

REZUMAT

Cuvinte cheie: *amprentare polifenolică, LC-MS, vinuri roșii, conținut total în polifenoli, activitate antioxidantă, modelare statistică, analiza în componenți principali, markeri de autenticitate.*

Teza de doctorat intitulată **„CONTRIBUȚII NOI PRIVIND AMPRENTAREA PROFILULUI POLIFENOLIC AL VINURILOR SECI PROVENITE DIN SOIURI ROȘII AUTOHTONE ȘI STRĂINE”**, elaborată de doctorandul Laurențiu Mihai Palade sub îndrumarea doamnei Prof. Univ. Dr. Mona Elena Popa, în cadrul Școlii doctorale a Universității de Științe Agronomice și Medicină Veterinară București, a evaluat abordarea problematicii amprentării polifenolice pentru vinuri roșii provenite din regiuni viticole consacrate de pe teritoriul României.

Scopul tezei a fost investigarea potențialului polifenolic ce contribuie la calitatea vinurilor roșii și stabilirea unui cadru elocvent ca bază pentru cercetările ulterioare.

În aceste condiții, s-au desprins câteva obiective importante, după cum urmează:

- Evaluarea conținutului polifenolic și al potențialului antioxidant al strugurilor și respectiv al vinurilor rezultate, provenite din soiuri roșii din țară;
- Studierea relațiilor ce se formează între compușii polifenolici și factorii de influență;
- Analiza detaliată a interacțiilor dintre polifenolii identificați prin intermediul unor metode statistice recunoscute la nivel internațional;
- Identificarea elementelor aferente amprentării polifenolice cu implicații importante asupra autenticității și tipicității soiului și arealului de proveniență a vinurilor roșii.

Lucrarea este structurată în trei părți, alcătuite din 14 capitole cu un conținut bogat în elemente descriptive (figuri, scheme, tabele).

Prima parte a tezei prezintă aspecte generale ce vizează stadiul actual al cunoașterii din punct de vedere al diversității polifenolice caracteristice boabelor de struguri și vinurilor roșii rezultate.

Capitolul I, intitulat **„Caracterizarea compușilor polifenolici din elementele constitutive ale strugurilor (pielețe, pulpă, semințe, suc) și vinuri roșii ce contribuie la amprenta autenticității și tipicității soiului și arealului viticol de proveniență”** reprezintă un studiu al literaturii străine de specialitate și analizează aspectele generale privind sinteza, incidența și evoluția compușilor polifenolici din struguri și vinuri roșii.

În **Capitolul II**, ce poartă titlul „**Factorii care influențează amprentarea profilului polifenolic în procesul de elaborare și maturare a vinurilor roșii**”, sunt evaluați factorii intrinseci și extrinseci care influențează evoluția compușilor polifenolici pe întreaga durată a procesului de vinificație. De asemenea, au fost evidențiate informații importante ce relevă implicațiile transformărilor structurale care au loc pe întreaga durată a proceselor de elaborare și maturare a vinurilor, cât și factorii care influențează evoluția compușilor polifenolici în etapele precizate.

Capitolul III, denumit „**Influența transformărilor compușilor polifenolici în procesul de maturare a vinurilor roșii asupra amprentării polifenolice a acestora**”, analizează implicațiile pe care le au modificările compușilor polifenolici asupra incidenței lor în vinurile maturate. În aceste condiții, compoziția polifenolică a vinurilor roșii în diferite momente pe perioada depozitării influențează amprenta lor polifenolică.

A doua parte a tezei de doctorat cuprinde **Capitolul IV**, care se referă la metodologiile utilizate pentru cercetările experimentale proprii; în cadrul acestui capitol sunt prezentate probele utilizate la realizarea cercetărilor întreprinse care au fost pielețele, pulpa, semințele și sucii ce au alcătuit mustuiala, dar și vinurile rezultate, în diverse stadii de evoluție tehnologică; soiurile roșii abordate au fost Cabernet Sauvignon, Merlot și Fetească Neagră provenite din arealele viticole Murfatlar și Valea Călugărească din doi ani de recoltă, 2014 și 2015.

În continuare, au fost prezentate metodele de cercetare utilizate: determinarea conținutului total în polifenoli, determinarea activității antioxidante prin metoda DPPH (A_{AR}) și prin metoda chemiluminometrică (SA_{HFR}), cromatografia de lichide de înaltă performanță cuplată cu spectrometria de masă (LC-MS), cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS), determinarea profilului compușilor volatili cu ajutorul Nasului Electronic, dar și oxidarea lipoproteinelor cu densitate mică (LDL) catalizată de ioni de cupru.

În ceea ce privește elementele statistice ce au condus la analiza rezultatelor, acestea au fost: analiza de varianță (ANOVA) mono- și bifactorială, analiza în componenți principali (ACP), analiza discriminării canonice (ADC) și modelarea statistică, prin intermediul regresiei multiple și a metodei celor mai mici pătrate.

A treia parte a tezei prezintă rezultatele obținute și interpretarea statistică a acestora. În această secțiune sunt cuprinse 10 capitole ce analizează valorile parametrilor evaluați după cum urmează:

Capitolul V evidențiază rezultatele comparative din punct de vedere al conținutului total în polifenoli (CTP) și al activității antioxidante (A_{AR} și SA_{HFR}) pentru boabele de struguri

din soiurile roșii analizate. În ansamblu, acest capitol confirmă distribuția variată a polifenolilor ce intră în alcătuirea boabelor de struguri.

