

**AUTENTIFICAREA VINURILOR ȘI STABILIREA
COMPOZIȚIEI ULEIURILOR VEGETALE
ROMÂNEȘTI, PRIN METODE FIZICE
PERFORMANTE (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, GC-SM)**

Cod proiect: ID 928

Director de proiect,
S.l.dr.ing. Cristina TODASCA

INDICATORI DE PERFORMANȚĂ

Articole în reviste indexate ISI

Revista de chimie

- M.C. Todasca, M. Avramescu, N. Chira, C. Deleanu, S. Rosca, "Study of compositional changes in must during fermentation process using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy"
- R. Stan, N. Chira, C. Ott, C. Todasca, E. Perez, "Cationic Organogelators Derived from D-Sorbitol and Natural Fatty Acids"
- N.A. Chira, M.C. Todasca, A. Nicolescu, A. Roșu, M. Nicolae, S. Rosca, "Evaluation of the Computational Methods for Determining Vegetable Oils Composition using $^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy"
- N.A. Chira, M.C. Todasca, G. Păunescu, I. David, N. Ionescu, M. Stanciu, S. Rosca, "Romanian Vegetable Oils Authentication By Multivariate Analysis of $^1\text{H-NMR}$ Data"
- Maria-Cristina Todasca, Laura Fotescu, Fulvia Hincu, Anamaria Hanganu, Nicoleta Chira, Sorin Rosca, "Comparative Study of Wines Obtained Through Different Technological Methods Using IR Spectroscopy"
- Maria-Cristina Todasca, Laura Fotescu, Nicoleta Chira, Calin Deleanu, Sorin Rosca, "Composition Changes in Wines Produced by Different Growing Techniques Examined Through $^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy"

Revista de Materiale Plastice

- Nicoleta Chira, Cristina Todașcă, Take Constantinescu, Sorin Roșca, “Azo-Dye Grafted Polymers from Epoxidized Linseed Oil”

Articole în reviste indexate în baze de date internaționale

UPB.Sci.Bull Series B

- M.C. Todasca, N. Chira, C. Deleanu, S. Rosca, “Romanian Wine Study Using IR Spectroscopy in Comparison with $^1\text{H-NMR}$ ”
- Nicoleta CHIRA, Cristina TODAȘCĂ, Alina NICOLESCU, Gabriela PĂUNESCU, Sorin ROȘCA, “Determination of the Technical Quality Indices of Vegetable Oils by Modern Physical Techniques”

Lucrari prezentate la manifestări științifice internaționale

Nicoleta Chira, Cristina Todașcă, Călin Deleanu, Sorin Roșca, Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCCE XV, Sinaia, Romania, 19-22 Septembrie 2007. Poster “Structure and Composition Determination for Romanian Vegetable Oils Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”

N. Chira, M. Raicopol, C. Todasca, S. Rosca, International Conference “New Trends in Petroleum Refining”, Constanta, Romania, 6-8 Decembrie 2007. Poster “Fatty Acid Chains Bearing Azo Chromophores suitable as Dichroic Dyes for Liquid Crystal Doping”

M.C. Todasca, N. Chira, S. Rosca, Colocviu Franco-Român de Chimie Aplicată – COFRROCA 2008, Bacau, Romania, 25-29 Iunie 2008. Prezentare orală, “L'étude de la Fermentation du Moût Par Spectroscopie RMN”

N. Chira, M.C. Todasca, A. Nicolae, I. David, N. Ionescu, S. Rosca, ICOSECS 6 - International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Sofia, Bulgaria, 10-14 Septembrie 2008. Prezentare orală, “Structure and Composition Analysis of triglycerides from Romanian oilseeds by modern techniques”

M.C. Todasca, N. Chira, S. Rosca, 2nd EuCheMS Congress, Torino, Italia, 16-20 Septembrie 2008. Poster “Authenticity Study of Some Romanian Wines by Chemometric Methods Using ¹H-NMR Spectroscopic Data”

N. Chira, M.C. Todasca, A. Nicolae, S. Rosca, Conferinta de Chimie, Călimănești-Căciulata, Romania, 08 - 10 Octombrie 2008. Poster “Natural Fatty Acids – Synthons For Alkylated Azo Dyes”

Lucrări prezentate la manifestări științifice internaționale

Cristina Todasca, Nicoleta Chira, Niculina Ionescu, Ionica David, Sorin Rosca, "Determination of Authenticity Study For Some Romanian Food Products by Statistical Analysis of $^1\text{H-NMR}$ and FT-IR Data", *11th JCF Spring Symposium 2009*, 11-14 Martie 2009, Essen, Germania.

Nicoleta CHIRA, Cristina TODASCA, Niculina IONESCU, Ionica DAVID, Maria STANCIU and Sorin ROSCA, "Authentication of Romanian Vegetable Oils by Multivariate Data Analysis of NMR, GC and FT-IR Spectral Information", *International Conference "Chimia 2009 – New Trends in Applied Chemistry"*, 13-16 Mai 2009, Constanta, Romania.

Nicoleta Chira, Cristina Todașcă, Maria Maganu, Take Constantinescu, Sorin Roșca, "Functionalization of Epoxidized Vegetable Oils", *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering – RICCCE 16*, 9-12 Septembrie 2009, Sinaia, România;

Mihaela Balasu, Nicoleta Chira, Adriana Anghel, Ghergu Sorina, "Analysis of Fatty Acids and Lipid Peroxidation Products in *Portulaca oleracea* Extracts", *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering – RICCCE 16*, 9-12 Septembrie 2009, Sinaia, România.

