

**UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRICOLE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ
“ION IONESCU DE LA BRAD”**

IAȘI

FACULTATEA DE HORTICULTURĂ

DOMENIUL: HORTICULTURĂ

SPECIALIZAREA : VITICULTURĂ ȘI OENOLOGIE

Doctorand Otilia CHIRIȚĂ

TEZĂ DE DOCTORAT:

**“Studii privind acțiunea antiradicalică
a vinurilor din podgoriile Moldovei”**

**Coordonator științific:
prof. univ. dr Valeriu V. COTEA**

Iași - 2011

REZUMAT

Studiile privind acțiunea antiradicalică a vinurilor din podgoriile Moldovei, au fost organizate pe 5 experimente, prin acestea încercându-se abordarea dintr-o perspectivă cât mai largă a subiectului propus.

Cercetările au fost efectuate în **cadrul laboratorului de oenologie a Universității de Științe Agricole și Medicină Veterinară „Ion Ionescu de la Brad”, Iași** și în strânsă colaborare cu echipa **Centrului de Cercetări pentru Oenologie** a Filialei Iași a Academiei Române. Pentru cercetările efectuate în cadrul acestui studiu s-a utilizat aparatura de specialitate a laboratorului, pentru analizele de compoziție fizico-chimice ale probelor de vin, dar și echipamente ale cramei în vederea prelucrării strugurilor și obținerii vinurilor.

Un prim obiectiv, abordat în prima parte a lucrării, a fost acela de a culege cele mai recente și impresionante rezultate ale studiilor oenologice, internaționale și românești, privind acțiunea antiradicalică a vinurilor și ale corelațiilor lor cu rezultatele studiilor biologice și medicale ale consumului moderat de vin.

Materialul de lucru prezentat în partea de **contribuții proprii**, a fost reprezentat de mai multe vinuri provenite din struguri recoltați din podgorii ale regiunii viticole Dealurile Moldovei, după cum urmează: Fetească neagră, Merlot, Pinot noir, Cabernet Sauvignon, Burgund mare și Negru de Caușani din centrul viticol Copou, Busuioacă de Bohotin din centrul viticol Huși și Băbească neagră din centrul viticol Bujoru.

Strugurii recoltați din centre viticole diferite ale regiunii Moldova, au fost vinificați în cadrul stației pilot a laboratorului de oenologie din cadrul facultății de oenologie a U.S.A.M.V. Iași, respectând tehnologia clasică de vinificație, dar și unele tehnologii moderne.

Cercetările proprii au început cu evaluarea influenței tehnologiilor de vinificație asupra capacității antiradicalice a vinurilor ca produs final. Având în vedere că procedeele de extracție a

compușilor fenolici sunt determinante pentru conținutul ulterior a vinurilor în compuși cu rol în blocarea radicalilor liberi, pe parcursul derulării acestui studiu s-au utilizat mai multe variante de macerare fermentare, unele dintre ele frecvent utilizate în producția curentă a vinurilor roșii (macerare-fermentare clasică, macerare-fermentare în cisterne rotative și termomacerare), altele utilizate doar în laboratoarele de cercetare, în scop pur experimental (macerare-fermentare după tratamentul cu îngheț al strugurilor, macerare-fermentare după tratamentul cu ultrasunete, macerare-fermentare după tratamentul cu microunde).

Important de menționat este faptul că în cazul tehnologie de vinificație s-a respectat un schemă tehnologică de bază pentru toate vinurile astfel încât factorii de influență să fie uniformi și să poată fi pus în evidență potențialul antiradicalic natural al acestor vinuri, evitând eventualele efecte ale tratamentelor oenologice de corecție sau de îmbunătățire a calităților vinurilor. Principala etapă de diferențiere în procesul de vinificație a fost etapa de macerare fermentare, cunoscută ca fiind principalul moment de extracție a compușilor fenolici din vinuri, compuși cunoscuți ca fiind responsabili de activitatea antiradicalică a vinurilor, conform literaturii tehnice de specialitate.

Având în vedere că etapele tehnologice ale procesului de vinificație pot influența mai mult sau mai puțin, pozitiv sau negativ, potențialul antiradicalic al vinului, s-a continuat cu evidențierea acelor etape cu rol important în creșterea sau diminuarea potențialului antiradicalic al vinurilor.

S-au studiat comparativ **soiuri autohtone cu soiuri internaționale** cultivate în podgoriile din Moldova, pentru a putea justifica, și cu argumentele privind potențialul antiradicalic, includerea soiurile românești în panoplia internațională a vinurilor de calitate. Vinurile, provenind din struguri negri recoltați din aceeași zonă vitivinicolă și obținute în condițiile specifice ale acesteia, exprimă astfel și potențialul arealului viticol de a influența acțiunea antiradicalică a vinurilor.

