



REZUMAT

Cuvinte cheie: metode de maturare, activitate antioxidantă, compuși de aromă, culoare

Maturarea vinurilor roșii este considerată o etapă esențială de rafinament, în care se produc o serie de transformări fizice, chimice și biologice, care îmbunătățesc stabilitatea vinurilor și, de asemenea, apar modificări de compoziție și organoleptice.

Cercetările aferente tezei de față au fost desfășurate cu scopul de a studia efectele diferitelor procedee de maturare, tradițională (baricuri) și accelerată / alternativă (chips-uri și stave-uri) asupra compușilor volatili și capacității antioxidante a vinurilor roșii de Fetească neagră.

Teza de doctorat cuprinde 233 pagini, în care sunt incluse 12 tabele, 62 figuri și fotografii color, bibliografia ce conține 225 titluri, precum și 6 anexe, fiind structurată în două părți.

Prima parte a lucrării cuprinde introducerea, situația vitivinicolă și două capitole referitoare la stadiul actual al cercetărilor privind procedeele de maturare a vinurilor roșii și tehnologia de producere a vinurilor roșii prin metoda clasică. A doua parte reprezintă cercetările proprii, prezentate în cinci capitole, incluzând și concluziile.

În capitolul I, **STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND PROCEDEELE DE MATURARE ALE VINURILOR ROȘII**, se expun unele generalități legate de maturarea tradițională (baricul din lemn de stejar), de maturarea alternativă (fragmente din lemn de stejar), de modificările suferite de vin în timpul procesului de maturare și de metodele de evaluare a compușilor volatili și a capacității antioxidante din vinurile roșii.

În capitolul al II-lea, **STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND TEHNOLOGIA DE PRODUCERE A VINURILOR ROȘII PRIN METODA CLASICĂ**, se descrie pe scurt procedeul tehnologic clasic în producerea vinurilor roșii, precum și fluxul tehnologic general.

În capitolul al III-lea, **SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII**, se face trecerea la cea de a doua parte a tezei, **CONTRIBUȚII PROPRII**, prezentându-se o serie de considerații privind scopul și obiectivele cercetării.

În capitolul al IV-lea, **CADRUL ORGANIZATORIC ȘI INSTITUȚIONAL DE DESFĂȘURARE A ACTIVITĂȚILOR DE CERCETARE**, sunt prezentate instituțiile unde au fost efectuate cercetările acestui studiu. Este prezentat Laboratorul de oenologie al





Universității de Științe Agricole și Medicină Veterinară ”Ion Ionescu de la Brad” Iași, precum și Laboratorul Vitenol al Universității Cordoba, Spania.

În capitolul al V-lea sunt expuse **MATERIALUL DE CERCETARE ȘI METODELE DE ANALIZĂ FOLOSITE**. În vederea realizării lucrării de față s-au luat în studiu struguri negri autohtoni, de Fetească neagră, recoltați în toamna anului 2013, din podgoria Dealurile Fălciului, Șuletea.

Strugurii cultivați în acest centru viticol au fost vinificați în cadrul stației pilot a Laboratorului de Oenologie din cadrul Facultății de Horticultură a U.Ș.A.M.V. Iași, respectând tehnologia clasică de vinificație. După stabilizarea vinului obținut, acesta a fost împărțit în 19 variante experimentale: câte 5 L de vin s-au introdus în vase din sticlă la care s-au adăugat câte 3 g/L, respectiv 5 g/L fragmente din stejar (chips-uri și stave-uri) și, de asemenea, s-au introdus câte 225 L de vin în 3 baricuri noi cu 3 grade de prăjire diferite (lejer, mediu și mediu plus). Astfel, s-au obținut următoarele variante: V0 – varianta martor, V1 – stave (mediu), V2 – stave (mediu plus), V3 – stave (forte), V4 – chips (3 g/L, neprăjit), V5 – chips (5 g/L, neprăjit), V6 – chips (3 g/L, mediu), V7 – chips (5 g/L, mediu), V8 – chips (3 g/L, mediu plus), V9 – chips (5 g/L, mediu plus), V10 – chips (3 g/L, forte), V11 – chips (5 g/L, forte), V12 – chips (3 g/L, mediu plus), V13 – chips (5 g/L, mediu plus), V14 – chips (3 g/L, mediu plus), V15 – chips (5 g/L, mediu plus), V16 – baric (lejer), V17 – baric (mediu), V18 – baric (mediu plus).

