



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00446**

(22) Data de depozit: **21/06/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2018** BOPI nr. 1/2018

(41) Data publicării cererii:
30/01/2017 BOPI nr. 1/2017

(73) Titular:
• **CROITORU CONSTANTIN,**
*ALEEA HERACLEEA NR. 1, BL. V1, SC. B,
AP. 25, CONSTANȚA, CT, RO*

(72) Inventatori:
• **CROITORU CONSTANTIN,**
*ALEEA HERACLEEA NR. 1, BL. V1, SC. B,
AP. 25, CONSTANȚA, CT, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 128898 A2; FR 2653443 A1; M.
UGLIANO, L. MOIO, "FREE AND
HYDROLYTICALLY RELEASED VOLATILE

COMPOUNDS OF VITIS VINIFERA L. CV.
FIANO GRAPES AS ODOUR-ACTIVE
CONSTITUENTS OF FIANO WINE",
ANALITYCA CHIMICA ACTA, VOL. 621,
PP. 79-85, 2008; M. MIETTON-PEUCHOT,
V. MILISIC, P. NOILET, "GRAPE MUST
CONCENTRATION BY USING REVERSE
OSMOSIS. COMPARISON WITH
CHAPTALIZATION", DESALINATION, VOL.
148, PP. 125-129, 2002; SANDULACHI E.,
"CARACTERISTICA ENZIMELOR
PECTOLITICE UTILIZATE LA
FABRICAREA SUCURILOR", MERIDIAN
INGINERESC, NR. 1, PP. 46-53, 2012;
VINOZYM VINTAGE FCE, NOVOZYMES
A/S, REVIZUIT 2008/05/05,
www.gama-serv.ro

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI ÎNDULCITOR**
ALIMENTAR NATURAL DIN STRUGURI,
ȘI ÎNDULCITOR DIRECT OBȚINUT



RO 131639 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui îndulcitor alimentar natural din
struguri, și la îndulcitorul alimentar natural din struguri direct obținut.

3 Din categoria îndulcitorilor alimentari naturali face parte și mustul concentrat rectificat
(MCR). Obținerea sa este autorizată de către Organizația Internațională a Viei și Vinului
5 (OIV). Poate fi obținut din struguri pentru care nu există niciun fel de restricții privind
destinația acestora, adică soiuri pentru vin și soiuri pentru stafide, struguri pentru masă sau
7 proveniți din hibrizi producători direcți, care se valorifică în țările membre ale Uniunii
Europene (UE); realizat inițial în faza pilot cu costuri de circa 5 ori mai mari decât cel al
9 zaharozei, și un consum energetic mai ridicat, produsul a fost fabricat ulterior la nivel
industrial („**Tratat de oenologie**”, **volumul 1, Editura Ceres, București, 1985, Autor:**
11 **Cotea D. V.**).

13 Practica de producție a demonstrat că MCR este o sursă naturală ideală de zaharuri
fermentescibile, care permite elaborarea de vinuri cu denumire de origine de un înalt nivel
15 al calității senzoriale, întrucât respectă naturalețea și autenticitatea acestora, fără a afecta
tipicitatea fiecărui areal viticol sau zone viticole. Din aceste motive UE a încurajat utilizarea
cât mai largă a acestui îndulcitor alimentar natural în industria vinicolă, la corecția
17 conținutului în zaharuri al musturilor, în alte domenii ale industriei alimentare, și chiar în sfera
activităților cu profil farmaceutic și cosmetic. Sprijinul financiar acordat anterior, în perioada
19 1985-1995, de către UE producătorilor de MCR a fost substanțial deoarece a constatat în
suportarea a circa 50% din valoarea sa de cumpărare.

21 Se știe că tehnologia de elaborare a MCR din struguri („**Reglementări UE și OIV**
privind zahărul din struguri, caracteristici fizico-chimice, practici și tratamente
23 **oenologice: R 337/1979; R 3307/1985; R 882/1987 ș.a.**), consacrată și utilizată, din țările
membre ale UE (fig. 1), este foarte costisitoare, fiind inaccesibilă sub aspect financiar unei
25 societăți vitivinicole române și, în același timp, prezintă câteva inconveniente majore:

27 - obținerea mustului prin presarea directă a strugurilor, deși simplifică procesul de
vinificație, prezintă câteva dezavantaje care se referă la dificultăți în derularea operațiunilor
tehnologice ulterioare de limpezire și rectificare prin schimb ionic, deoarece mustul rezultat
29 este mai bogat în compuși polifenolici și substanțe azotate, la inducerea contaminării
mustului cu diverse pesticide utilizate cu ocazia tratamentelor de combatere a bolilor și
31 dăunătorilor viței de vie, ce au fost reținute la suprafața rahisurilor, și la afectarea calității
senzoriale a viitoarelor distilate obținute din tescovina nefermentată rezultată;

33 - sulfitarea mustului asigură sedimentarea burbelor grosiere, dar nu rezolvă problema
limpezirii eficiente a mustului rezultat după efectuarea deburbării, deoarece filtrarea burbelor
35 rezultate, în vederea recuperării fracțiunii de must pe care acestea o conțin, decurge greu,
fiind necesară dotarea cu un filtru special destinat acestui scop tehnologic;

37 - concentrarea inițială a mustului limpezit, la care nu s-a aplicat în prealabil un
tratament de stabilizare proteică, deși urmărește garantarea stabilității sale biologice,
39 diminuarea conținutului în proteine termolabile și restrângerea spațiului tehnologic necesar
până la etapele tehnologice ulterioare, induce unele inconveniente semnificative, ce se referă
41 la un consum suplimentar de energie, manoperă și forță de muncă, la o uzură avansată a
coloanelor de concentrare, ca urmare a depunerii unor cruste de tartrați pe suprafețele
43 interioare ale acestora, care sunt dificil de separat și recuperat, și la formarea melanoidinelor
care exercită efectul de coloid protector ce complică desfășurarea operațiunilor tehnologice
45 de pregătire în vederea rectificării mustului. Melanoidinele sunt substanțe polimere cu
greutate moleculară mare, rezultate în urma tratamentului termic al mustului prin reacții de
47 tip Maillard între zaharurile reducătoare și aminoacizi, amide sau peptide simple;

RO 131639 B1

- diluarea cu apă a mustului concentrat inițial, în vederea reconstituirii sale, este o operațiune obligatorie, iar această concentrare, împreună cu diluarea în vederea reconstituirii, reprezintă operațiuni suplimentare, care nu se justifică din punct de vedere economic;

- limpezirea mustului reconstituit, ce presupune și stabilizarea sa proteică, este mai ușor de realizat după ce a fost în prealabil concentrat, întrucât determină diminuarea conținutului de compuși proteici remanenți, însă este obligatoriu ca această limpezire să fie succedată de o filtrare care nu este prevăzută în tehnologia din fig. 1.

Operațiunea de filtrare este imperios necesară în scopul de a garanta eficacitatea etapei tehnologice de rectificare realizată prin schimb ionic, care urmează în continuare.

Se cunoaște un brevet de invenție ce are drept elemente comune cu tehnologia de obținere a MCR din fig. 1 operațiunile curente de desciorchinare, zdrobire și sulfitare a strugurilor, și de bentonizare, limpezire și separare de pe sediment a mustului. Față de produsele tip MCR sau substituți ai acestora, vinurile dulci albe sau roșii, obținute după procedeul brevetat (**RO 105010/01.11.1994 intitulat „Vin alb sau roșu dulce și procedeu de obținere a acestora”, Autori: Lepădatu Gh. ș.a.**), prezintă inconveniente semnificative:

- se pot utiliza strict în consumul direct în cantități rezonabile, care să nu implice creșterea glicemiei, ce poate determina instalarea treptată a diabetului la persoanele adevrate ale unui consum regulat și excesiv, astfel încât consumul unor astfel de vinuri are un caracter limitat, rezumându-se la cei care le agreează;

- nu pot fi utilizate în producția vinicolă, la creșterea potențialului alcoolic al recoltelor din struguri albi și roșii, provenite din ani de recoltă ploioși, când nu este posibilă o creștere suficient de mare a concentrației în zaharuri, în detrimentul unei acidități titrabilă excesive, astfel încât nu este posibilă obținerea de vinuri cu o compoziție echilibrată între concentrația alcoolică, aciditatea titrabilă și extractul nereducător, nici la obținerea de băuturi răcoritoare sau de produse tip cocktail cu vin, și nici la obținerea de produse zaharoase sau de cofetărie și patiserie, sub formă de îndulcitor alimentar natural în stare lichidă.

Se mai cunoaște un brevet de invenție care descrie o metodă biologică inventivă de eliminare a sulfiților din alimente, folosind cloroplaste (**WO 2005/107479 A1**, intitulat **„Oxidation of sulfite with chloroplast”, Autori: Georgiou G. ș.a.**), ce ar putea fi util, având în vedere că tehnologiile de obținere a MCR sau a substituiților de MCR includ operațiunea de desulfurare înainte de rectificarea mustului prin tehnica schimbului ionic. Practica industrială a demonstrat că aplicabilitatea metodei brevetate menționate mai înainte nu s-a impus în producția vinicolă la desulfurarea musturilor destinate concentrării, deoarece are un cost mai ridicat decât procedeul clasic bazat pe eliminarea dioxidului de sulf, odată cu creșterea temperaturii ca urmare a volatilității sale ridicate, și nici în alte domenii ale sectorului agroalimentar, ce implică procedeul de conservare prin sulfurare.

Literatura de specialitate menționează și un brevet de invenție (**RO 81443 /28.02.1983**, intitulat **„Băutură răcoritoare și procedeu de realizare a acesteia”, Autor: Sandu - Viile Gabriela**), ce precizează că musturile proaspete de struguri, folosite drept materie primă, se sulfitează cu 600 mg/l SO₂, în vederea stabilizării lor biologice temporare atunci când conținutul lor inițial în zaharuri nu depășește 140 g/l, cu mențiunea că această operațiune tehnologică este cuprinsă și în tehnologiile de obținere a MCR sau a substituiților de MCR. Acest brevet prezintă două dezavantaje semnificative:

- nu specifică dozele optime de SO₂ care să asigure stabilizarea biologică a musturilor atunci când acestea au concentrații în zaharuri ce depășesc 140 g/l;

RO 131639 B1

1 - nu stabilește vreo corelație între conținutul în SO₂ și valoarea pH-ului acestor
musturi, în vederea asigurării stabilizării lor biologice („**Traité d'Oenologie, Tome 1 -**
3 **Microbiologie du vin. Vinifications**", Editions Dunod, Paris, France, 2004, Autori:
Ribereau - Gayon P. ș.a.).