Metodele de analiză sunt împărțite în două categorii: metode pentru evaluarea compoziție fizico-chimice a vinurilor și metode pentru determinarea potențialului antiradicalic al acestora, metoda radicalului difenil-picril-hidrazil (DPPH) și metoda prin fotocheminimescență pentru compușii antioxidanți hidrosolubili (ACW) și liposolubili (ACL).

Rezultatele obținute sunt organizate pe mai multe subcapitole, în funcție de evoluția cercetărilor. Având în vedere că prin lucrarea de față s-a urmărit influența conținutului de compuși fenolici asupra valorii antiradicalice/antioxidante a vinurilor, influența tehnologiei asupra conținutului de compuși fenolici și implicit a acțiunii antiradicalice/antioxidante și a verigilor din procesul de vinificație (fermentația alcoolică și fermentația malo-lactică) și a învechirii timp de un an a vinurilor în sticlă, capitolul rezultate și discuții a fost structurat pe 5 subcapitole, fiecare

abordând din ce în ce mai profund acțiunea antiradicalică și antioxidantă a vinurilor și a factorilor de influență asupra acestor indici de calitate ai vinurilor.

Pentru **studiul influenței variantelor tehnologice asupra activității antiradicalice** și antioxidante la soiurile Fetească neagră și Merlot, anul de recoltă 2008, în toamna anului 2008 au fost recoltați struguri din soiurile Fetească neagră și Merlot, din centrul viticol Copou Iași, și vinificați utilizând mai multe variante tehnologice (variante de macerare fermentare).

Ca variante tehnologice de macerare fermentare în vederea vinificării s-au ales 5 metode moderne enumerate anterior, care au fost raportate la varianta 1, metoda clasică de macerare-fermentare pe boștină a strugurilor timp de 3-5 zile. Interpretarea rezultatelor obținute s-a făcut îndeosebi pe baza corelațiilor dintre compușii fenolici (și antociani) și activitatea antiradicalică și antioxidantă.

Un alt experiment a fost **studiul privind acțiunea antiradicalică a vinului Fetească neagră** de Panciu, prin metoda radicalului DPPH, care a început în anul 2007 cu analiza a trei probe de vin. Strugurii, după recoltare (recolta 2006), au fost transportați și vinificați în cadrul laboratorului de oenologie a U.S.A.M.V. - Iași după tehnologia de producere a vinurilor roșii în trei variante tehnologice, utilizând 3 tipuri de macerare-fermentare: macerare-fermentare clasică (5 zile), macerare în cisterne rotative și termomacerare. Analizele au fost efectuate în primăvara anului 2007, după îmbutelierea vinului și s-au repetat și în anul 2008 pentru a putea urmări evoluția acestor indici sub influența învechirii în sticlă timp de un an de zile.

Catechina și epicatechina sunt flavan-3-oli izomeri, care împreună cu flavan-3,4-diolii sunt precursori ai taninurilor condensate din vinuri (Ribereau-Gayon, 1964). Atenția acordată acestor flavan-3-oli a crescut atât datorită implicațiilor pe care le au asupra culorii vinurilor cât și proprietăților fiziologice pe care le prezintă. În scopul evidențierii contribuției celor 2 compuși asupra acțiunii antiradicalice totale a vinurilor, s-a determinat acțiunea antiradicalică a unor soluții de (+) catechina și (-) epicatechină prin metoda radicalului DPPH.

O altă etapă a cercetărilor a fost **studiul influenței fermentației malolactice asupra acțiunii antioxidante** a 6 vinuri roșii - metoda fotochemiluminescenței (PCL). Fermentația malolactică constă în degradarea acidului malic, sub acțiunea bacteriilor lactice, în acid lactic și dioxid de carbon. Această fermentație secundară este obligatorie la vinurile roșii și la unele vinuri albe, deoarece contribuie la finisarea lor.

Lotul de probe a fost compus din 6 vinuri roșii provenite din podgoriile Iași și Dealurile Bujorului: Burgund mare - Uricani, Băbească neagră, Cabernet Sauvignon - Bujoru, Fetească neagră și Merlot - Uricani, care au fost însămânțate cu bacterii lactice. Metabilozarea acidului malic în acid

lactic urmată de limpezirea spontană a vinului a avut un efect destul de important asupra valorii activității antioxidante a compușilor solubili în lipide din vinuri. Acest proces a determinat scăderea potențialului antioxidant de la 9 % la Pinot noir până la 40 % la Merlot.