Pentru a stabili influența diferitelor procedee de maturare asupra vinului autohton de Fetească neagră s-au efectuat patru grupe de analize:

- ❖ metode uzuale de analiză: pH-ul, aciditatea totală, aciditatea volatilă, concentrația alcoolică, zaharurile reducătoare, SO₂ liber, SO₂ total și densitatea relativă;
- ❖ analize fizico-chimice speciale: compușii fenolici totali, activitatea antioxidantă totală, fracționarea compușilor fenolici, culoarea; identificarea și cuantificarea compușilor volatili majoritari și minoritari;
- ❖ analiza senzorială;
- ❖ analiza statistică;

În capitolul al VI-lea sunt prezentate **REZULTATELE OBȚINUTE ȘI INTERPRETAREA ACESTORA**, care cuprinde cea mai mare parte a tezei de doctorat, în el fiind prezentate rezultatele experimentale obținute și analizele statistice.

În ceea ce privește **influența procedeelelor de maturare asupra parametrilor fizico-chimici** ai vinurilor de Fetească neagră putem afirma că:





☼ pH-ul vinurilor de Fetească neagră a crescut în timpul procesului de maturare în toate probele studiate (stave-uri, chips-uri și baricuri), cu excepția probelor maturate cu chips-uri din stejar american, unde valorile au rămas constante;

☼ tăria alcoolică nu prezintă o variație semnificativă între 1,5 și 3 luni de maturare, de unde reiese că diferitele procedee nu influențează acest parametru. Valorile cele mai crescute se înregistrează la variantele maturate în baricuri (15,49% vol.), comparativ cu variantele maturate cu stave-uri (14,94% vol.) și variantele cu chips-uri (14,96% vol.) la 1,5 luni. Același fenomen are loc și la vinurile maturate timp de 3 luni;

☼ aciditatea totală descrește ca urmare a precipitării sărurilor tartrice, reacției de esterificare și altor reacții care au loc în vin în timpul maturării acestuia, precum și ca urmare a metabolizării acizilor malic și citric). Valorile sunt situate în intervalul 4,45 g/L acid tartric și 6,00 g/L acid tartric la 1,5 luni și 4,43 g/L acid tartric și 5,89 g/L acid tartric la 3 luni. Analizând cele trei procedee de maturare, observăm ca variantele maturate în baricuri înregistrează cele mai mici valori atât la 1,5 luni (4,45 g/L acid tartric, 4,47 g/L acid tartric, 4,52 g/L acid tartric) cât și la 3 luni (4,43 g/L acid tartric, 4,45 g/L acid tartric, respectiv 4,49);

☼ aciditatea volatilă are valori relativ scăzute, cea mai mare fiind înregistrată la vinul maturat în baric atât la 1,5 cât și la 3 luni (0,71 g/L acid acetic, respectiv 0,84 g/L acid acetic). După 3 luni, indiferent de procedeele de maturare utilizat, aciditatea volatilă crește la toate variantele cu 0,2–0,3 g/L. Creșterea acidității volatile este inevitabilă în aceste cazuri, nu ca urmare a degradării biologice, ci datorită hidrolizei grupării acetil din hemiceluloza lemnului, și datorită rezultatului oxidării unor fenoli din vin. Această creștere nu a afectat negativ calitatea organoleptică a vinului;

☼ tendințele generale observate în variațiile parametrilor chimici au fost similare pentru vinurile roșii maturate utilizând procedeele tradiționale (baricurile) și cel alternativ (stave-urile și chips-urile).