5 A fost publicat și câte un articol în literatura de specialitate română („**Cercetări**
privind obținerea unui îndulcitor alimentar natural din struguri", Sesiunea
7 științifică anuală a I.C.A., București, mai 1989. În **Științe și tehnologii alimentare**, 3, 4,
54-61, 1995, Autori: Croitoru C. ș.a.) și străină („**Valorisation des vendanges á taux**
9 **élevé en acide tartrique. 1-ère partie: Substituts des moûts concentrés rectifie (MCR)**
obtenus par procédés non conventionnels de désacidification", **Revue Francaise**
11 **d'Oenologie**, 213, 22-30, 2005, Autor: Croitoru C), urmate de o cerere de brevet de
inventie („**Îndulcitor alimentar natural și procedeu de obținere a acestuia**", **Cerere de**
13 **brevet de invenție nr. A 2012 00286 / 25.04.2012, OSIM, București, Autor: Croitoru C.**)
care înlătură dezavantajele de mai înainte deoarece cuprinde o anumită succesiune de
15 operațiuni tehnologice, după cum se observă în schema tehnologică din fig. 2, care simplifică
procedeu consacrat, prezentat în fig. 1, prin care se realizează produsele MCR originale,
17 deoarece evită procesarea directă a strugurilor, concentrarea suplimentară a mustului fără
o prealabilă limpezire și stabilizare proteică prin bentonizare, diluare în vederea reconstituirii
19 mustului, dar asigură stabilitatea biologică a acestuia până la rectificare prin mijloace
tehnologice simple, care asociază sulfitarea cu bentonizarea și filtrarea. Totuși, schema
21 tehnologică nouă, din fig. 2, prezintă câteva inconveniente care nu mai corespund cu stadiul
actual al tehnicii, și nici cu exigențele de sanogeneză actuale, deoarece:

23 - asigură protecția strugurilor materie primă cu soluție apoasă de SO₂ care este un
gaz iritant, ce poate afecta căile respiratorii ale operatorului;

25 - nu precizează controlul suplimentar al unor parametri analitici ai mustului, care ar
permite o alegere mai judicioasă a dozelor de dioxid de sulf folosite la tratarea strugurilor și
27 a mustului;

29 - promovează separarea mustului pe fracțiuni care nu se justifică din punct de vedere
tehnologic, având în vedere operațiunile ulterioare de sulfitare energetică, deburbare,
bentonizare și filtrare ce se aplică mustului destinat rectificării;

31 - creează o anumită confuzie, având în vedere că etapa tehnologică de rectificare a
mustului include și dezacidifierea acestuia;

33 - nu valorizează potențialul odorant varietal al strugurilor materie primă ce se găsește
în pielețele boabelor în proporție de 70...80%, sub formă de precursori de arome naturale,
35 care sunt compuși ficși, și doar în proporție de 20...25% sub formă de arome libere naturale,
care sunt compuși volatili. Prin concentrarea acestor compuși ficși în produsul final tip MCR,
37 folosit la corecția de compoziție a unui must obișnuit, se va asigura realizarea unui vin cu
însușiri senzoriale mult mai expresive, ce vor determina o creștere a prețului de vânzare,
39 care va genera reale beneficii financiare;

41 - necesită stabilizarea tartrică a mustului până la rectificare prin tratament cu acid
metatartric, a cărei utilitate practică poate fi pusă sub semnul incertitudinii, având în vedere
aplicarea ulterioară a dezacidifierii mustului în cadrul etapei tehnologice de rectificare prin
43 schimb ionic;

45 - nu menționează un procedeu de concentrare a mustului rectificat care să protejeze
integral potențialul odorant varietal al strugurilor materie primă sub formă de precursori de
arome naturale, ce se transformă ulterior, prin simplă hidroliză enzimatică, în arome varietale
47 libere, ce îmbogățesc însușirile senzoriale ale vinurilor rezultate din musturile cărora li s-a
corectat compoziția cu produse tip MCR.

RO 131639 B1

Având în vedere motivele prezentate mai înainte, este necesară o nouă soluție tehnică în vederea îndeplinirii obiectivului propus.	1
Problema tehnică pe care o rezolvă invențiile revendicate se referă la elaborarea unui procedeu mai eficient decât cele deja cunoscute și consacrate la nivel european, în condițiile în care produsul obținut este un îndulcitor alimentar natural, din struguri, sub formă de substitut de MCR, care este mai valoros pentru producția vinicolă decât produsele MCR realizate în cadrul UE, deoarece prezintă însușiri senzoriale superioare, o compoziție îmbogățită în precursori de arome naturale, având caracteristici fizico-chimice similare.	3 5 7
Procedeul de obținere a unui îndulcitor alimentar natural din struguri, conform invenției, cuprinde recepția cantitativă, recepția calitativă, cu determinarea concentrației medii în zaharuri a strugurilor, a acidității titrabile și a pH-ului, protecția antifermențativă prin tratament cu metabisulfid de potasiu în doză de 100...200 mg/kg struguri, în funcție de starea fitosanitară, zdrobirea-dezbrobonirea strugurilor, cu obținerea mustuielii și separarea ciorchinilor, refrigerarea mustuielii la 16...18°C, tratament enzimatic cu 3...5 g/hl mustuală de preparat enzimatic pectolitic sub formă de pudră microgranulată, standardizat cu maltodextrină, cu o activitate enzimatică pectolitică de 24000 PU/g sau 19400 FDU/g, constituit din activități enzimatiche principale, cum sunt activitățile pectiniazică și endopoligalacturonazică, și activități enzimatiche secundare, cum sunt activitățile hemicelulazică, celulazică și arabanazică, în scopul extracției aromelor varietale libere, a precursorilor de arome varietale din piețele boabelor, și a facilitării limpezirii ulterioare a mustului, presarea mustuielii sub protecție de gaz inert în prese pneumatice închise, cu obținerea mustului pe fracțiuni, asamblarea tuturor fracțiunilor de must, sulfitarea energetică a mustului asamblat cu 600 mg SO ₂ /l, sedimentarea burbelor grosiere, separarea mustului deburdat, bentonizarea mustului deburdat cu 1,5...2 g/l bentonită, repaus necesar sedimentării suspensiilor timp de 3...5 zile, filtrarea mustului limpezit urmată de testul de stabilitate proteică, o eventuală bentonizare suplimentară a mustului urmată de o nouă filtrare, corecția conținutului de SO ₂ liber a mustului limpede condiționat până la nivelul de 450...500 mg/l, depozitare temporară, rectificare prin schimb ionic a mustului limpede, concentrarea mustului rectificat, îmbogățit în arome varietale libere și precursori de arome varietale prin osmoză inversă, care le asigură o protecție integrală, stocarea temporară a mustului rectificat concentrat cu un potențial odorant îmbogățit, urmată de control fizico-chimic final, în scopul valorificării sau al comercializării.	9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31
Prin procedeul conform invenției se obține un îndulcitor alimentar natural, din struguri cu un conținut în arome varietale libere de 5...40 mg/l, și precursori de arome varietale de 0,12 g/l...0,6 g/l.	33 35
Îndulcitorul alimentar natural din struguri, obținut prin procedeul conform invenției, este comparabil cu MCR originale deoarece se prezintă ca un lichid limpede, siropos și fără sediment sau particule în suspensie, de culoare uniformă, cu nuanțe de la galben slab perceptibil până la galben-pai, cu miros natural și gust foarte dulce, cu o concentrație în zaharuri de minimum 830 g/l, densitate la 20°C de minimum 1,35 g/l, pH la 25°Brix de maximum 5, aciditate titrabilă de maximum 1 g/l acid tartric, cu un conținut de polifenoli totali de maximum 400 g/l, titru alcoolmetric acceptat de maximum 1% volume, dioxid de sulf total până la maximum 25 g/l, lipsit de dioxid de sulf liber, și cu un conținut în fier și alte metale grele sub limite admise de FAO-OMS, dar se caracterizează prin aceea că diferă de MCR originale deoarece are un conținut ridicat în arome varietale libere de 5...40 mg/l, și precursori de arome varietale de 0,12 g/l...0,6 g/l, și nu necesită identificarea și determinarea unor valori admise ale unor parametri specifici MCR originale, cum sunt prezența zaharozei măsurată la 25°Brix, a conductivității măsurată la 25°Brix, care trebuie să fie de maximum 120 μs/cm, și a conținutului în cationi totali care trebuie să fie de maximum 8 miliechivalenți/kg zahăr total.	37 39 41 43 45 47 49

RO 131639 B1

1 Procedeul de obținere a îndulcitorului alimentar natural din struguri, conform invenției,
se diferențiază net de celelalte procedee brevetate deoarece protejează potențialul odorant
3 varietal al strugurilor materie primă prin refrigerare, tratament cu gaz inert și sulfitare, și îl
valorizează superior prin tratament enzimatic de extracție din pielețele boabelor a aromelor
5 varietale libere, și mai ales a precursorilor de arome varietale, și multiplicare a conținuturilor
inițiale a acestor constituenți aromatici de până la 4 ori, prin concentrare prin osmoză
7 inversă, astfel încât acest procedeu poate contribui în mod indirect la îmbunătățirea profilului
senzorial al vinurilor a căror compoziție va fi corectată cu un astfel de îndulcitor.

9 Avantajele îndulcitorului alimentar natural din struguri, și ale procedeeului său de
obținere, prezentat în schema tehnologică inovativă din fig. 3, față de produsele și
11 procedeele similare, prezentate mai înainte, conform invenției, constau în aceea că:

13 - îndulcitorul prezintă însușiri senzoriale superioare, o compoziție mai bogată în
arome naturale libere și, mai ales, în precursori de arome naturale, dar și caracteristici fizico-
chimice comparabile, față de produsele etalon de MCR obținute cu tehnologia consacrată
15 la nivel european;

17 - procedeul asigură obținerea de produse tip MCR cu un potențial odorant varietal
superior, ce se poate regăsi în vinurile în care se administrează ca urmare a eliberării din
precursorii de arome naturale a aromelor libere varietale în cursul fermentației alcoolice a
19 musturilor de struguri, sub acțiunea unei tulpini selecționate de drojdii, și, mai ales, la
sfârșitul procesului fermentativ al acestora, sub acțiunea unui preparat enzimatic cu activitate
21 β-glucozidazică.