ECHIPA DE CERCETARE

Nume	Poziția în cadrul proiectului
TODASCA Cristina	Cercetator cu experienta
ROSCA Sorin	Cercetator cu experienta
DRAGHICI Constantin	Cercetator cu experienta
STAN Liane Raluca	Cercetator cu experienta
CHIRA Nicoleta	Doctorand

Anamaria Hanganu
Mihaela Nicolae
Aurelia Rosu

doctorand
student master
student master

CERCETĂTORI ÎN FORMARE IMPLICAȚI ÎN PROIECT

Nicoleta CHIRA

- Corelarea metodelor cromatografice si RMN pentru analiza structurala si de compozitie a uleiurilor vegetale
- Corelarea analizei structurale si de compozitie aplicata la trigliceride in raport cu esterii metilici
- Autentificarea uleiurilor vegetale
- Modificari chimice ale uleiurilor vegetale

Tema tezei de doctorat – sustinut public

“Analiza uleiurilor vegetale romanesti prin metode fizice moderne”

COTA DIN CHELTUIELILE DE PERSONAL ATRIBUITE CERCETĂTORILOR ÎN FORMARE IMPLICAȚI ÎN PROIECT

2007	Nicoleta Chira	17%
2008	Nicoleta Chira	23%
2009	Nicoleta Chira	23%

REZULTATE OBȚINUTE

Vinuri romanesti

Obiectiv:

Urmărirea procesului de fermentație prin analiza compozițională $^1\text{H-RMN}$

Musturi autentice

Podgoriile

Feteasca Neagra

Merlot

Valea Calugareasca

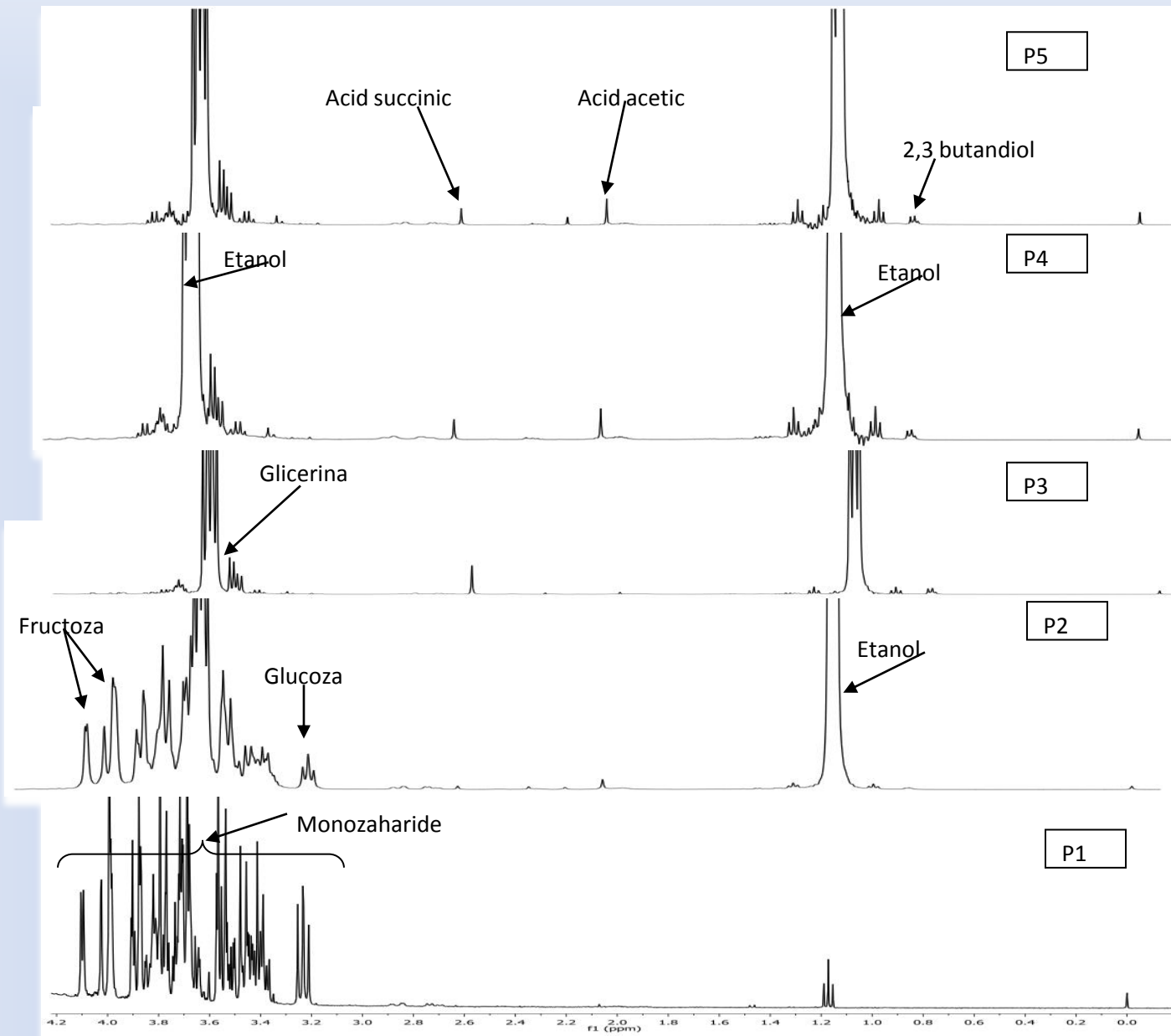
Cabernet Sauvignon

Burgund

Feteasca Alba

Domeniile Dealul Mare Urlati

Muscat Ottonel



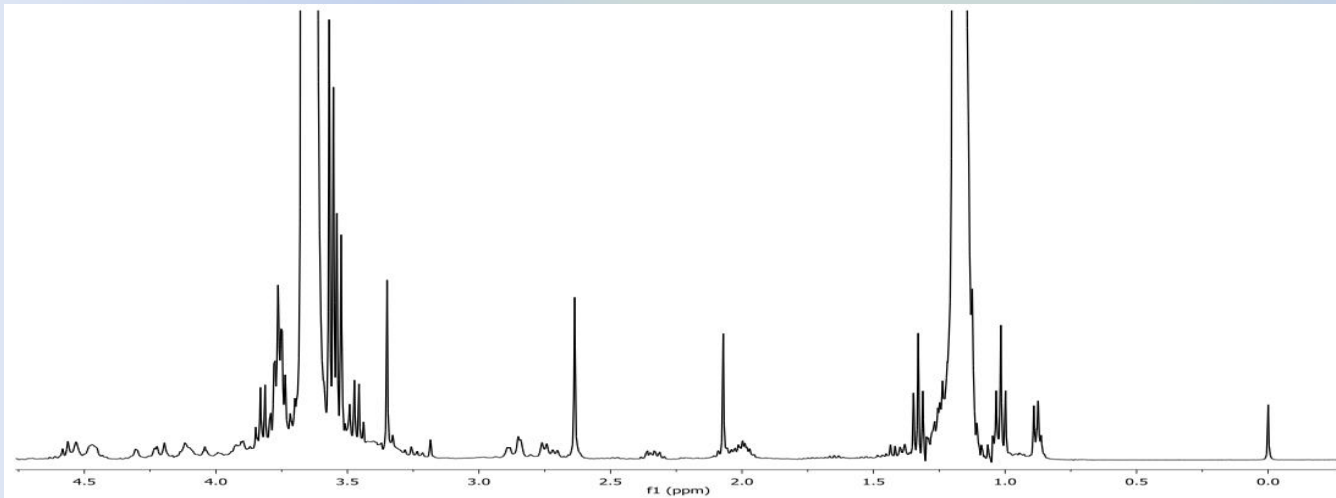
Spectrele $^1\text{H-NMR}$ înregistrate în timpul fermentării naturale a unui vin soiul Feteasca Neagra

Obiectiv:

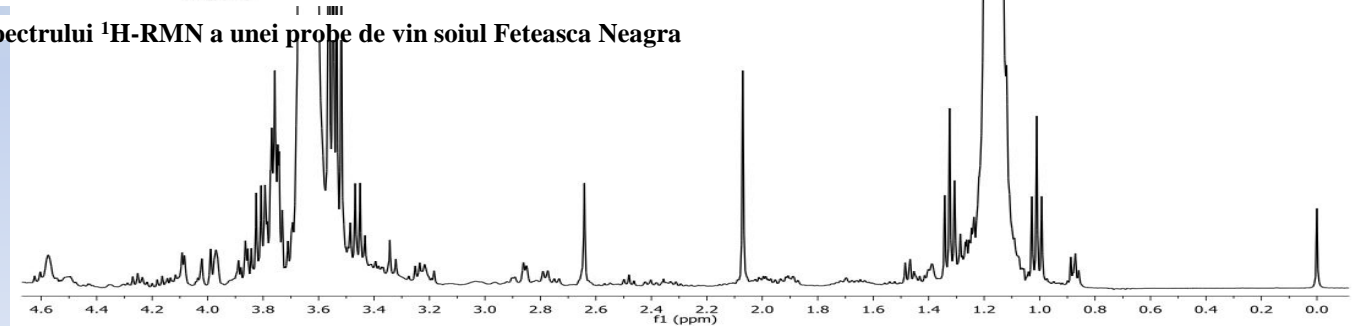
Crearea bancii de mostre de vinuri romanesti. Inregistrarea spectrelor ^1H -RMN

Au fost colectate atat vinuri rosii cât și vinuri albe produse la Valea Calugareasca, Murfatlar, Domeniile Dealul Mare Urlati, Panciu, Vincon Vrancea, Fruvimed Medgedia

Au fost colectionate probe autentice soiurile: Merlot (M), Cabernet Sauvignon (CS), Feteasca Neagra (FN), Pinot noir (PN), Sauvignon Blanc (SB), Muscat Ottonel (MO), Pinot gris (PG), Chardonnay (CH), Tamaioasa Romaneasca (TR), Feteasca Alba (FA), Riesling Italian (RI).



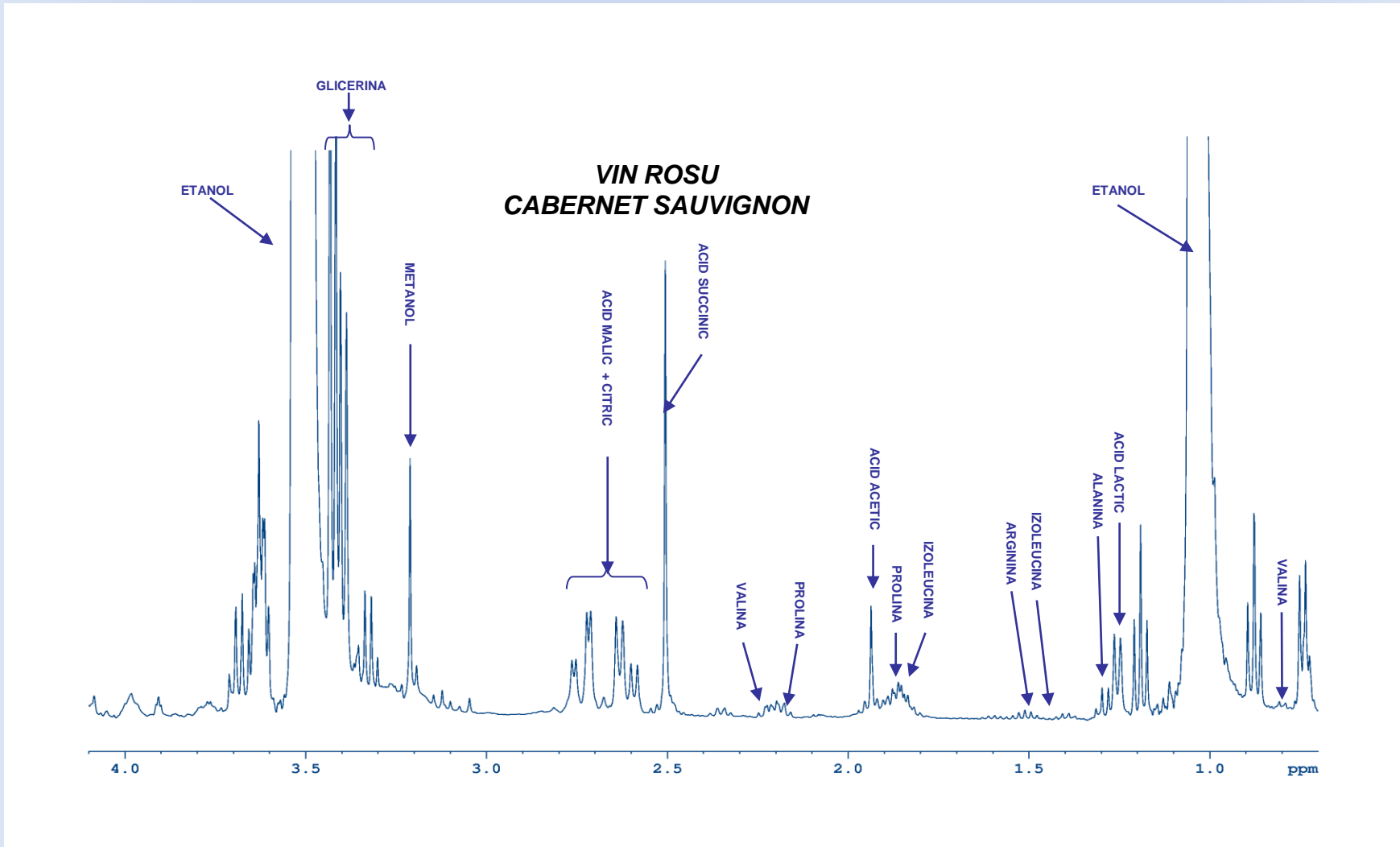
Zona 0 – 4.6 ppm a spectrului ^1H -RMN a unei probe de vin soiul Feteasca Neagra