În baza cercetărilor gaz-cromatografice a fost cuantificată pentru prima dată **compoziția volatilă a vinurilor autohtone de Fetească neagră** maturate prin diferite procedee. În același context, au fost calculate valorile activității odorante ale compușilor volatili din vinurile studiate. Astfel, au fost identificați circa 47 compuși volatili, inclusiv: alcooli, compuși carbonilici, aldehide, acizi carboxilici, esteri, lactone, terpeni, fenoli volatili și compuși ai lemnului. Totodată, s-a constatat un număr mare de compuși de aromă atât pentru vinurile de Fetească neagră maturate tradițional (45) cât și pentru cele maturate alternativ (47), ceea ce relevă caracteristici similare al profilului aromatic indiferent de procedeele de maturare utilizat.





În experimentul de față, folosind metoda tradițională de maturare (baricuri) și două metode alternative (stave-uri și chips-uri) s-au identificat 7 compuși aromatici markeri (cheie) din trei clase de substanțe chimice diferite: compuși furanici (furfural, 5-metilfurfural și 5-hidroximetilfurfural), fenoli volatili (gaiacol și 4-vinilgaiacol) și compuși ai lemnului (*trans*-whisky lactonă și *cis*-whisky lactonă).

Concentrația de furfural a crescut la 3 luni de maturare atât la variantele maturate cu stave-uri, cu chips-uri, în baricuri cât și la varianta martor. Astfel, la 3 luni de maturare, odată cu intensificarea gradului de prăjire are loc creșterea concentrației de furfural.

În cazul compusului 5-metilfurfural se poate observa că concentrațiile cele mai ridicate sunt înregistrate la variantele maturate cu stave-uri, aproximativ 1400 $\mu\text{g/L}$. În ceea ce privește chips-urile și baricurile, putem menționa că valorile sunt apropiate indiferent de doza și gradul de prăjire utilizate. Se poate observa că variantele maturate cu chips-uri neprăjite prezintă cantități reduse de 5-metilfurfural.

Compusul 5-hidroximetilfurfural a fost identificat doar în variantele maturate timp de 3 luni în baricuri. Acesta prezintă concentrații cuprinse între 92 $\mu\text{g/L}$ la varianta cu grad de prăjire mediu și 125 $\mu\text{g/L}$ la varianta cu grad de prăjire mediu plus.

Vinul de Fetească neagră maturat în baricuri prezintă cantități reduse de gaiacol, pe când vinurile maturate cu stave-uri și chips-uri prezintă cantități mult mai ridicate. După cum se observă, concentrațiile de gaiacol și 4-vinilgaiacol la toate variantele maturate 3 luni au crescut, cu excepția întâlnită în cazul variantei maturată cu chips mediu (5 g/L), unde concentrația a scăzut ușor.

În general, s-a considerat că izomerii *cis* și *trans* ai β -metil- γ -octalactonei (lactona de stejar sau whiskylactona) sunt în mare măsură responsabili pentru caracterul maturat în vinuri, în principal cu note ce amintesc de nuca de cocos, vanilie și lemnul prăjit.

În varianta martor, *trans*-whisky lactona nu a fost identificată dar, în rest, la toate celelalte procedee de maturare acest compus a fost cuantificat, iar concentrațiile au crescut odată cu timpul de maturare. Conținutul în *cis*-whisky lactona nu a fost identificat și cuantificat, în variantele maturate cu chips-uri fără grad de prăjire. Concentrațiile variantelor sunt mai ridicate la 3 luni, decât cele de la 1,5 luni și sunt în general mult mai mari decât la *trans*-whisky lactona.

Analiza multivariată a varianței (MANOVA) a fost efectuată în scopul de a determina care factori au avut un efect statistic semnificativ asupra concentrațiilor de compuși volatili a probelor de vin maturate și de a evalua importanța interacțiunilor dintre factori. S-a evidențiat





UNIUNEA EUROPEANĂ



GOVERNUL ROMÂNIEI



MINISTERUL AGRICULTURII ȘI DEZVOLTĂRII RURALE



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



GOVERNUL ROMÂNIEI



MINISTERUL
EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII
ȘTIINȚIFICE



INSTITUTUL NAȚIONAL
DE CERCETARE ȘI
DEZVOLTARE ÎN
ALIMENTAȚIE ȘI
NUTRIȚIE

clar influența statistică foarte semnificativă exercitată de factorii testați (timpul de maturare-T, gradul de prăjire-GP și doza-D, în cazul chips-urilor).