23 Fig. 1 se referă la schema tehnologică actuală de obținere a MCR în țările membre
UE, conform Reglementărilor UE și OIV, R 337/1979, R 3307/1985 și R 882/1987.

25 Fig. 2 se referă la schema tehnologică îmbunătățită de obținere a unui îndulcitor
alimentar natural, sub formă de MCR, conform rezultatelor unor cercetări ulterioare,
menționate mai înainte.

27 Fig. 3 se referă la schema tehnologică inovativă de obținere a unui îndulcitor
alimentar natural, sub formă de MCR, conform invenției.

29 Fig. 4 se referă la etapele rectificării mustului prin schimb ionic, care sunt:

31 a) decationizarea mustului,

33 b) dezacidifierea mustului prin reținerea acizilor tari de către anionitul slab bazic,

35 c) dezacidifierea mustului prin reținerea acizilor slabi sub acțiunea anionitului puternic
bazic, și

37 d) reținerea aminoacizilor cu caracter bazic.

39 Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, parcurgând succesiunea
etapelor tehnologice cu operațiunile ce le compun (fig. 3), ce alcătuiesc procedeul elaborat,
care debutează cu procesarea strugurilor în vederea obținerii mustului, continuă cu tratarea
mustului în scopul pregătirii acestuia pentru rectificare, apoi cu rectificarea propriu-zisă a
41 mustului, prin schimb ionic, urmată de concentrarea mustului rectificat, și se finalizează cu
un control fizico-chimic final, în scopul valorificării sau al comercializării.

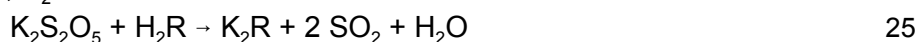
43 Etapa procesării strugurilor în vederea obținerii mustului cuprinde recepția cantitativă
și calitativă, înlocuiește sulfizarea prin tratamentul cu metabisulfid de potasiu, zdrobirea-
dezbrobonirea cu obținerea mustuielii și separarea ciorchinilor, refrigerarea mustuielii la
45 16...18°C, tratamentul enzimatic al mustuielii, presarea mustuielii sub protecție de gaz inert,
în prese pneumatice închise, cu obținerea mustului pe fracțiuni, urmată de asamblarea
tuturor fracțiunilor de must, și de valorizarea tescovinei nefermentate rezultate.

RO 131639 B1

Recepția cantitativă și calitativă se efectuează conform instrucțiunilor tehnologice în vigoare. Se recomandă ca strugurii-materie primă să fie stabiliți în funcție de destinația viitorului îndulcitor rezultat. În cazul realizării unui vin dulce cu denumire de origine, este preferabil ca strugurii-materie primă, din care s-a obținut îndulcitorul necesar corecției conținutului în zaharuri, să provină din același areal viticol cu cei destinați producerii vinului propriu-zis, cu scopul de a mări siguranța garantării autenticității vinului dulce rezultat. În celelalte situații întâlnite în producția vinicolă și pentru alte domenii de activitate, nu se impun niciun fel de restricții privind proveniența strugurilor-materiei primă. În privința conținutului inițial în zaharuri al mustului, se recomandă valori de cel puțin 170 g/l, astfel încât, după operațiunea de concentrare, nivelul acestui parametru să depășească 830 g/l zaharuri, fără a fi necesare eforturi energetice suplimentare.

Tratamentul strugurilor cu metabisulfit de potasiu înlocuiește sulfitarea acestora deoarece este mai puțin toxic pentru operator, și la fel de eficient. Operațiunea se execută în mijlocul de transport sau în buncărul de alimentare cu struguri a liniei de vinificație, și are un caracter preventiv, deoarece nu permite crearea condițiilor prefermentative în masa de recoltă, apărute atunci când aceasta prezintă un grad avansat de strivire a boabelor înainte de procesarea strugurilor.

Metabisulfitul de potasiu, $K_2S_2O_5$, se găsește sub formă de pudră albă fină sau cristale mari incoloro, dure și lucioase. Are o puritate de minimum 99%, o concentrație în SO_2 de minimum 56% care, în practică, se aproximează la 50%, și este solubil în apă în proporție de 45 g la 100 ml. Este higroscopic, iar în prezența oxigenului din aer se oxidează în sulfat, astfel încât trebuie păstrat în ambalaje închise, într-un loc ferit de umiditate și de lumina solară. În contact cu acizii din must, H_2R , metabisulfitul de potasiu pune în libertate dioxidul de sulf și o sare de potasiu, K_2R :



Prezența potasiului favorizează precipitarea sărurilor tartrice, care va facilita procesul ulterior de rectificare a mustului. Metabisulfitul de potasiu exercită o acțiune sinergică având multiplu efect antiseptic, antioxidant și antioxidazic asupra mustului tratat. Se poate utiliza prin dizolvare directă în puțin must sau în apă la 40°C, când se solubilizează mai rapid, iar agitarea suspensiei rezultate grăbește solvirea sa. O soluție apoasă de 10% metabisulfit de potasiu este similară cu o soluție apoasă de 5% SO_2 . În aceste condiții, doza recomandată este 100...200 mg SO_2 /kg, în funcție de starea fitosanitară a recoltei. Folosirea SO_2 sub formă de metabisulfit de potasiu este comodă, precisă și nu necesită aparatură specială pentru dozare.

Prin operațiunile de zdrobire-dezbrobonire a strugurilor se obține mustuiala și se separă rahisurile. Mustuiala rezultată în urma zdrobirii-dezbrobonirii este pompată către presele pneumatice închise, cu care este prevăzută linia de vinificație respectivă, iar ciorchinii separați sunt evacuați în vederea valorificării sub formă de component de furaj în amestec cu alte produse vegetale. Se recomandă folosirea preselor pneumatice, prevăzute cu sistem de protecție sub gaz inert, cele mai performante fiind cele dotate cu sistemul Inertys brevetat de concernul Bucher - Vaslin. Folosirea sistemului Inertys asigură o protecție antioxidantă totală a mustuiei și a fracțiunilor de must separate în urma presării, ca urmare a rezervorului de gaz inert de care dispune, ce are un volum egal cu cel al presei pneumatice. În aceste condiții, protecția antioxidantă poate fi asigurată eficient de la stadiul în care presa este goală, urmat de faza umplerii acesteia cu mustuială, continuând cu întreaga durată a ciclului de presare, ce include succesiuni de compresii și decompresii ale membranei de presare, și finalizându-se cu stadiul golirii treptate a tescovinei rezultate în urma presării („**Vinurile roze - conservarea profilului fructuos-aromatic în detrimentul**

RO 131639 B1

1 **caracterului vegetal - astringent folosind sistemul brevetat de protecție antioxidantă**
2 **Inertys", Al XII-lea Simpozion Internațional „Biotehnologii noi utilizate în vinificația**
3 **modernă pentru îmbunătățirea calității vinurilor", Varna, Bulgaria, 02.06 - 05.06. 2016,**
4 **Sodinal - Divizia de Vinuri & Băuturi a Grupului francez AVEX, Autori: Cossantelli G.**
5 **ș.a.).**

6 Refrigerarea mustuielii până la 16...18°C este necesară în scopul protejării aromelor
7 varietale libere. Se realizează cu schimbătorul de căldură tip țeavă în țeavă, prin țeava
8 interioară circulând mistuială, iar prin spațiul dintre cele două circulând agentul frigorific. De
9 regulă, acest echipament frigorific face parte integrantă din fluxul tehnologic al cramei
10 respective.

11 Tratamentul enzimatic al mustuielii urmărește extracția precursorilor de arome
12 varietale din pielițele boabelor, și facilitarea limpezirii și filtrării ulterioare a mustului. Se poate
13 aplica imediat după obținerea mustuielii, pe conducta de vehiculare către presa pneumatică
14 închisă, sau direct în această presă. Se recomandă folosirea unui preparat enzimatic
15 pectolitic complex superconcentrat, având codul 709025, special conceput în vederea
16 optimizării scopurilor tehnologice menționate mai înainte, ce acționează eficace și la valori
17 mai coborâte de pH și de temperatură, și care nu este influențat de acțiunea dioxidului de
18 sulf eliberat din metabisulfitul de potasiu. Se prezintă sub formă de pudră microgranulată,
19 este standardizat cu maltodextrină, și posedă o activitate enzimatică pectolitică de
20 24000 PU/g sau 19400 FDU/g, este lipsit de activitatea nedorită cinamilesterazică, este
21 complet solubil în apă, are un pH neutru în soluție apoasă de 1%, iar densitatea sa aparentă
22 variază între 0,50 și 0,55 g/ml. Este constituit din diferite activități enzimatiche principale, cum
23 sunt activitatea pectinliazică, prescurtat PL, care este fundamentală pentru degradarea
24 pectinelor esterificate, activitatea hemicelulazică și celulazică, prescurtat CMC, ce facilitează
25 extracția aromelor libere și a precursorilor de aromă din pielițele boabelor, activitatea
26 poligalacturonazică, prescurtat PG, bogată în activitate endo - PG care, împreună cu PL,
27 permite limpezirea mai rapidă a musturilor, și facilitează filtrabilitatea acestora, dar și activități
28 secundare, cum este activitatea arabanazică, prescurtat AR, cu o concentrație ridicată, ce
29 permite degradarea părților ramificate ale pectinelor. Doza de preparat enzimatic
30 recomandată este de 4...5 g/q de mistuială, în condițiile în care durata sa de acțiune este
31 relativ scurtă, deoarece se exercită numai în perioadele de umplere a presei, de derulare a
32 ciclului propriu-zis de presare și de golire a presei. Cantitatea stabilită de preparat enzimatic
33 se solubilizează treptat și lent, sub agitate continuă cu o baghetă de lemn curată, într-un
34 volum de must de circa 100 de ori mai mare decât volumul ocupat de cantitatea respectivă
35 de preparat enzimatic plasat într-o găleată curată. Suspensia omogenă de preparat
36 enzimatic rezultată se administrează în 2...3 reprize, pe măsura umplerii presei pneumatice
37 la capacitatea sa optimă de funcționare.

38 Presarea mustuielii în vederea obținerii fracțiunilor de must trebuie să respecte
39 instrucțiunile tehnologice specifice, în sine cunoscute, privind derularea etapelor constitutive
40 ale unui ciclu de presare, când va rezulta mustul ravac și fracțiunile de must de presă.