Zona 0 – 4.6 ppm a spectrului ^1H -RMN a unei probe de vin alb, soiul Pinot gris

Obiectiv:

Elaborarea procedurii de autentificare a vinurilor de diferite soiuri, podgorii prin prelucrarea chemometrică originală a datelor furnizate de spectrele ¹H-RMN



Datele spectrale obținute au fost prelucrate chemometric urmând două abordări:

- utilizarea valorilor numerice corespunzătoare componentelor identificate și dozate în proba

de vin prin metoda RMN

- transformând spectrul $^1\text{H-RMN}$ într-un sir de 49 de valori obținut prin integrarea spectrului pe ferestre înguste de 0.2 ppm

Metode originale de calcul statistic

- zone de certitudine –

Se calculează parametrii:

Integrala medie pentru componentul x I_m^X

Deviația standard DS^X

Coeficientul „de încredere” $C^X = \frac{I_m^X - 2DS^X}{I_m^X} = 1 - \frac{2DS^X}{I_m^X}$

„Punctul de incertitudine maximă”

$$P_i^X = \frac{(I_m^X)_{CS} + (I_m^X)_{FN}}{2}$$

„Relevanța”

$$R^X = \frac{I_i^X - P_i^X}{P_i^X}$$

„Relevanța corectată”

Varianta 1 :

$$R_c^X = R^X(C^X)_{CS}(C^X)_{FN}$$

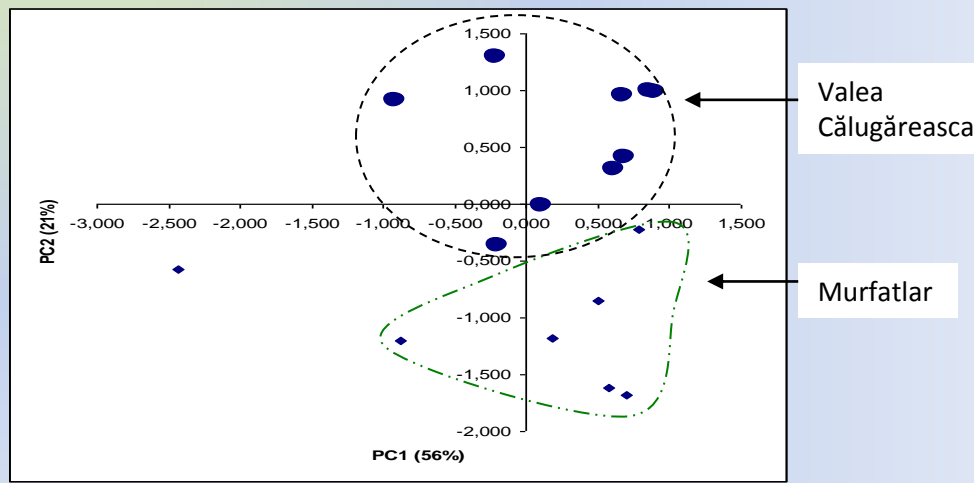
Varianta 2 :

$$R_c^X = R^X(C^X)_{CS} \quad R_c^X = R^X(C^X)_{FN}$$

„Relevanța totală”

$$R_T = \sum R_c^X$$

Metode consacrate de calcul statistic – PCA-

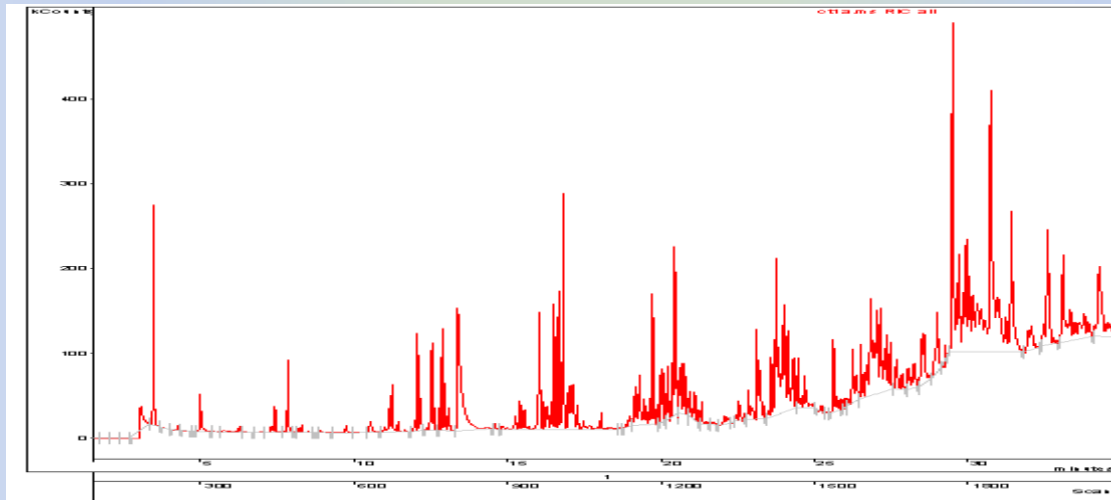


Reprezentarea scorurilor corespunzătoare primelor 2 componente principale

Obiectiv:

Elaborarea procedurii de autentificare a vinurilor de diferite soiuri, podgorii (si, eventual, recolte) prin prelucrarea chemometrica originala a datelor furnizate de metoda CG-SM.