Capitolul VI prezintă distribuțiile valorice ale eșantioanelor analizate și respectiv corelațiile statistice dintre CTP, A_{AR} și SA_{HFR} în cazul elementelor constitutive ale boabelor de struguri. Au fost observate corelații pozitive puternice între variabilele CTP și A_{AR} , CTP și SA_{HFR} , dar și între A_{AR} și SA_{HFR} , luându-se în considerare de fiecare dată coeficienții de corelație Spearman.

Capitolul VII, în mod similar Capitolului V, evaluează probele de vinuri din soiurile roșii studiate din punct de vedere al CTP, A_{AR} și SA_{HFR} ; următoarea etapă, prezentată în **Capitolul VIII**, a constat în determinarea corelațiilor statistice ale acestor parametri. Ca și în cazul prezentat anterior, vinurile au evidențiat la rândul lor corelații strânse în ceea ce privește potențialul polifenolic și antioxidant ce le caracterizează.

În continuare s-a procedat la aplicarea analizei de varianță ANOVA mono- (OneWay) și bifactorială (TwoWay), prezentată în **Capitolul IX**. Au fost utilizate metodele ANOVA OneWay coroborată cu testul Tukey pentru evidențierea diferențelor semnificative din punct de vedere al evoluțiilor CTP, A_{AR} și SA_{HFR} urmate de ANOVA TwoWay care a fost aplicată pentru determinarea factorilor și a modului în care interacțiunile dintre aceștia influențează potențialul polifenolic și antioxidant al vinurilor studiate. Atât interacțiunea soi-areal viticol, cât și cea soi-an de recoltă au demonstrat implicații importante asupra conținutului total în polifenoli, cât și a capacității antioxidante a probelor analizate.

Capitolul X a urmărit prezentarea rezultatelor obținute prin utilizarea cromatografiei de lichide de înaltă performanță cuplată cu spectrometria de masă; analiza LC-MS a permis obținerea amprentelor polifenolice atât pentru boabele de struguri, cât și pentru vinurile roșii rezultate. Compușii polifenolici identificați au fost grupați în funcție de clasa de apartenență: acidul elagic, acidul galic și acidul cafeic – clasa acizilor fenolici; quercetin 3- β -D-glucozida, miricetina, luteolina, quercetina și (-)-catechina – clasa flavonolilor; epicatechina și rutina – clasa flavan-3-olilor; delphinidina, peonidin 3-O-glucozida, pelargonidina, malvidina și cianidina – clasa antocianilor.

Capitolul XI abordează metoda de modelare statistică ce are la bază regresia multiplă și calculul celor mai mici pătrate; modelele liniare au fost aplicate seturilor de date obținute în capitolul precedent, evidențiindu-se astfel implicațiile și/sau influențele variate ale factorilor considerați (soiul, anul de recoltă, arealul viticol de proveniență) asupra incidenței compușilor polifenolici în struguri și respectiv în vinurile roșii rezultate. La rândul lor, elementele

constitutive ale strugurilor au relevat efecte diferite induse claselor de compuși polifenolici în parte.

În acest context, **Capitolul XII** a urmărit evidențierea modului în care compușii polifenolici aduc un aport important diferențierii între probe (soi, areal viticol, an de recoltă) prin aplicarea unor metode statistice diferite față de cea utilizată în capitolul precedent; acestea au fost analiza în componenți principali (ACP) și analiza discriminantă canonică (ADC). Cele mai de seamă rezultate reies din obținerea unei grupări simultane ale probelor de vin în funcție de soiul, anul de recoltă și arealul viticol de proveniență, oferind astfel tezei de doctorat caracterul de noutate vizat. De asemenea, în acest capitol sunt prezentate rezultate preliminare privind identificarea unor markeri de autentificare a vinurilor, diferiți de cei identificați în literatura străină de specialitate.

Capitolul XIII evaluează rezultatele obținute prin analiza GC-MS Headspace a compușilor volatili care reprezintă potențialul odorant al boabelor; în plus, analiza senzorială realizată cu ajutorul Nasului Electronic confirmă diferențierea realizată prin GC-MS. Cele două metode utilizate oferă informații complementare cu rol ajutător în procesul complex de amprentare polifenolică a strugurilor din soiurile roșii analizate.

Capitolul XIV relevă potențialul aplicativ al unor compuși polifenolici în sănătatea umană. Cercetările au urmărit evoluția reacției de oxidare a colesterolului (LDL) sub influența adității polifenolilor în sistemul de reacție. Rezultatele au evidențiat inducerea unor efecte benefice ale acestor compuși prin inhibarea reacției de oxidare a LDL. În plus, datele obținute relevă un comportament dependent de concentrație pentru polifenolii studiați, evidențiat prin capacitatea lor de a înlătura radicalii liberi din mediul de reacție.

Procesele de elaborare și maturare a vinurilor roșii sunt marcate de o evoluție complexă a compușilor polifenolici pe care îi conțin. Astfel, abordarea analizelor statistice în concordanță cu datele obținute prin amprentarea polifenolică evidențiază aspecte notabile în stabilirea autenticității și tipicității soiului și arealului viticol de proveniență pentru vinurile roșii.

În ultima parte a tezei sunt prezentate concluziile generale ale studiului documentar și respectiv cele generate de cercetările experimentale; acestea sunt urmate de aspecte ce relevă contribuțiile proprii, valorificarea și diseminarea rezultatelor, dar și de referințele bibliografice utilizate la realizarea tezei de doctorat.