Alcoolii sunt cantitativ grupul cu cea mai mare concentrație de compuși volatili în vinurile roșii Fetească neagră. Totalul alcoolilor majoritari a fost dependent semnificativ de timp și de gradul de prăjire, în cazul vinurilor maturate cu stave-uri și în baricuri, iar în cazul vinurilor maturate cu chips-uri acesta a fost dependent de timpul de maturare și de doza utilizată. Totalul alcoolilor minoritari identificați a fost dependent de factorul timp pentru vinurile maturate alternativ și de factorii timp și gradul de prăjire pentru vinurile maturate tradițional. Atât în cazul sumei alcoolilor majoritari cât și a celor minoritari, putem observa o ușoară creștere a concentrațiilor după 3 luni de maturare.

Compușii carbonilici identificați în toate procedeele de maturare, acetaldehida și acetoina, sunt dependenți semnificativ de cei trei factori și de interacțiunea dintre ei. Se observă o creștere a concentrațiilor după 3 luni de maturare atât în cazul acetoinii cât și la acetaldehidă în toate variantele experimentale.

Totalul aldehydelor identificate în vinurile de Fetească neagră maturate cu stave-uri, chips-uri și în baricuri a fost dependent de toți cei trei factori (T, GP și D). Asemănător cu vinurile maturate cu stave-uri, și în cele maturate cu chips-uri și în baricuri furfuralul și 5-metilfurfuralul prezintă concentrațiile cele mai ridicate după 3 luni de maturare. Doar în vinurile maturate în baricuri după 3 luni s-a identificat un alt furan important și anume 5-hidroximetilfurfural, cu aromă pregnantă de migdală.

Totalul acizilor carboxilici s-a constatat a fi dependent atât de timpul de maturare și gradul de prăjire cât și de interacțiunea factorilor la vinurile maturate cu stave-uri și chips-uri, pe când la vinurile maturate în baricuri factorul timp și gradul de prăjire sunt ne semnificative.

Esterii majoritari identificați în toate variantele experimentale au prezentat o dependență semnificativă de toți factorii (T, GP, D), esterii minoritari identificați în variantele maturate cu chips-uri nu au fost dependenți de factorul D, iar esterii minoritari prezenți în variantele maturate cu stave-uri și în baricuri au fost dependenți de T și GP.

În urma analizei GC-MS și prelucrării datelor experimentale s-au determinat cele mai importante lactone ale vinurilor roșii studiate, dintre care patru (γ -crotonolactona, γ -nonalactona, γ -decalactona, γ -butirolactona) sunt peste pragul de percepție și, ținând cont de descriptorii odoranți ai acestora (nucă de cocos, piersici, caramel, pâine prăjită), influențează pozitiv aroma globală a vinurilor. Totalul lactonelor identificate atât în vinurile maturate tradițional cât și în cele maturate alternativ a avut o dependență semnificativă a celor trei factori.





Dintre compușii terpenici, în vinurile maturate cu stave-uri, chips-uri și în baricuri, s-a remarcat doar limonenul, al cărui conținut a fost semnificativ dependent de timp și de gradul de prăjire la vinurile maturate cu stave-uri și în baricuri, iar pentru vinurile maturate cu chips-uri conținutul a fost dependent doar de factorul timp.

În vinurile analizate, fenolii volatili identificați au fost gaiacolul și 4-vinilgaiacolul, iar cea mai mare concentrație a fost găsită la 4-vinilgaiacol în vinurile maturate 3 luni. Totalul fenolilor volatili a fost dependent semnificativ de timp, gradul de prăjire, doza utilizată și de interacțiunea celor doi factori.