Stabilirea metodei de extracție optima (solvent, timp de extracție, reproductibilitate)



Cromatograma unui concentrat de vin Feteasca Neagra, obtinut prin extracție cu clorura de metilen

Uleiuri

Obiectiv:

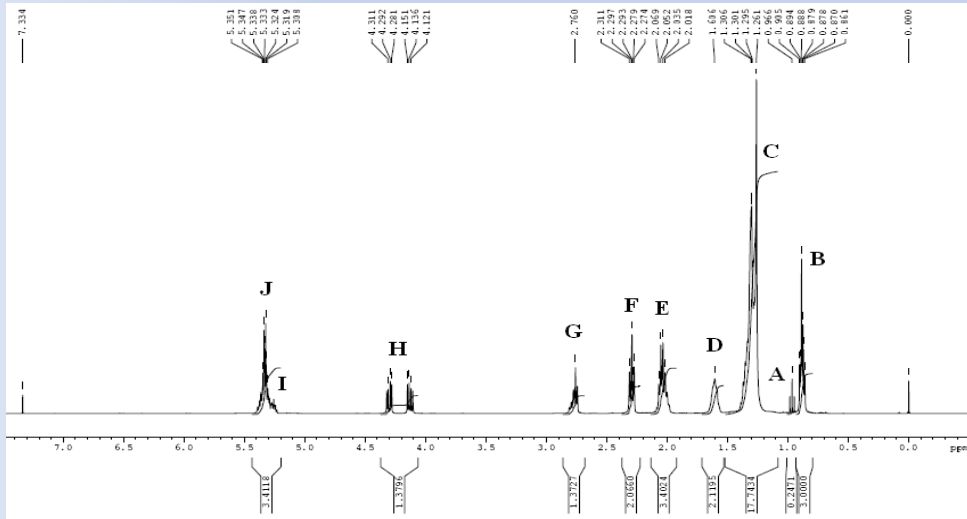
Crearea băncii de mostre de uleiuri vegetale din producția românească

Nr. Crt.	Statiunea de cercetare	Seminte	Anul recoltei	Nr. probe
1.	I.N.C.D.A. Fundulea	soia	2005	6
2.			2006	7
3.			2007	6
4.		floarea-soarelui	2007	7
5.		in	2005	6
6.			2006	6
7.		rapita	2007	5
8.	SCDA Simnic (Craiova)	floarea-soarelui	2007	6
9.		rapita	2007	6
10.	SCDA Lovrin (Timis)	floarea-soarelui	2007	2
11.		rapita	2007	2
12.		soia	2007	2
13.	SCDA Podu Iloaiei (Iasi)	floarea-soarelui	2007	4
14.	SCDA Valu-Traian (Constanta)	floarea-soarelui	2007	1
15.		soia	2007	1
16.		rapita	2007	1
17.	SCDA Livada (Satu-Mare)	in	2005	2
18.			2006	2

Banca de seminte oleaginoase romanesti autentice

Obiectiv:

Prelucrarea chemometrică pentru deducerea compoziției pe clase de acizi grași și calcularea indicilor tehnologici; compararea cu indici tehnici determinați prin metode standard.



Spectrul $^1\text{H-RMN}$ al unui ulei de soia

Semnal	δ (ppm)	Proton	Compus
A	0.95	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	linolenic
B	0.85	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	toți acizii grași cu excepția acidului linolenic
C	1.2	$-(\text{CH}_2)_n-$	toate lanțurile acil
D	1.6	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	toate lanțurile acil
E	2.02	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	protonii alilici (toți acizii grași nesaturați)
F	2.2	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	toate lanțurile acil
G	2.76	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	protonii bis-alilici (linolenic și linolic)
H	4.19	$-\text{CH}_2\text{OCOR}$	glicerină (poziția α)
I	5.15	$-\text{CHOCOR}$	glicerină (poziția β)
J	5.29	$-\text{CH}=\text{CH}-$	toți acizii grași nesaturați