41 Asamblarea fracțiunilor de must constă în colectarea în același recipient a mustului
42 ravac și a tuturor fracțiunilor de must de presă, iar mustul rezultat reprezintă semifabricatul
43 destinat obținerii îndulcitorului alimentar natural sub formă de MCR. În urma tratamentului
44 enzimatic al mustuielii, în mustul asamblat s-au regăsit conținuturi semnificative de arome
45 varietale libere de 1...8 mg/l și, mai ales, de precursori de arome varietale de 30...120 mg/l.
46 Aceste valori corespund cu cele semnalate în literatura străină de specialitate („**Les**
47 **composés terpeniques. În: Les acquisitions récentes en chromatographie du vin.**
48 **Applications á l'analyse sensorielle des vins, B. Doneche Ed., Editions Tec & Doc,**
49 **Paris, France, 1993, Autor: Bayonove C).**

RO 131639 B1

Tescovina rezultată poate fi supusă fermentației alcoolice și ulterior distilării, în vederea obținerii de rachiuri, sau poate fi valorizată ca furaj în hrana animalelor, în amestec cu alte ingrediente vegetale. 1
3

Etapa tehnologică a tratării mustului în scopul pregătirii acestuia pentru rectificare cuprinde sulfitarea energetică a mustului asamblat, sedimentarea burbelor grosiere, separarea mustului deburbat, valorificarea burbelor rezultate, bentonizarea mustului, repaus necesar sedimentării suspensiilor, filtrarea mustului, testarea stabilității proteice a mustului filtrat, o eventuală bentonizare suplimentară a mustului filtrat, urmată de o nouă filtrare, corecția conținutului de SO₂ liber, depozitare temporară a mustului limpede, în vederea rectificării fără stabilizare tartrică. 5
7
9

Sulfitarea energetică a mustului asamblat are drept scop asigurarea stabilității biologice a acestuia până la etapa tehnologică de rectificare. Eficacitatea antimicrobiană și antioxidantă a dioxidul de sulf este direct legată de compoziția mustului și de pH-ul acestuia, care influențează în mod direct și disocierea acestui agent de stabilizare. Cu cât mustul tratat cu SO₂ va fi mai acid, având un pH mai coborât, cu atât proporția de SO₂ liber va fi mai mare. Forma activă a dioxidul de sulf este SO₂ molecular ce depinde de concentrația în SO₂ liber și de pH-ul mustului tratat. În vederea calculării procentuale a SO₂ molecular în funcție de valoarea pH a mustului tratat, se utilizează formula de mai jos („**Activité antilevure de l'anhydride sulfureux moleculaire**”, **Connaissance de la Vigne et du Vin, 19, 31 - 40, 1985, Autori: Sudraud P. și Chauvet S.**): 11
13
15
17
19

$$\text{SO}_2 \text{ molecular (\%)} = 100/10^{\text{pH}-1,81} + 1 \quad 21$$

Spre exemplificare, conform acestei formule, într-un must tratat la pH de 3,2, această valoare poate fi de 3,91%, în timp ce la pH 3,5 și, respectiv, 3,8, se reduce la 2% și, respectiv, la 1,01%. Acest exemplu evidențiază influența pH-ului mustului tratat deoarece este nevoie de o cantitate de 4 ori mai mare de SO₂ liber la pH 3,8 decât la pH 3,2, pentru a obține aceeași eficacitate tehnologică. Conținutul de SO₂ molecular prezent în mustul tratat este în relație și cu temperatura, însă în acest caz influența acestui factor este nesemnificativă. 23
25
27

Mecanismul de acțiune al SO₂ constă în penetrarea celulei microbiene de drojdii sau de bacterii sub formă moleculară, printr-un fenomen de difuzie. În citoplasma celulară microbiană, unde pH-ul este mai ridicat, dioxidul de sulf se disociază și reacționează cu moleculele biologice esențiale, cum sunt proteinele enzimatică la nivelul punților disulfură, al coenzimelor și vitaminelor. Ca urmare a acestui fenomen, se produce încetarea creșterii celulare la drojdii și bacterii, ce culminează cu moartea acestor celule („**Yeast interactions and wine flavour**”, În: **Wine Microbiology and Biotechnology, Ed. G. H. Fleet, Harwood Academic Publishers, 1992, Autori: Romano P. și Suzzi G.**). În vederea asigurării stabilizării biologice necesare a mustului asamblat până la rectificare, se recomandă doze de cel puțin 500...600 mg SO₂/l, ținând cont și de valoarea pH și de influența acesteia asupra procentului de SO₂ molecular, care este forma activă a SO₂ liber. Cantitatea de dioxid de sulf lichefiat necesară pentru întregul volum de must asamblat din recipient, calculată după stabilirea dozei optime de tratament, se va administra în 2...3 reprize, pe măsura umplerii acestuia. Eficacitatea tratamentului cu SO₂ lichefiat necesită o dispersare optimă a acestuia în întreg volumul de must asamblat prin omogenizare mecanică corespunzătoare cu un agitator acționat electric, ce se va continua cel puțin încă 30 min după umplerea vasului, sau prin remontaj cu o pompă adecvată, când întregul volum de must asamblat tratat a parcurs circuitul închis de omogenizare. Efectul vizibil al sulfitării energice se reflectă în intensificarea procesului de sedimentare a burbelor grosiere, simultan cu limpezirea mustului asamblat tratat. 29
31
33
35
37
39
41
43
45
47

RO 131639 B1

1 Sedimentarea burbelor grosiere se justifică din punct de vedere tehnologic, deoarece
contribuie la eliminarea sterolilor prezenți în burbă, ce constituie factori de creștere pentru
3 drojdii, la eliminarea particulelor solide din must, ce micșorează considerabil „zestrea” de
levuri, ca urmare a înlăturării suportului lor nutrițional de dezvoltare, la diminuarea
5 semnificativă a proporției de impurități vegetale, ce sunt purtătorii unor enzime cu efecte
nefavorabile asupra stabilității biologice a mustului, la imobilizarea drojdiilor și bacteriile care,
7 în deplasarea lor către partea inferioară a vasului, antrenează particulele de turbureală aflate
în suspensie, dar și la exercitarea unui efect coagulant asupra substanțelor proteice,
9 mucilaginoase și pectice existente în masa mustului.

Separarea mustului deburbat este asigurată prin pompare într-un recipient igienizat,
11 în care i se va aplica tratamentul cu bentonită.

Valorizarea burbelor grosiere rămase după separarea mustului limpezit constă în
13 fermentația alcoolică a acestora, când rezultă vinuri de consum curent și, eventual, rachiuri,
prin distilarea vinurilor obținute.

15 Tratamentul cu bentonită al mustului deburbat asigură limpezirea și stabilizarea
proteică a acestuia. Efectul tratamentului constă în îndepărtarea excesului de substanțe
17 proteice și alți compuși macromoleculari precipitabili care există în compoziția mustului.
Particulele coloidale de bentonită, având sarcină electrică negativă, adsorb și fixează
19 proteinele și alți compuși din must care au sarcină electrică pozitivă, contribuind și la
inactivarea parțială a unor enzime, prin acțiunea lor asupra substratului proteic al acestora.
21 Testarea capacității de gonflare, adsorbție și floculare a gelului de bentonită se face conform
metodologiei în sine cunoscute, fiind obligatorie înainte de efectuarea tratamentului
23 propriu-zis, în scopul stabilirii dozei optime prin microteste prealabile, efectuate în laborator.
De regulă, sunt necesare doze de 1,5...2 g/l bentonită sub formă de bentogel. Administrarea
25 gelului de bentonită se face în șuviță subțire, sub permanentă amestecare, ce se continuă
până când se realizează o completă omogenizare prin mijloacele tehnice prezentate mai
27 înainte.

Repausul necesar sedimentării suspensiilor începe după finalizarea omogenizării
29 mustului tratat cu bentogel, și durează între 3 și 5 zile. Acest repaus este necesar
sedimentării floculelor de bentonită pe suprafața cărora au fost adsorbite particulele de
31 turbureală, cât și în scopul depunerii precipitatului floconos rezultat, care, în urma tasării, va
îngloba o cantitate foarte mică de must; durata de sedimentare-tasare a suspensiilor solide
33 depinde de eficacitatea și corectitudinea tratamentului aplicat.

Filtrarea mustului limpezit se recomandă să se aplice numai după sedimentarea
35 suspensiilor fine din volumul de must bentonizat. Se realizează cu plăci filtrante având
caracteristici tehnice adecvate, cum sunt greutatea specifică, ce este cuprinsă între 950 și
37 1100 g/m², grosimea cuprinsă între 3,3 și 3,6 mm, și o permeabilitate exprimată în l/min x m²
cuprinsă între 300 și 600. Operațiunea se execută în condițiile în sine cunoscute,
39 verificându-se periodic diferența de presiune semnalată între intrarea și ieșirea din filtru, care
nu trebuie să depășească 0,2...0,3 bari. În aceste condiții, se asigură umplerea perfectă a
41 filtrului și o repartiție omogenă a debitelor între toate plăcile filtrului.

Testarea stabilității proteice a mustului filtrat garantează asupra durabilității limpidității
43 acestuia. Acest test se efectuează în condițiile în sine cunoscute. Rezultatul testului de
stabilitate proteică va decide asupra necesității unei bentonizări suplimentare a mustului
45 filtrat.

Bentonizarea suplimentară se aplică numai atunci când testul de stabilitate proteică
47 evidențiază un must filtrat care este incomplet stabil din punct de vedere proteic. Stabilirea
dozei și condițiile de aplicare a bentonizării suplimentare au fost prezentate mai înainte.

