valorile conținutului în compuși fenolici obținute la materialul epuizat constituit din pielețe, rezultat din obținerea vinurilor albe prin varianta prefermentativă sunt mai mici față de valorile variantei clasice. La soiurile de struguri negri, cu excepția soiului Fetească neagră care prezintă o valoare mai mare la varianta clasică, se observă că variantele tehnologice ce au presupus folosirea căldurii (termomacerare și macerare cu ajutorul microundelor), au prezentat valori mai mari ale conținutului în compuși fenolici, valori influențate prin faptul că a existat o extracție mai slabă a acestor compuși fenolici din pielețe în timpul procesului de macerare–fermentare.

Tot din punct de vedere tehnologic se observă că valorile conținutului în compuși fenolici din materialul epuizat constituit din semințe, rezultat din obținerea vinurilor albe prin varianta prefermentativă sunt mai mici față de valorile variantei clasice. Se observă că varianta tehnologică clasică a influențat într-o mare măsură conținutul în compuși fenolici din materialul epuizat (semințe) rezultat din urma obținerii vinurilor roșii. Cu excepția soiului Cabernet Sauvignon, care are o valoare mai mare la varianta tehnologică macerare-fermentare cu ajutorul microundelor, toate celelalte soiuri au valori mai mari la varianta clasică.

Sub același unghi, din punct de vedere tehnologic, se observă că valorile conținutului în taninuri totale obținute la materialul epuizat constituit din pielețe, rezultat din obținerea vinurilor albe prin varianta prefermentativă prezintă valori mai mici față de valorile variantei clasice. Soiurile autohtone Fetească regală și Fetească albă prezintă valori cu mult mai mari față de soiurile cosmopolite Sauvignon blanc și Chardonnay, deci pielețele acestora au rămas

cu cantități mai mari de taninuri în compoziție probabil în urma caracteristicilor specifice de ordin tisular.

Tot astfel, din punct de vedere tehnologic, se observă că valorile conținutului în taninuri totale din materialul epuizat constituit din semințe, rezultat din obținerea vinurilor albe prin varianta prefermentativă sunt mai mici față de valorile variantei clasice. La soiurile Sauvignon blanc și Chardonnay valorile conținutului în taninuri totale sunt mult mai mari față de valorile obținute la soiurile autohtone Fetească regală și Fetească albă, deci semințele acestora au rămas cu cantități mai mari de taninuri în compoziție. În baza datelor obținute nu se poate spune că variantele tehnologice au influențat valorile indicelui de metilceluloză din materialul epuizat constituit din semințe, rezultat din obținerea vinurilor roșii, deoarece s-au înregistrat atât valori minime cât și maxime indiferent de tehnologie, ci mai probabil particularitățile histologice de soi

Analiza profilului taninurilor la vinurile albe obținute în 2011 arată că:

Catechina - este prezentă în toate vinurile analizate și se observă că varianta prefermentativă prezintă valori mai mici decât varianta clasică, și aceasta se explică prin faptul că varianta prefermentativă ar fi înlesnit o degradare enzimatică a catechinei.

Epicatechina - valorile obținute la varianta tehnologică prefermentativă sunt mai mari doar la vinurile obținute din soiurile cosmopolite Chardonnay și Sauvignon blanc, iar la vinurile obținute din soiurile autohtone Fetească regală și Fetească albă valorile sunt mai mari la varianta clasică.

Dimerul B₁ - valorile obținute la varianta tehnologică prefermentativă sunt mai mici doar la vinurile obținute din soiurile cosmopolite Chardonnay și Sauvignon blanc, iar la vinurile obținute din soiurile autohtone Fetească regală și Fetească albă valorile sunt mai mici la varianta clasică.

Dimerul B₂ nu a fost identificat în vinurile de Fetească regală și de Chardonnay; iar în vinurile de Sauvignon blanc a fost identificat doar în varianta prefermentativă.

Trimerul C₁ nu a fost identificat în vinurile de Fetească regală, Fetească albă și Sauvignon blanc.

EGCG (epigallocatechină-3-orto-galat) a fost identificată doar în varianta prefermentativă a vinurilor de Fetească regală.

CG (catechină-galat) a fost identificată doar în varianta prefermentativă a vinurilor de Chardonnay.

EGC (epigallocatechină) nu a fost identificată în vinurile de Sauvignon blanc.

ECG (epicatechină-3-orto-galat) nu a fost identificată în nici un vin.

Analiza profilului taninurilor la vinurile roșii obținute în 2011 evidențiază faptul că valorile următorilor compuși identificați: catechina, dimerul B₁, dimerul B₂, trimerul C₁, CG (catechină-galat), EGC (epigallocatechină) ECG (epicatechină-3-orto-galat), nu pot exemplifica că variantele tehnologice ar influența valorile acestora, deoarece s-au înregistrat atât valori minime cât și maxime, indiferent de tehnologie.

În ce privește valorile epicatechinei și a EGCG (epigallocatechină-3-orto-galat) se observă că valorile cele mai mari au fost obținute prin variantele ce au presupus folosirea căldurii (termomacerare, macerare cu ajutorul microundelor).

Capitolul VII al tezei de doctorat, prezintă **Concluzii** ce s-au desprins din analiza datelor experimentale.

Există o variabilitate atât în ceea ce privește evoluția acumulărilor în compuși fenolici totali la soiurile studiate, cât și în privința momentului atingerii maturității depline din punct de vedere fenolic al acestora.

Soiurile albe cercetate conțin în semințe o cantitate mai mare de taninuri totale decât semințele soiurilor negre, și într-un raport invers în ceea ce privește conținutul acestora din pielețe.

Referitor la conținutul în compuși fenolici totali și taninuri totale din vinurile albe obținute în cei doi ani de producție s-a demonstrat influența tehnologiei prefermentative folosite la vinificație în sensul creșterii cantitative a acestuia.

Pe lângă specificitatea imprimată de soiurile negre de struguri cercetate în ceea ce privește conținutul în compuși fenolici totali, taninuri totale și antociani din vinurile roșii, s-a observat și influența tehnologiilor mai extractive (termomacerarea și macerarea cu ajutorul microundelor) care generează valori mai ridicate ale acestor compuși.

Există diferențe între valorile conținutului în compuși fenolici totali și în taninuri totale din materialului epuizat prin vinificare (pielețe și semințe), diferențe induse atât de tehnologia folosită (tehnologiile extractive conduc la cele mai mici valori remanente) cât și de caracterul de soi, ce determină capacitatea de acumulare a acestor compuși.

Prin aplicarea testelor statistice de verificare a ipotezelor formulate s-a evidențiat clar influența statistică foarte semnificativă exercitată de factorii testați (an, tehnologie și sinergia acestor doi factori) asupra conținutului în taninuri totale și a profilului de taninuri identificate, fapt ce demonstrează clar legătura dintre acești parametri.

Se impune continuarea cercetărilor privind structura taninurilor atât din materialul epuizat în urma procesului de macerare la care sunt supuși strugurii cât și asupra pielețelor și semințelor din struguri înainte de inițierea procesului de vinificație.