Valorile indicelui de iod determinate prin metoda RMN si prin metoda clasica

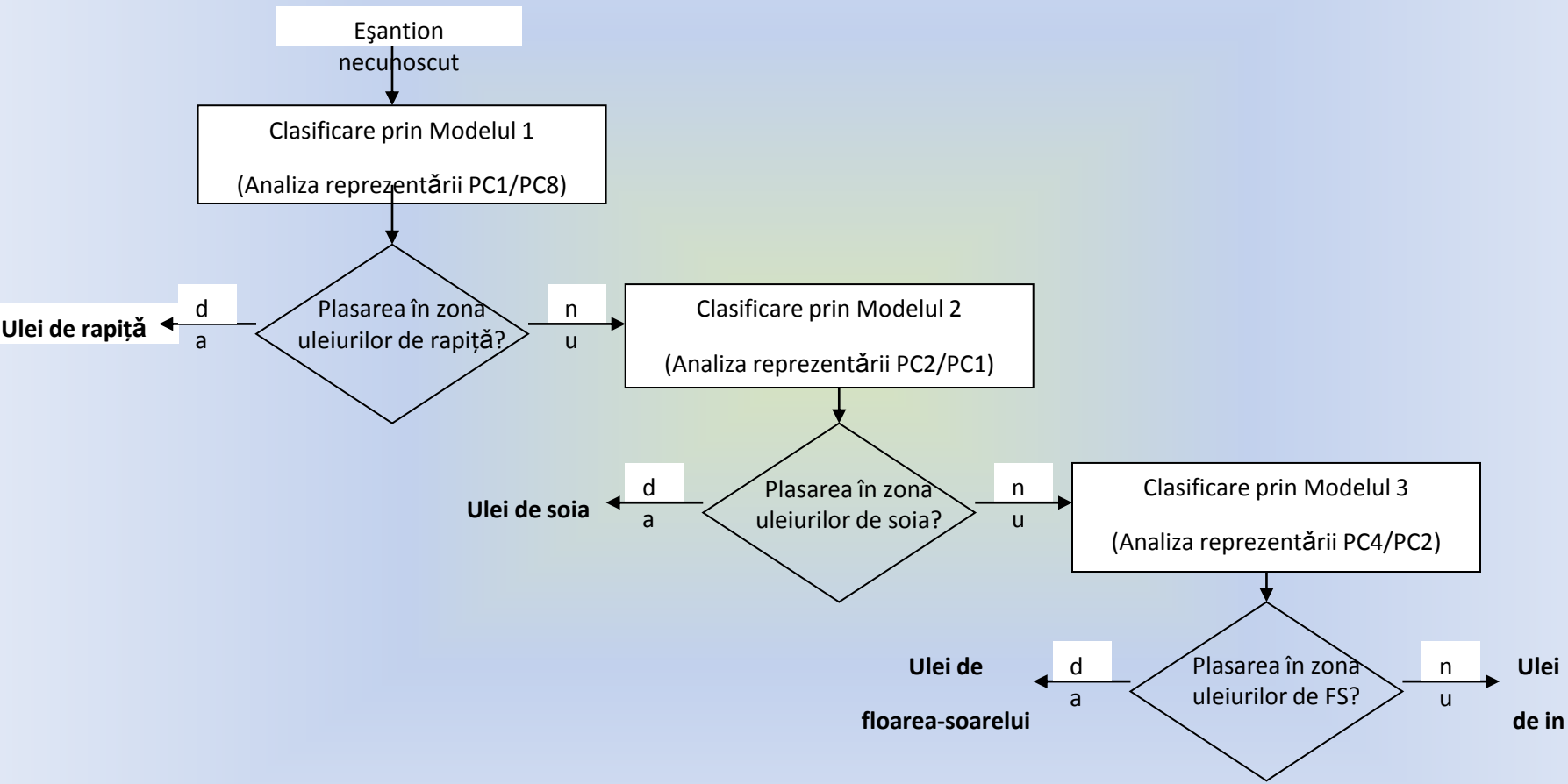
Nr.	Ulei	I iod RMN	I iod STAS
1.	Cătină	63.4	65.6
2.	Dovleac	124.6	123.9
3.	Floarea-soarelui	121.6	122.0
4.	Germeni de grâu	130.7	128.9
5.	Susan alb	110.6	113.7
6.	Soia	128.0	128.7
7.	Sâmburi struguri	128.1	129.5
8.	Rapita	111.2	113.2
9.	Porumb	120.1	119.6
10.	Nuca	148.4	149.7
11.	Migdale dulci	98.9	99.6

Valorile indicelui de saponificare determinate prin metoda RMN si prin metoda clasica

Nr	Ulei	$I_{saponificatre}$ ($^1\text{H-RMN}$)	$I_{saponificatie}$ (metoda standard)
1.	Cătină	211.9	198.1
2.	Dovleac	197.6	185.8
3.	Floarea-soarelui	215.9	204.8
4.	Germeni de grâu	197.2	183.6
5.	Susan alb	197.2	185.4
6.	Soia	195.5	185.0
7.	Sâmburi struguri	195.7	184.0
8.	Rapita	196.8	186.2
9.	Porumb	199.9	187.4
10.	Nuca	195.0	188.2
11.	Migdale dulci	192.4	199.1

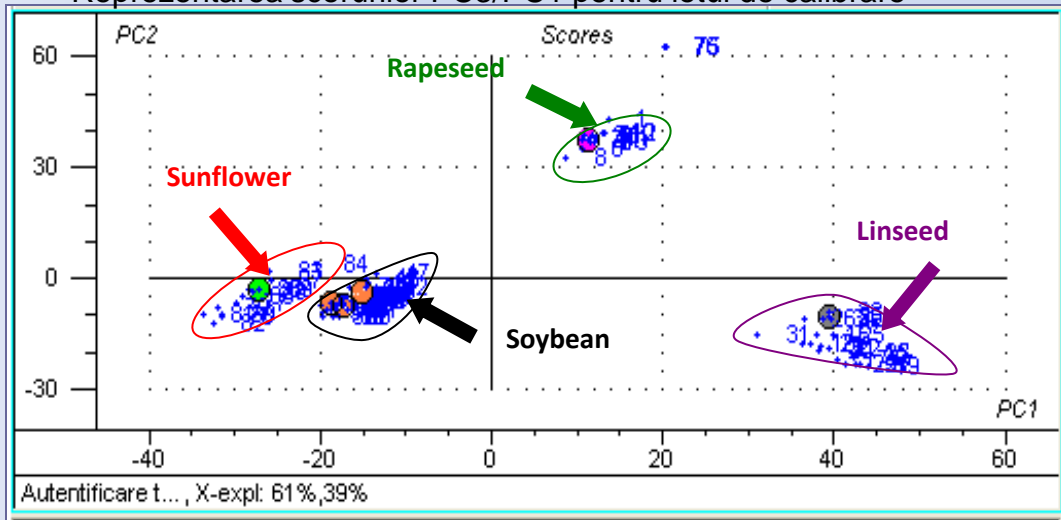
Obiectiv:

Elaborarea procedurii de analiza compositionala a uleiurilor vegetale produse in Romania prin prelucrarea chemometrica originala a datelor furnizate de metoda CG-SM