RO 131639 B1

Astfel de situații tehnologice sunt mai rar semnalate în producție, însă necesită un repaus mai lung de 10...12 zile, deoarece suspensiile formate sunt mai fine, iar sedimentarea acestora este mai lentă.	1 3
Filtrarea suplimentară a fracțiunii limpezi a mustului rebentonizat se realizează în condiții similare cu filtrarea anterioară, utilizând același tip de plăci filtrante. În urma acestei operațiuni rezultă un must limpede condiționat, parțial stabilizat.	5
Corecția concentrației în dioxid de sulf liber a mustului limpede condiționat, parțial stabilizat, se aplică numai după controlul analitic al acestui parametru. Se realizează numai cu dioxid de sulf lichefiat la începutul perioadei de depozitare temporară, dinaintea rectificării mustului limpede condiționat. Tratamentul trebuie să asigure un nivel de 450...500 mg SO ₂ liber al mustului limpede condiționat, ce devine complet stabilizat biologic pentru o durată rezonabilă.	7 9 11
Depozitarea temporară a mustului limpede condiționat, complet stabilizat biologic, durează până la etapa tehnologică a rectificării acestuia. În situațiile semnalate în producție, când, din anumite motive, durata de depozitare temporară se prelungește și în timpul iernii, se produce precipitarea sărurilor tartrice ca urmare a scăderii temperaturii. Nu se impune stabilizarea tartrică a mustului respectiv nici prin aplicarea unui tratament cu acid metatartric, în vederea evitării precipitării sărurilor tartrice, și nici prin refrigerare, care accelerează precipitarea sărurilor respective. Mustul limpede condiționat, complet stabilizat biologic, este vehiculat din zona complet lipsită de suspensii tartrice fine, către instalația de rectificare prin schimb ionic, fiind denumit în continuare doar must.	13 15 17 19 21
Etapele tehnologice a rectificării mustului prin procedeul schimbului ionic este autorizată de legislația vitivinicolă internațională, promovată de către OIV și acceptată în țările membre ale UE. Informații detaliate referitoare la problematica rășinilor schimbătoare de ioni, cum sunt definirea acestora, mecanismul general de acțiuni și proprietățile specifice precum selectivitatea, afinitatea și capacitatea de retenție, dar și la procesul propriu-zis de schimb ionic caracterizat prin cinetică, mod de desfășurare, fenomene secundare și parametri de dirijare sunt prezentate foarte explicit în câteva lucrări de referință în acest domeniu („Schimbul de ioni. Tipuri. Schimbul ionic. Aplicații”, Editura Tehnică, București, 1964, Autor: Ionescu T.; „Schimbul ionic în chimia și tehnologia alimentară”, Editura Tehnică, București, 1966, Autor: Ionescu T.).	23 25 27 29 31
Prin rectificarea mustului se înțelege operațiunea complexă de eliminare din compoziția sa a tuturor compușilor nezaharați, cu excepția aromelor libere varietale, care au caracter neutru, și, mai ales, a precursorilor de arome varietale în care aceste arome sunt legate de diverse monoglucide. Rectificarea mustului se poate realiza în mod eficient prin procedeul schimbului ionic. Se desfășoară într-o instalație alcătuită din coloane schimbătoare de ioni identice cu cele utilizate la demineralizarea apei prin același procedeu, recipiente adecvate pentru soluțiile de activare și regenerare a rășinilor, recipiente destinate stocării agenților de activare și regenerare a rășinilor, recipiente pentru depozitarea temporară a apei demineralizate necesară regenerării coloanelor umplute cu rășină, pompele aferente, armături și conducte de legătură necesare. Instalația este prevăzută cu câte 4 coloane care sunt destinate reținerii unor anumite categorii de compuși, în funcție de sortimentele de rășină schimbătoare de ioni corespunzătoare, care, în ordinea desfășurării procesului, sunt H-cationit puternic acid, OH-anionit slab bazic, OH-anionit puternic bazic și din nou H-cationit puternic acid. Principalele caracteristici ale rășinilor schimbătoare de ioni, utilizate la rectificarea mustului, sunt prezentate în tabelul 1.	33 35 37 39 41 43 45

Caracteristici ale rășinilor utilizate la rectificarea mustului de struguri

Caracteristici	VIONIT CS 3	AMBERLITE IRA 93	WOLFATIT SBV
Tipul de rășină	H-cationit puternic	OH-anionit slab	OH-anionit puternic
Proveniența	România	S. U. A.	Germania
Capacitatea utilă de schimb ionic, mval/ml	1,1	0,4	0,65
Consum de regenerant, g/l rășină	120 g HCl	80 g NaOH	120-140 g NaOH
Concentrația optimă a soluției de regenerare	7% HCl	4% NaOH	4% NaOH
Temperatura maximă de acțiune eficace	30°C	45°C	45°C
Reglementări	STAS 9494/1-74	Produs pentru uz alimentar	Produs pentru uz alimentar

Activarea și regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni se execută conform instrucțiunilor tehnologice în sine cunoscute, dar sunt redată în lucrările menționate mai înainte, dar și în literatura de specialitate mai recentă („**Tratat de oenologie**”, **volumul 1, Editura Ceres, București, 1985, Autor: Cotea D. V.**). Mecanismul general de acțiune al rășinilor după care se realizează rectificarea mustului constă în trecerea acestuia printr-o succesiune de coloane schimbătoare de ioni, care au capacitatea de a reține în mod eficace toți compușii nezaharați din compoziția sa. Produsul rezultat după trecerea mustului prin fiecare coloană de schimb ionic poartă denumirea de eluat, astfel încât aceste eluate diferă între ele.

Mustul destinat rectificării va parcurge succesiunea de coloane umplute fiecare cu tipul de rășină specific, urmând ca eluatul de la coloana 1 să treacă prin coloana 2, cel colectat de la coloana 2 să străbată coloana 3, iar cel colectat de la coloana 3 să parcurgă coloana 4, când se obține eluatul final, care este mustul rectificat. În aceste condiții au loc reacțiile chimice redată în fig. 4:

- H-cationul puternic acid fixează cationii existenți în must, cum sunt K, Ca, Al, Fe, Cu, Zn și alții, conform reacției din fig. 4a;

- OH-anionitul slab bazic reține acizii tari, cum sunt acizii sulfuric, clorhidric, fosforic, sulfuros, tartric, malic, citric și alți acizi cu o tărie mai redusă, dar și o parte din materiile colorante, cum sunt antocianii și alți compuși polifenolici, conform reacției din fig. 4b;

- OH-anionitul puternic bazic realizează retenția substanțelor tanante, a aminoacizilor, a celorlalți acizi organici mai slabi, cât și a compușilor de culoare, ce prezintă un caracter slab acid, care nu au fost reținuți în prima coloană, conform reacției din fig. 4c;

- H-cationitul puternic acid are rol de finisare și reținere a aminoacizilor cu un caracter bazic mult mai slab decât al cationilor reținuți în prima etapă, conform reacției din fig. 4d.

Trecerea finală printr-o coloană de schimb ionic umplută cu rășină H-cationică puternic acidă are și rolul de a corecta pH-ul la o valoare ușor acidă. Desfășurarea normală a procesului de schimb ionic la trecerea mustului prin cele 4 coloane a fost apreciată prin urmărirea dinamicii evoluției valorilor pH și ale acidității totale la eluatele colectate de la fiecare coloană în parte, după cum se observă în tabelul 2.

Variația pH și a acidității în timpul rectificării mustului condiționat-stabilizat

Mărimi analizate	Must condiționat stabilizat	Eluat I	Eluat II	Eluat III	Eluat IV (must rectificat)
Aciditate totală, g/l acid tartric	7,73	10,96	0,34	0,13	0,08
pH	2,8	1,5	5,8	6,7	4,5

Valoarea pH a eluatului colectat la coloana 1, umplută cu rășină H-cationică puternic acidă față de valoarea pH a mustul supus rectificării, arată o scădere apreciabilă de la 2,8 la 1,5, astfel încât evidențiază o puternică reținere a cationilor din must în porii rășinii, și creșterea concentrației în ioni de hidrogen, ca urmare a cedării acestora eluatului. La trecerea acestui eluat prin coloana 2 umplută cu rășină OH-anionitică slab bazică, noul eluat obținut prezintă o creștere a valorii pH de la 1,5 la 5,8 în raport cu primul eluat, ca urmare a reținerii majorității acizilor în porii rășinii. La trecerea prin coloana 3 umplută cu rășină OH-anionitică puternic bazică a eluatului de la coloana 2, va rezulta un eluat care prezintă o creștere a valorii de pH cu circa o unitate, de la 5,8 la 6,7, datorită reținerii și aminoacizilor care prezentau caracter acid. În urma trecerii eluatului de la coloana 3 prin ultima coloană 4, având aceeași umplutură ca și prima, s-a constatat o scădere a valorii pH de la 4,5 la 2,9, din cauza reținerii aminoacizilor cu caracter bazic și a cedării în eluatul final a ionilor de hidrogen pe care rășina i-a schimbat cu anionii de aminoacizi. La rândul său, variația acidității de la un eluat la altul prezintă o evoluție inversă față de variația pH. La prima coloană s-a colectat eluatul până la saturare, ce corespunde atingerii „pragului critic”, manifestat prin momentul străpungerii coloanei, când cationii nu mai sunt reținuți și trec înapoi în eluat. Stadiul atingerii pragului critic este stabilit prin controlul prezenței fierului în eluat, constatată prin reacția de culoare cu sulfocianură de potasiu care, în mediul acid al eluatului, se va colora în roșu-cărămiziu dacă acesta va conține fier. La a doua coloană, pe lângă verificarea reținerii acizilor prin controlul acidității totale la fracțiunile de eluat colectate, s-a urmărit și capacitatea de reținere a unor substanțe colorante, prin examinare vizuală. Eluatele colectate de la a doua coloană, față de cele de la prima coloană, cât și față de mustul inițial, suferă o sensibilă decolorare. Pe măsura colectării eluatelor, s-a observat că există diferențe între capacitățile de reținere a rășinilor din coloanele de schimb ionic, în sensul că acestea se diferențiază între ele prin parametri cum sunt volumele de eluat colectate până la saturare, și vitezele de deplasare a mustului și eluatelor prin coloanele de schimb ionic, ce reprezentau informații utile la dimensionarea corespunzătoare a coloanelor respective. La elaborarea instrucțiunilor de lucru privind utilizarea tehnicii schimbului ionic, se vor avea în vedere alegerea debitului optim, succesiunea timpilor la care se repetă controlul eluatelor pentru fiecare coloană de schimb, cu precizarea parametrilor analizați, cum sunt conținut în fier, aciditate totală și valoarea pH și a limitelor în care valorile acestor parametri pot fi cuprinse, controlul densității la reluarea procesului de schimb ionic, după regenerarea coloanelor, și intervalul de timp după care se repetă controlul acestui parametru, depistarea eventualelor canale de drenaj create în coloane, ca urmare a efectuării unei afânări incorecte a rășinii, prin determinarea unor valori fluctuante ale acidității totale, și a altor parametri.