Dintre compușii lemnului, *trans*-wisky lactona și *cis*-wisky lactona la vinurile maturate cu stave-uri și în baricuri sunt dependente semnificativ de timpul și gradul de prăjire, iar la vinurile maturate cu chips-uri sunt dependente doar de factorul grad de prăjire, astfel timpul și doza de chips utilizată nu influențează concentrația compușilor specifici lemnului.

S-au realizat două **analize discriminante** pentru a stabili diferențele dintre vinuri cauzate de procedeele de maturare. Pentru clasificarea vinurilor obținute s-au utilizat în primul studiu compușii volatili majoritari și minoritari, iar în al doilea valorile activității antioxidante și fracțiile lor fenolice. În ambele studii se observă o diferențiere evidentă a tuturor procedeelelor de maturare, formându-se patru grupuri care includ varianta martor, variantele maturate prin procedeele alternative (stave-uri și chips-uri) și varianta maturată prin procedeul tradițional (baric).

De asemenea s-a efectuat o **analiză cluster**, iar pentru a clasifica variabilele obținute au fost folosite valorile compușilor volatili. În urma acestei analize statistice, atât la 1,5 cât și la 3 luni de maturare s-au format două grupuri mari: primul distinge vinurile maturate cu stave-uri, chips-uri și varianta martor, iar în al doilea grup se includ doar vinurile maturate în baricuri.

Profilul aromatic al vinurilor Fetească neagră cuprinde seriile chimic, fructe, onctuos, unt, floral, vegetal, prăjit, condiment și lemnos. Vinurile maturate prin procedeele alternative (stave-uri și chips-uri) prezintă valorile activității odorante asemănătoare, pe când cele maturate tradițional se diferențiază de cele alternative prin aceea că seria chimică, a fructelor și a acizilor grași este mult mai mică, iar seria citricelor, prăjit, condimente și lemnoasă este mult mai mare.

Cea mai mare **valoare a activității odorante** per total a obținut-o vinul maturat cu chips-uri din stejar american (VAO – 558 la 1,5 luni și VAO – 684 la 3 luni), indicând că acesta este vinul cu aroma cea mai complexă. Vinul maturat cu stave-uri are VAO egală cu 256 la 1,5 luni și 354 la 3 luni, iar vinul maturat în baricuri are o VAO de 108 la 1,5 luni și de 136 la 3 luni.





Putem concluziona că după cum demonstrează valoarea activității odorante și analiza senzorială, vinurile maturate prin diferite procedee (stave, chips și baric) se caracterizează prin intensitatea aromelor de fructe care dispare treptat pe parcursul procesului de maturare și prin notele specifice vinurilor maturate, note de lemn, fum, condiment, cacao și vanilie.

Întrucât până în prezent nu au fost publicate cercetări privind **capacitatea antioxidantă** și **fracțiile fenolice** pentru vinurile roșii maturate prin procedee tradiționale și alternative, prezenta lucrare aduce noi informații cu privire la potențialul lor antioxidant *in vitro*.

Vinul constituie un sistem dinamic, în continuă evoluție, în care numeroase reacții implică polimerizarea și condensarea compușilor fenolici în timpul procesului de maturare. Aceste reacții afectează fără îndoială structura lor și de asemenea efectul antioxidant. Rezultatele capacității antioxidante au fost exprimate ca mM Trolox și s-au determinat prin metoda ABTS*, repetând de trei ori probele studiate.

Dintre cele trei procedee de maturare, conținutul cel mai ridicat de compuși fenolici a probelor de vin nefracționate se înregistrează la varianta maturată cu stave-uri 3 luni.

Activitatea antioxidantă totală a probelor de vin nefracționate a scăzut la 3 luni în varianta martor, cu toate acestea, a rămas constantă în vinurile maturate cu chips-urile mediu plus și a crescut în toate celelalte variante. Dintre cele trei procedee de maturare, valorile cele mai ridicate în activitatea antioxidantă totală se înregistrează la variantele cu grade de prăjire mediu și mediu plus maturate în baricuri.