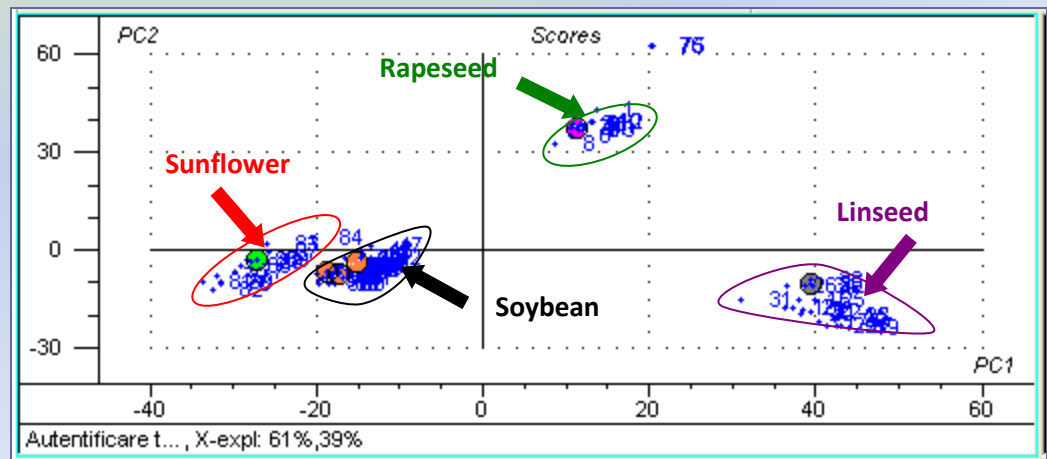


Schema de decizie pentru autentificarea tipului de ulei al unei probe necunoscute

Reprezentarea scorurilor PC3/PC1 pentru lotul de calibrare



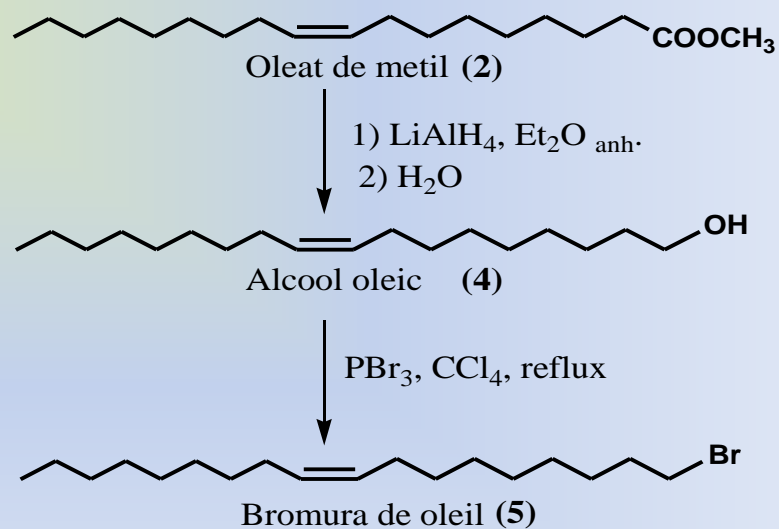
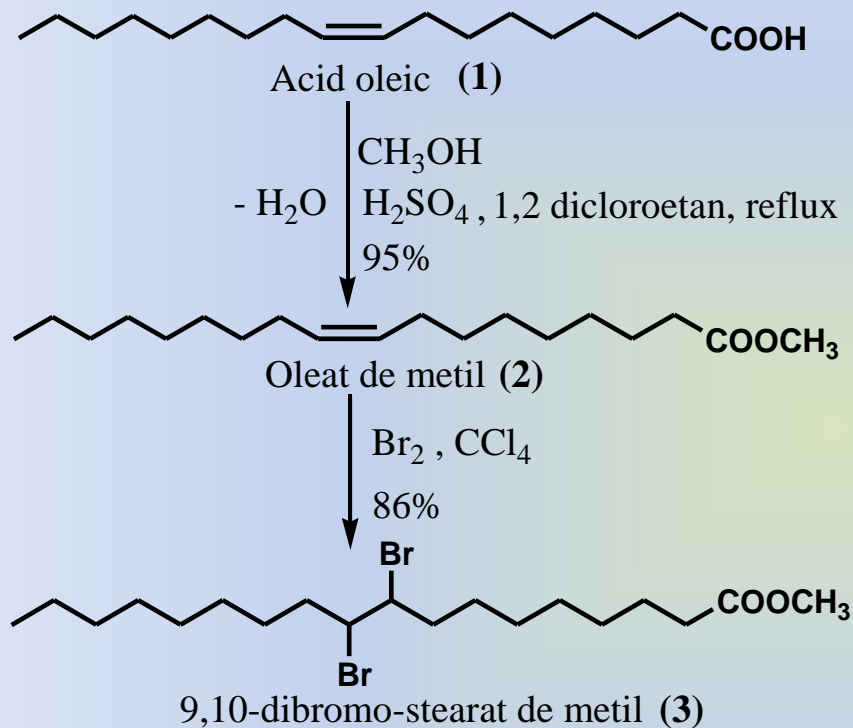
Plasarea probelor din lotul de testare în reprezentarea PC3/PC1



Obiectiv:

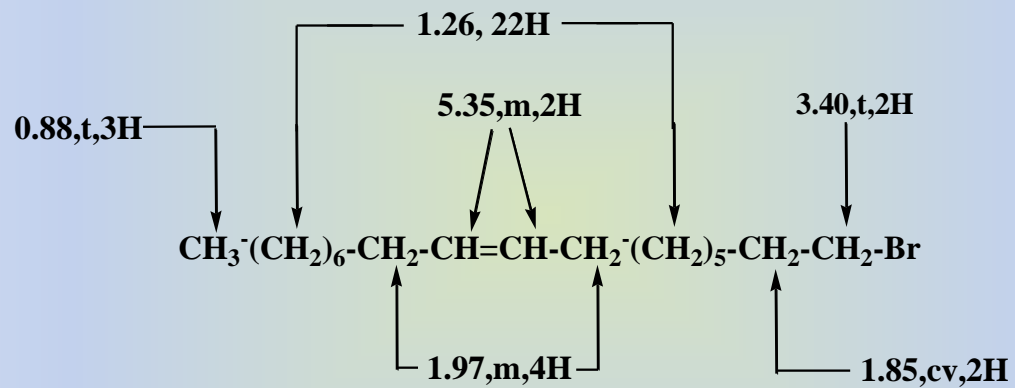
Funcționalizarea grăsimilor nesaturate; utilizarea ca model a oleatului de metil