Rectificarea mustului prin schimb ionic nu afectează prezența aromelor varietale libere, care au caracter neutru, și nici a precursorilor de arome varietale, deoarece aceștia sunt molecule neutre, în care componentul cu miros plăcut este legat de molecule de glucide simple, cum sunt arabinoza, ramnoza, apioza și glucoza.

RO 131639 B1

1 Oportunitatea achiziționării și montării unor instalații de schimb ionic de nivel
industrial, chiar și prin asocierea câtorva societăți comerciale de profil, destinată scopului
3 propus, se justifică din punct de vedere economico-financiar prin următoarele argumente:

5 - utilizarea la realizarea stabilizării vinasei, în vederea obținerii unui acidulat alimentar
natural, cât și la realizarea stabilității biologice temporare a mustului de struguri și a unor
sucuri de fructe destinate preparării de produse de tip cocktail pe bază de vin;

7 - renunțarea treptată la utilizarea zaharozei în industria vinicolă și în alte domenii ale
industrii alimentare, în favoarea îndulcitorului alimentar natural obținut;

9 - disponibilizarea unor noi resurse neconvenționale, potențiale de acizi organici, prin
valorificarea superioară a eluatelor provenite de la regenerarea rășinilor în cadrul procesului
11 de rectificare a mustului.

Etapa tehnologică a concentrării mustului rectificat cuprinde desulfizarea acestuia,
13 urmată de concentrarea propriu-zisă și un control senzorial și fizico-chimic general final:

15 - desulfizarea mustului rectificat se realizează prin încălzirea acestuia la 70...90°C sau
la temperaturi sub 60°C, când se aplică o termoconcentrare sub vid. Operațiunea de
desulfizare a mustului rectificat decurge mai ușor deoarece SO₂ este legat de glucoză, și nu
17 de acetaldehidă, ca în cazul vinurilor. Indiferent de procedeul de concentrare utilizat, este
necesară o coloană de desulfizare a mustului înainte de concentrarea acestuia;

19 - concentrarea propriu-zisă a mustului rectificat desulfizat se poate realiza în instalația
de termoconcentrare sau concentrare prin evaporare, existentă în dotarea tehnică a unei
21 societăți comerciale de profil. De regulă, termoconcentrarea se poate realiza în instalația
care utilizează aburul sau apa caldă, și funcționează la presiune normală sau la o ușoară
23 subpresiune. O concentrare eficientă se realizează atunci când procesul are loc sub vid, sau
când se folosesc instalații cu triplu efect și termocompresiune ce realizează o evaporare
25 maximă a apei în sistem pelicular. Totuși, concentrarea mustului rectificat pe cale termică
implică și consumuri semnificative de energie, care generează costuri ridicate.

27 Actualmente se recomandă concentrarea mustului rectificat prin osmoză inversă,
care este un procedeu inovativ și avantajos („**L'osmose inverse en oenologie**", **Bulletin**
29 **de l' OIV, 701-702, 519-537, 1989, Autori: Cuenat Ph. ș.a.; „Autoenrichissement du**
moût par osmose inverse", **Bulletin de l' OIV, 721-722, 189-210, 1991, Autor: Berger**
31 **J.L.**) deoarece:

33 - este admis de reglementările actuale ale OIV la concentrarea oricărui tip de must
de struguri;

- este un procedeu simplu, ușor de aplicat și foarte eficient;

35 - asigură concentrarea produsului la temperatura mediului ambiant, fără a-i schimba
starea de agregare;

37 - respectă compoziția și calitățile senzoriale ale produsului supus tratamentului, și nu
afectează mediul înconjurător.

39 Achiziționarea unei instalații de osmoză inversă, denumită osmozor, dotată cu
membrane de separare de ultimă generație, cu longevitate crescută, alcătuite din straturi cu
41 dublă spațiere, este oportună deoarece:

43 - are un câmp larg de aplicații tehnologice, care cuprind operațiuni de concentrare,
dezalcoolizare și reducere a acidității volatile;

45 - asigură concentrarea mustului în absența oxigenului, garantând protecția tuturor
constituenților, inclusiv a substanțelor odorante varietale libere și sub formă de precursori;

47 - mustul concentrat obținut prin acest procedeu este net superior calitativ față de orice
must îmbogățit în zaharuri naturale prin alte procedee, deoarece este singurul care permite
protejarea și concentrarea aromelor varietale libere ale mustului rectificat;

RO 131639 B1

- oferă o reală diversitate în alegerea parametrilor supuși concentrării, cum ar fi concentrarea acidului malic și a etanolului, sau păstrarea conținuturilor inițiale ale acestor constituenți. 1
3

Concentrarea prin osmoză inversă se realizează conform instrucțiunilor tehnologice în sine cunoscute, oferite de furnizorul osmozorului respectiv. 5

Indiferent de procedeul de concentrare aplicat mustului rectificat, se asigură și concentrarea precursorilor de arome varietale, care sunt compuși stabili la regimurile termice aplicate, simultan cu concentrarea zaharurilor și a altor compuși care le însoțesc. Numai în cazul concentrării mustului rectificat prin osmoză inversă se pot concentra și aromele varietale libere, care sunt compuși volatili ce se pierd la concentrarea pe cale termică. Prin conținutul lor ridicat în precursori de aromă și, eventual, în arome varietale libere, aceste produse naturale tip MCR asigură musturilor-materie primă în care se folosesc posibilitatea obținerii unor vinuri cu un profil senzorial mult mai intens și mai expresiv, ce va permite o creștere a prețului de vânzare a acestora, care este generatoare de reale beneficii financiare. 7
9
11
13

Produsul tip MCR astfel obținut este analizat senzorial și fizico-chimic, apoi depozitat temporar, ambalat și marcat în vederea valorificării sau a comercializării. 15

Se dă în continuare un exemplu de calcul de bilanț de materiale privind realizarea invenției, în concordanță cu scăzămintele tehnologice aprobate de Ordinul nr. 218 al MADR. Se urmărește succesiunea tuturor operațiunilor cuprinse în fluxul tehnologic, pe care le parcurg strugurii-materie primă și, în continuare, mustul obținut până la obținerea mustului rectificat concentrat, ca produs finit: 17
19
21

1. Randament la vinificație 23

Din 1000 kg struguri, prin prelucrarea lor rezultă:

816 kg must brut : 1,086 = 751,4 litri must brut 25

178 kg teșcovină

6 kg pierderi 27

Total 1000 kg struguri 751,4 litri must brut

2. Transvazare must la sedimentare burbă: 29

751,4 x 0,145 % = 1,1 litri must brut

Total = 753,3 litri must brut 31

3. Burbă după sedimentare: 33

750,3 x 10 % = 75 litri burbă

Total = 675,3 litri must brut 35

4. Transvazare must deburbat la bentonizare: 37

675,3 x 0,145 % = 1 litru must deburbat

Total = 674,3 litri must brut

5. Bentonizare must deburbat: 39

674,3 x 1,5 g/l = 1000 g bentonită 41

Adică 1 kg bentonită

9 litri apă 43

Total 10 litri bentogel

- Debitare la preparare bentogel: 45

9 litri apă

Total = 683,3 litri must deburbat 47

RO 131639 B1

1	- Scăzăminte la bentonizare:		
3	683,3 x 0,14 %	=	1 litru must bentonizat
	<hr/>		
	Total	=	682,3 litri must deburbar
5	- Sediment rămas după bentonizare:		
	682,3 x 1,8 %	=	12,3 litru sediment
7	<hr/>		
	Total	=	670 litri must limpezit
9	6. Filtrare cu plăci filtrante must limpezit:		
	670 x 0,15 %	=	1 litru must limpezit
11	<hr/>		
	Total	=	669 litri must rectificat
13	7. Transvazare must filtrat la rectificare:		
	669 x 0,15 %	=	1 litru must filtrat
15	<hr/>		
	Total	=	668 litri must filtrat
17	8. Pierderi tehnologice la rectificare (prin schimb ionic)¹:		
	669 x 10 %	=	66,9 litri must reținut
19	<hr/>		
	Total	=	601,1 litri must rectificat
21	9. Transvazare must rectificat mijloc de transport:		
	601,1 x 0,15 %	=	0,9 litri must rectific.
23	<hr/>		
	Total	=	600,2 litri must rectific.
25	10. Transvazare must rectificat vas tampon de concentrare:		
	600,2 x 0,15 %	=	0,9 litri must rectific.
27	<hr/>		
	Total	=	599,3 litri must rectific.
29	11. Pierderi tehnologice la concentrare must rectificat:		
	599,3 x 1 %	=	6 litri must rectificat
31	<hr/>		
	Total	=	593,3 litri must rectificat
33	12. Apă eliminată în timpul concentrării ²:		
	593,3 x 75 %	=	445,0 litri apă eliminată
35	<hr/>		
	Total	=	148,3 litri MCR
37	13. Transvazare must rectificat concentrat la încărcare:		
	148,1 x 0,15 %	=	0,2 litri îndulcitor
39	<hr/>		
	Total	=	148,1 litri îndulcitor
41	14. Transvazare îndulcitor la depozitare:		
	148,1 x 0,15 %	=	0,2 litri îndulcitor
43	<hr/>		
	Total	=	147,8 litri îndulcitor
45	15. Pierderi la ambalare în vederea comercializării:		
	147,8,3 x 0,15 %	=	0,2 litri îndulcitor
47	<hr/>		
	Total	=	147,6 litri îndulcitor

RO 131639 B1

Recapitulație:

Din 1000 kg struguri rezultă:

147,7 l îndulcitor alimentar natural

87,3 l burbă + sediment bentonizare

80,4 l pierderi tehnologie

445,0 l apă eliminată

Total = 760,4 l -

9 l apă debitări

751,4 l must brut x 1,086 = 816 kg must

178 kg tescovină

6 kg scăzăminte

1000 kg struguri

¹Experimentele industriale anterioare, efectuate pe musturi de struguri, au arătat că pierderile tehnologice în procesul de schimb ionic se ridică la circa 10%. Cantitățile de eluate colectate într-un ciclu complet de schimb ionic, de la fiecare coloană, necesare la calculul de consumuri specifice pentru materiale auxiliare, au fost de 13 volume la coloana 1, 8 volume la coloana 2, 10 volume la coloana 3 și 24 de volume la coloana 4. Un volum de eluat este echivalent cu un volum de rășină din fiecare coloană, adică volumul ocupat de întreaga rășină din fiecare coloană, în condițiile în care acestea sunt egale. Pentru coloanele 2 și 3, volumele de eluat obținute corespund anioniților din import, iar în cazul utilizării anioniților indigeni au rezultat 6 volume de eluat la coloana 2 și, respectiv, 8 volume de eluat la coloana 3.