Compoziția fenolică a lemnului de stejar include acizi fenolici, flavone, cumarine, taninuri galice și elagice, printre alți compuși. Acești compuși sunt solubili în mediu hidroalcoolic și sunt eliberați treptat vinului în timpul procesului de maturare, astfel modificând compoziția fracțiilor fenolice.

Fracțiile fenolice implică acizii fenolici (fracția 1) și flavanolii (fracția 2) care descresc cu timpul în vinurile maturate cu chips-uri și cresc în cele maturate cu stave-uri și în baricuri în timp ce flavanolii (fracția 3), antocianii și procianidinele cu greutate moleculară mare (fracția 4) au crescut în toate tipurile de maturare.

La 3 luni, activitatea antioxidantă totală (AAT) a fracției 1 a scăzut cu timpul de maturare în variantele maturate cu stave-uri și chips-uri, pe când valorile variantelor maturate în baricuri au crescut. Frația 2 prezintă activitatea antioxidantă crescută comparativ cu vinurile maturate 1,5 luni în toate variantele experimentale, cu excepția variantelor cu grade scăzute de prăjire. AAT a fracției 3 și 4 atât în varianta martor cât și în celelalte trei procedee de maturare a crescut cu timpul de maturare.





Un conținut ridicat de compuși fenolici nu implică o activitate antioxidantă ridicată, deoarece aceasta este influențată în mod notabil de structura chimică a compușilor fenolici și nu de concentrația lor totală.

Conform trendului general, raportul dintre AAT și compușii fenolici scade odată cu timpul de maturare și cu intensitatea gradului de prăjire la vinurile maturate cu stave-uri, crește odată cu doza și timpul de maturare la cele maturate cu chips-uri, iar în cele din urmă crește cu timpul de maturare la vinurile baricate.

În ceea ce privește compușii fenolici totali, analiza MANOVA la vinurile maturate cu stave-uri subliniază faptul că aceștia au fost dependenți de cei doi factori (timpul și gradul de prăjire) și de interacțiunea dintre ei, vinurile maturate cu chips-uri au fost dependente de timp, de gradul de prăjire și nu de doza utilizată, iar vinurile maturate în baricuri, ca și stave-urile, au fost dependente de ambii factori.

În ceea ce privește AAT, analiza MANOVA la vinurile maturate cu stave-uri nu a fost dependentă de timp și nici de gradul de prăjire, ci de interacțiunea celor doi factori, la vinurile maturate cu chips-uri nu a fost dependentă de doza utilizată, ci de timpul de maturare și de gradul de prăjire, iar la vinurile maturate în baricuri a fost dependentă doar de timpul de maturare.

Rezultatele au confirmat faptul că vinurile de Fetească neagră testate reprezintă o sursă bună de antioxidanți și, prin urmare, un consum moderat poate avea o influență benefică asupra sănătății umane.

Caracteristicile cromatice sunt influențate de procedeul de maturare utilizat. Tenta maronie a crescut cu timpul de maturare, iar vinurile maturate cu 5 g/L de chips-uri cu grad de prăjire mediu plus și forte au fost mai maronii decât cele cu 3 g/L de chips-uri.

Analizând cele trei procedee de maturare, vinurile maturate în baricuri au avut o culoare mai puțin saturată comparativ cu vinurile maturate cu stave-uri și chips-uri, culoarea apropiindu-se de varianta martor. Toate variantele de vin au luminozitate scăzută, care este legată de procesul de macerare din timpul fermentării și de formarea pigmentilor colorați în timpul maturării. Cele mai intense colorate vinuri s-au obținut prin maturarea cu chips-uri cu un grad scăzut de prăjire, iar cele mai slab colorate vinuri s-au obținut în cazul maturării în baricuri.

În funcție de parametrii L^* , a^* și b^* se constată o similitudine între variantele de vin maturate cu stave-uri și chips-uri și de asemenea cu varianta martor. Astfel, se diferențiază probele de vin maturate prin cele două procedee alternative de maturare de probele de vin maturate prin procedeul tradițional.