Un ultim experiment a fost acela al **evaluării proprietăților antioxidante în diverse etape tehnologice ale unor vinuri roșii** prin metoda fotochemiluminescenței. Pentru aceasta au fost utilizate cinci vinuri roșii: Fetească neagră (FN), Negru de Căușani (NC), Băbească neagră (BN), Merlot (M) și Busuioacă de Bohotin (BB), ultimul fiind recomandat îndeosebi pentru producerea de vinuri roze. Au fost luate în studiu atât soiuri autohtone cât și soiul cosmopolit Merlot, în vederea comparării potențialului soiurilor românești cu a celor din sortimentul internațional, precum și pentru a evidenția influența condițiilor de mediu asupra proprietăților antioxidante ale soiurilor. Aceste vinuri au fost obținute prin metoda clasică de macerare fermentare, pe parcursul întregului flux tehnologic făcându-se cât mai puține tratamente și intervenții pentru a nu influența potențialul antioxidant al acestora. Au fost prelevate probe în diferite etape ale procesului tehnologic: din must, după macerația pe boștină timp de 3 zile (dm), pe parcursul fermentației alcoolice (f.a. I, f.a.II și f.a. III) și după fermentația malolactică (dfml). S-a cuantificat conținutul de compuși fenolici exprimat prin indicii polifenolic total (IPT) și acțiunea antioxidantă (A.AO) exprimată în echivalent acid ascorbic, mmol/L. Relevantă ca procentaj în creșterea valorilor activității antiradicalice/antioxidante a fost etapa macerație pe boștină a strugurilor, etapă în urma căreia s-a putut observa chiar triplarea valorii respectivelor indici față de momentul tehnologic anterior – mustul de struguri. Aceste valori au evoluat (pozitiv sau negativ) sub influența etapelor ulterioare din fluxul tehnologic de vinificație (fermentația alcoolică, fermentația malolactică, limpezirea vinului).

Concluzii și discuții

Prin organizarea cercetărilor pe cele cinci experimente, s-a încercat o abordare cât mai largă a subiectului propus. Studiul privind influența variantelor tehnologice asupra activității antiradicalice / antioxidante a vinurilor din soiurile Merlot și Fetească neagră evidențiază variantele tehnologice de macerare fermentare clasică și macerarea în cisterne rotative ca fiind cele ce induc cel mai ridicat potențial antiradicalic (cuantificat prin metoda radicalului DPPH) și antioxidant (metoda fotochemiluminescenței).

Vinurile alese pentru acest studiu au avut valori diferențiate în funcție de tehnologia de vinificație utilizată dar și în funcție de soi. Astfel din punct de vedere al tuturor compușilor antiradicalici (cuantificați prin metoda radicalului DPPH) soiul Merlot, cu o DE50 de 1/769, s-a

dovedit a fi net superior altor soiuri roșii, cu DE50 de 1/546 considerată în studiile efectuate de Brand-Willims ca o medie tipică vinurile roșii.

Corelațiile între caracteristicile fizico-chimice și acțiunea antiradicalică/ antioxidantă (exprimată prin indicele corelației liniare, R^2), ale vinurilor analizate pe parcursul diverselor experimente prezintă valori diferențiate, în majoritate medii și mici, nici un cuplu de corelații neatingând nivelul 1 al R^2 sau valori foarte apropiate acestuia.

Interdependența dintre antociani și valorile A.AR și A.AO-ACW este mică. Pentru peonidină și cianidină a atins valori mai mari de 0,4630 respectiv 0,4239 în cazul corelației cu A.AO, iar pentru peonidina cumarilat și malvidina cumarilat s-au obținut valori mici ale R^2 , de 0,2103 respectiv 0,2741 în cazul corelației cu A.AR. Cele mai mari valori ale lui R^2 le întâlnim la cuplurile DPPH-IPT, ACW-IPT, ACL-IPT și ACL- IFC.

În urma experimentelor făcute pe parcursul acestor studii putem susține că dintre compușii chimici ai vinului influența cea mai mare asupra acțiunii antiradicalice-antioxidante o au compușii fenolici, cu mențiunea că efectele sinergice ale acestora cu alte componente din vin variază în proporție destul de mare, foarte importantă fiind și metoda de analiză utilizată care poate pune în evidență toți compușii antiradicalici (metoda radicalului DPPH, care este însă foarte migăloasă) sau doar o parte din compușii cu potențial antioxidant ai vinurilor, cum ar fi doar cei hidrosolubili sau doar cei liposolubili în lipide.

Diversitatea experimentelor dezvoltate pe parcursul studiilor privind acțiunea antiradicalică a vinurilor din podgoriile Moldovei, a avut ca scop atingerea obiectivelor propuse la începutul studiului. În contextul cererii din ce în ce mai mari din partea consumatorilor de vin a informațiilor cu referire la efectele benefice ale unui consum moderat de vin, s-a încercat punerea bazei unei clasificări a vinurilor în funcție de capacitatea lor de blocare a radicalilor liberi, capacitate cu implicații directe asupra efectelor benefice asupra organismului.