²Volumul de apă eliminată în procesul de concentrare este de circa 75%, care este o valoare confirmată de practica de producție, unde raportul de concentrare este, de regulă, de 4:1.

Situația consumurilor specifice de materiale auxiliare, în ordinea utilizării lor pe parcursul fluxului tehnologic de elaborare a mustului rectificat concentrat, este prezentată în tabelul 3, care, prin conținutul său, îmbogățește sfera de informații referitoare la exemplul concret de realizare a invenției.

Tabelul 3

Situația consumurilor specifice de materiale auxiliare

Material consumat	U/M	Consum specific
Dioxid de sulf	kg/1000 l	1
Bentonită	kg/1000 l	2
Cartoane filtrante	kg/1000 l	12
Hidroxid de sodiu x)	kg/1000 l	22,004
Acid sulfuric	kg/1000 l	0,003
Acid clorhidric	kg/1000 l	14,3
Rășină VIONIT CS 3	kg/1000 l	0,03
Rășină AMBERLITE IRA 93	kg /1000 l	0,020
Rășină WOLFATIT SBV	kg/1000 l	0,015

RO 131639 B1

Tabelul 3 (continuare)

Material consumat	U/M	Consum specific
Fosfat trisodic	kg/1000 l	0,4
Etichete	buc/1000 l	20
Pastă de lipit	kg/1000 l	0,02
Hidroxid de sodiu	kg/1000 l	29,404
Rășină VIONIT AS 14 ^{x)}	kg/1000 l	0,025
Rășină VIONIT AT 14 ^{x)}	kg/1000 l	0,027

^{x)} - la varianta cu anioniți indigeni

Îndulcitorul alimentar natural, obținut sub formă de produs tip MCR, rezultat în urma aplicării procedurii elaborate, se ridică la un nivel calitativ care este comparabil cu o mostră etalon realizată în Franța, după tehnologia consacrată în cadrul UE, după cum reiese și din datele prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Comparație între produse tip MCR indigene și un produs MCR Etalon realizat în Franța

Caracteristici fizico-chimice, mărimi și parametri analizați	MCR (etalon Franța)	MCR ^{x)} obținut după tehnologia CE	MCR ^{x)} obținut după tehnologie proprie
Zaharuri, g/l	890	827	862
Densitate, g/cm ³	1,3535	1,3174	1,3115
Aciditate totală, g/l acid tartric	0,4	0,42	0,45
pH	3,5	2,9	2,9
Dioxid de sulf liber, mg/l	lipsă	lipsă	lipsă
Dioxid de sulf total, mg/l	urme	urme	urme
Fier, mg/l	lipsă	lipsă	lipsă
Cupru, mg/l	lipsă	lipsă	lipsă
Polifenoli totali, mg/l	152	262	240
Degustare, diluție 1/10	Neutru, sirop de zahăr	Neutru, sirop de zahăr	Neutru, sirop de zahăr

^{x)} - este vorba despre îndulcitori alimentari ca produse tip MCR indigene

Caracterizarea analitică completă a îndulcitorului alimentar natural obținut din struguri, sub formă de produs tip MCR, presupune cunoașterea reglementărilor internaționale în această direcție, însemnând compararea criteriilor furnizate de monografia OIV cu cele elaborate de UE, între care există următoarele diferențe:

- monografia OIV a eliminat determinarea unor parametri ca azot total, cloruri, fosfați și sulfatați, prin determinarea conductivității electrice a produsului. În schimb, această monografie solicită determinarea mezoinozitolului, care nu este reținut pe coloane schimbătoare de ioni în cursul elaborării, și care însoțește zaharurile, caracterizând originea produsului;

RO 131639 B1

- OIV și UE controlează conținutul în zaharuri al produsului, prin determinarea indicelui de refracție, și exprimă concentrațiile limită inferioară și superioară în total zaharuri. În cazul reglementărilor OIV, limitele acestui parametru pot varia de la 52,8% la 72,1%, în timp ce în cazul reglementărilor UE, aceleași limite pot oscila asemănător în intervalul 51,9...70,5%. Diferențele semnalate pot fi explicate. În cadrul UE conținutul în zaharuri al MCR este determinat pe baza tabelului pentru zahăr invertit, întrucât acest produs este un amestec aproape în părți egale de glucoză și fructoză. Diferențele la valorile limită se explică tocmai prin acțiunea diferită asupra refracției luminii a zaharozei, comparativ cu zahărul invertit, deși, ca structură chimică și compoziție, cele două componente sunt asemănătoare. De asemenea, exprimarea în zahăr invertit este în acord cu dozarea chimică a zaharurilor reducătoare, ce exprimă conținutul real în zahăr fermentescibil. În vederea exprimării conținutului în zaharuri al MCR, se utilizează un tabel stabilit de profesorul Jaulmes plecând de la dozarea chimică a zaharurilor din must, sub formă de glucoză și fructoză;

- în concepția UE, produsul MCR trebuie să prezinte conținutul în zaharoză nedecelat după o metodă de analiză. La rândul său, monografia OIV utilizează pentru acest scop o tehnică de cromatografie în strat subțire. Detecția zaharozei este limitată la sensibilitatea metodei. Această limită acoperă cantitățile mici de zaharoză, care pot exista în mod natural în must. Dacă există suspiciuni privind un posibil adaos în MCR, experții OIV propun utilizarea metodei de rezonanță magnetică nucleară a deuteriului, pe care au adoptat-o în ianuarie 1987, metoda fiind ulterior adoptată și de către UE.

În contextul aspectelor prezentate mai înainte, se consideră că produsul finit obținut după procedeul elaborat, conform invenției, este un îndulcitor alimentar natural din struguri, realizat sub formă de MCR. Cu alte cuvinte, produsul realizat este un produs tip MCR, și nu un produs MCR, deoarece în stadiul actual nu se dispune de totalitatea mijloacelor de investigație necesare caracterizării integrale a caracteristicilor fizico-chimice ale acestor produse. În vederea utilizării, chiar și la realizarea unor vinuri cu rezervă de zaharuri, se consideră că nu este strict necesară determinarea tuturor caracteristicilor analitice prevăzute în reglementarea nr. 822/1987, emisă de UE, conform tabelul 5.

Tabelul 5

*Valorile limită ale caracteristicilor analitice ale produselor MCR
autorizate de reglementările actuale ale UE*

Caracteristici analitice	Valori limită autorizate de reglementările UE
Grade Brix (%), min.	61,7
pH (la 25°Brix), max.	5
Densitatea optică (la 25°Brix), max.	0,1
Zaharoză (la 25°Brix)	nedetectat
Titru alcoolmetric acceptat (%), max.	1
Indice Folin Ciocâlțeanu (la 25°Brix), max.	6
Aciditate titrabilă (miliechiv/kg zahăr total), max.	15
SO ₂ total (mg/kg zahăr total), max.	25
Cationi totali (miliechiv/kg. zahăr total), max.	8

RO 131639 B1

Tabelul 5 (continuare)

Caracteristici analitice	Valori limită autorizate de reglementările UE
Conductivitate (us/cm la 25°Brix), max.	120
Hidroximetil furfurool (mg/kg zahăr total), max.	25
Mezoinozitol	prezent

Important este faptul că pH-ul, aciditatea totală, conținutul în SO₂ liber și total, polifenolii totali, potasiul, calciul, fierul și cuprul se înscriu în limitele admise, astfel încât relevă certitudinea efectuării unui proces de rectificare eficace, prin utilizarea schimbului ionic. Adoptarea unor metode exacte de determinare a concentrației zaharurilor în grade Brix, a conținutului în cationi totali și în hidroximetilfurfural, a densității optice la 25°Brix, a conductivității electrice și a prezenței mezoinozitolului ar putea fi imperios necesară numai în cazul unor litigii comerciale.

Analiza senzorială comparativă a îndulcitorului alimentar obținut după procedeul elaborat, față de produsul MCR etalon, adăugat în aceleași proporții în diverse variante de cupaje cu vinuri albe și roșii seci, nu a semnalat opțiuni preferențiale la niciunul dintre degustători, pentru niciuna dintre variante.

RO 131639 B1

Revendicări

- | | |
|--|----|
| | 1 |
| 1. Procedeu de obținere a unui îndulcitor alimentar natural, din struguri, care cuprinde | 3 |
| recepția cantitativă, recepția calitativă, cu determinarea concentrației medii în zaharuri a | |
| strugurilor, a acidității titrabile și a pH-ului, protecția antifermențativă prin tratament cu | 5 |
| metabisulfid de potasiu în doză de 100...200 mg/kg struguri, în funcție de starea fitosanitară, | |
| zdrobirea-dezbrobonirea strugurilor, cu obținerea mustuielii și separarea ciorchinilor, | 7 |
| refrigerarea mustuielii la 16...18°C, tratament enzimatic cu 3...5 g/hl mustuală de preparat | |
| enzimatic pectolitic, sub formă de pudră microgranulată, standardizat cu maltodextrină, cu | 9 |
| o activitate enzimatică pectolitică de 24000 PU/g sau 19400 FDU/g, constituit din activități | |
| enzimatice principale, cum sunt activitățile pectinliazică și endopoligalacturonazică, și acti- | 11 |
| vități enzimatic secundare, cum sunt activitățile hemicelulazică, celulazică și arabanazică, | |
| în scopul extracției aromelor varietale libere, a precursorilor de arome varietale din piețițele | 13 |
| boabelor, și a facilitării limpezirii ulterioare a mustului, presarea mustuielii sub protecție de | |
| gaz inert, în prese pneumatice închise, cu obținerea mustului pe fracțiuni, asamblarea tuturor | 15 |
| fracțiunilor de must, sulfitarea energetică a mustului asamblat cu 600 mg SO ₂ /l, sedimentarea | |
| burbelor grosiere, separarea mustului deburbat, bentonizarea mustului deburbat cu 1,5...2 g/l | 17 |
| bentonită, repaus necesar sedimentării suspensiilor timp de 3...5 zile, filtrarea mustului | |
| limpezit, urmată de testul de stabilitate proteică, o eventuală bentonizare suplimentară a | 19 |
| mustului, urmată de o nouă filtrare, corecția conținutului de SO ₂ liber a mustului limpede | |
| condiționat până la nivelul de 450...500 mg/l, depozitare temporară, rectificare prin schimb | 21 |
| ionic a mustului limpede, concentrarea mustului rectificat, îmbogățit în arome varietale libere | |
| și precursori de arome varietale, prin osmoză inversă, care le asigură o protecție integrală, | 23 |
| stocarea temporară a mustului rectificat concentrat cu un potențial odorant îmbogățit, urmată | |
| de control fizico-chimic final, în scopul valorificării sau al comercializării. | 25 |
| 2. Îndulcitor alimentar natural, din struguri, caracterizat prin aceea că este direct | |
| obținut prin procedeul definit în revendicarea 1, și are un conținut în arome varietale libere | 27 |
| de 5...40 mg/l, și precursori de arome varietale de 0,12 g/l...0,6 g/l. | |