Obținerea unor intermediari reactivi cu structură de derivați halogenați

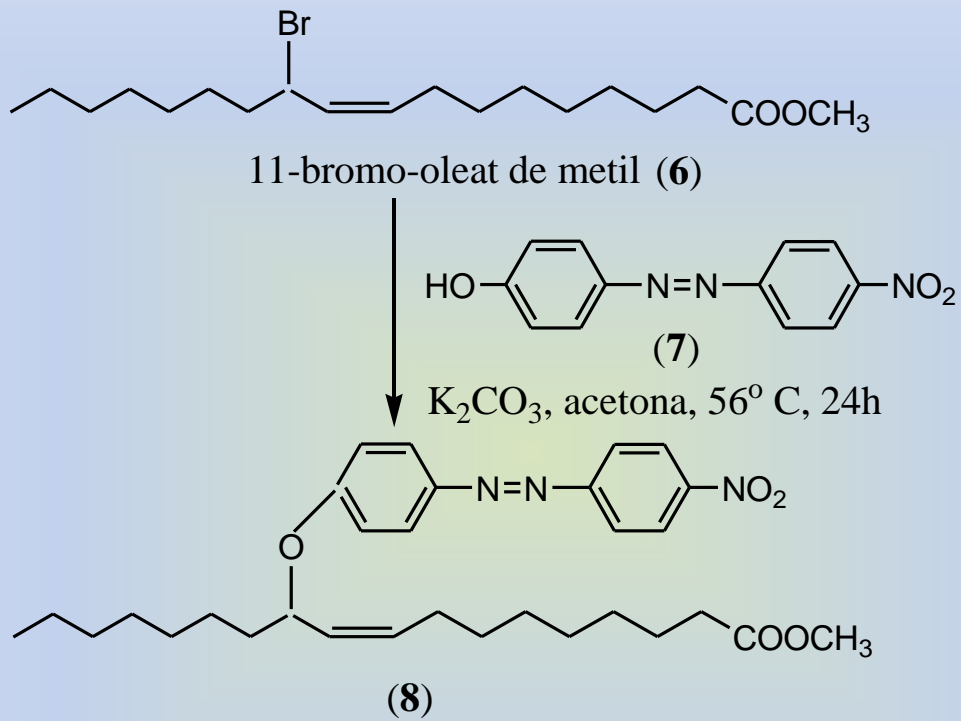


IR (cm⁻¹, film): 3030.43 (ν_{C-H}), 2971.33 (δ_{CH₃} as), 2925.6 (ν_{CH₂} as), 2858.8 (ν_{CH₂} sim), 648.22 si 655.08 (ν_{C-Br})

¹H-RNM



Funcționalizarea prin grefare de unități structurale cromofore



Funcționalizare prin grefare de unități structurale cu proprietăți antioxidante

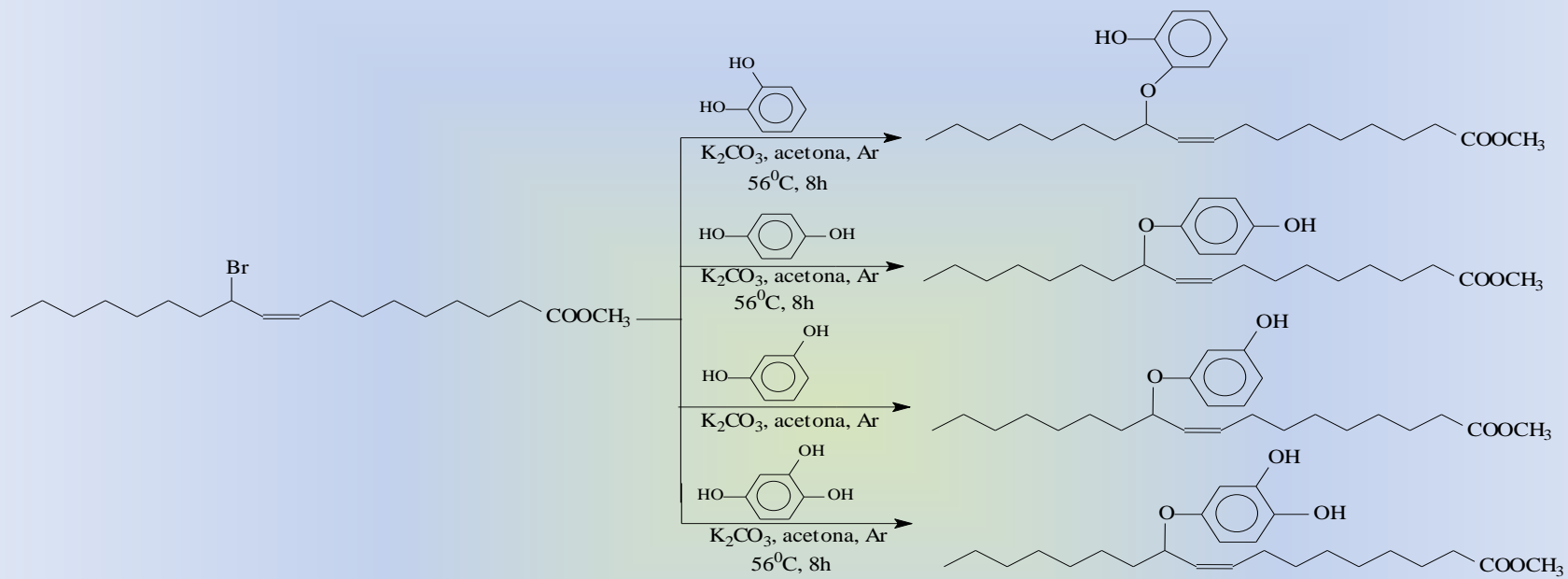


Figura 7

*Obtinerea de compusi marcati cu deuteriu in pozitiile 8, 11, 9 si 10 (eritro, treo)
pentru studii biochimice si medicale*