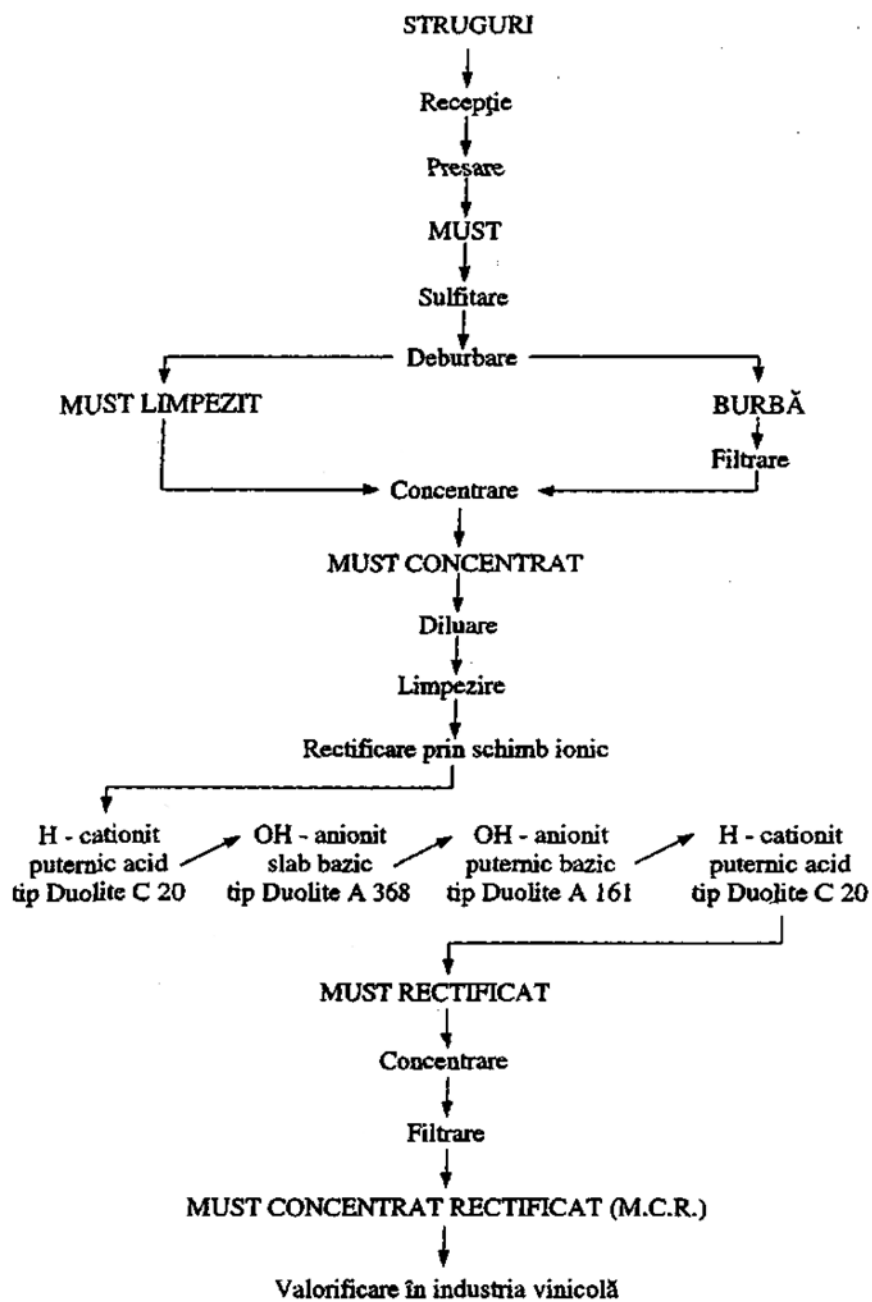


Fig. 1

(Reglementările UE și OIV R337/1979, R 3307/1985, R 882/1987 ș.a.)

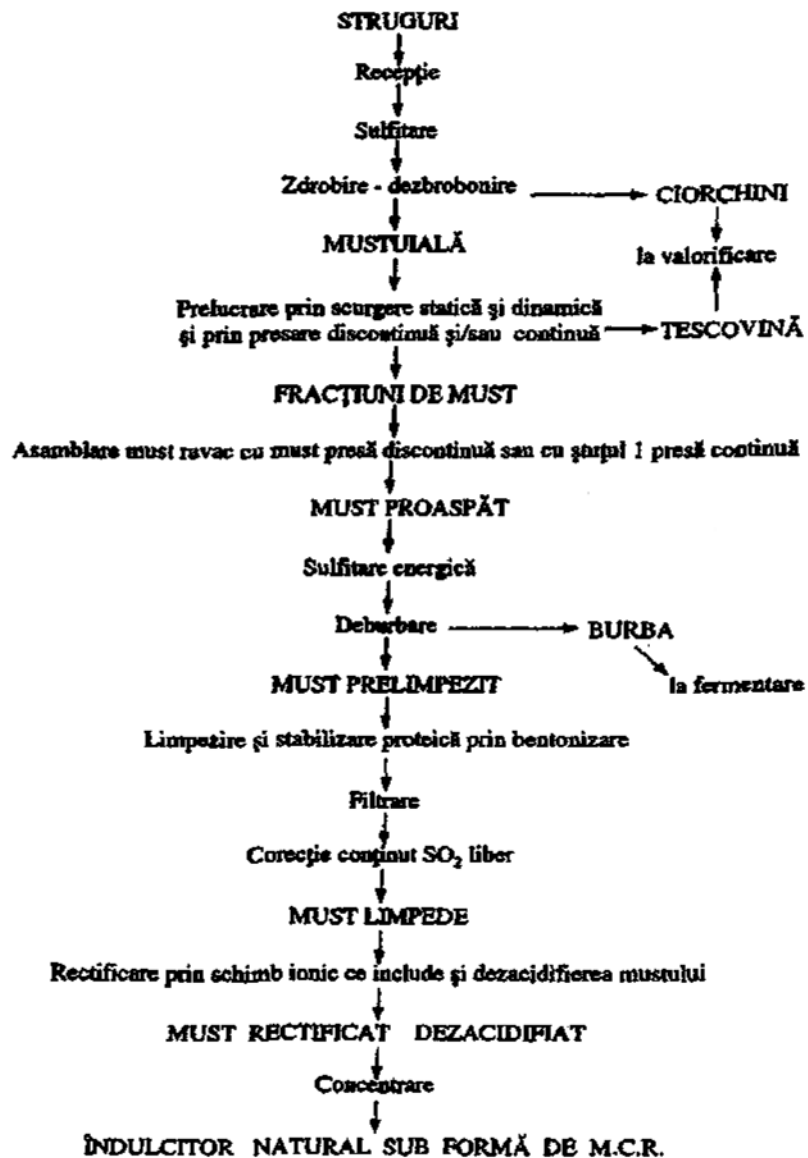


Fig. 2

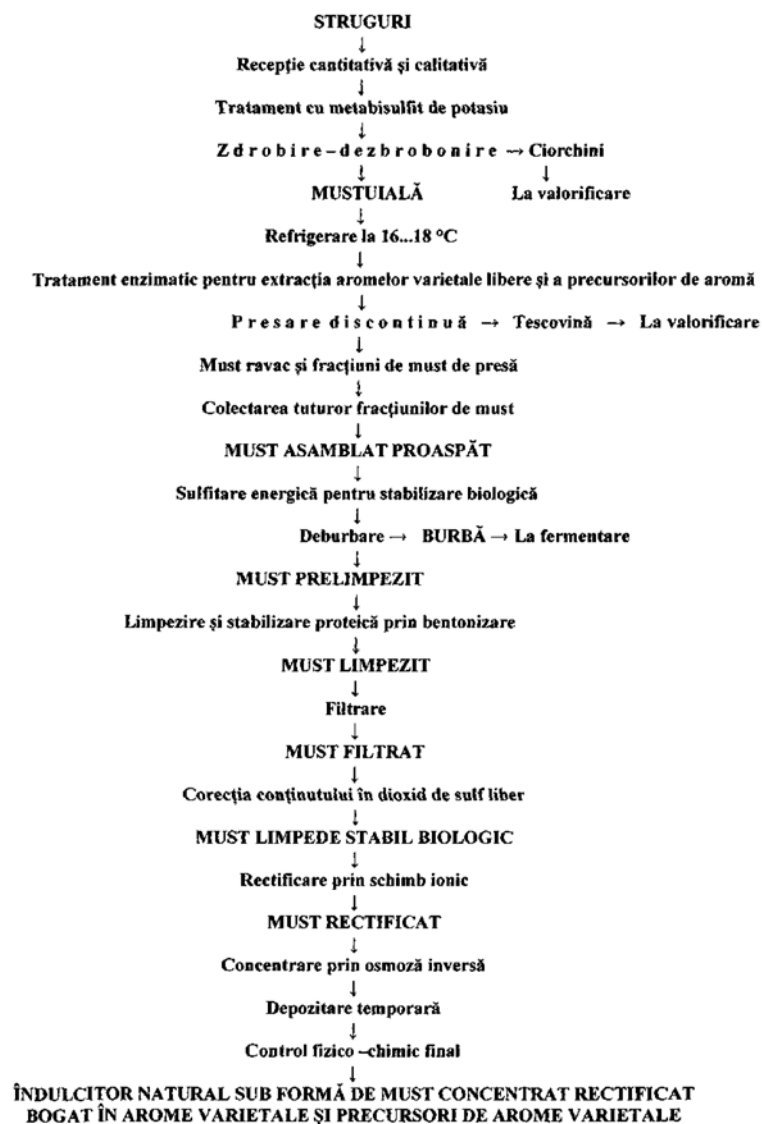


Fig. 3

