



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00446

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

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

(71) Solicitant:  
• 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

(54) ÎNDULCITOR ALIMENTAR NATURAL ȘI PROCEDEU DE  
OBTINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un îndulcitor alimentar natural, din struguri, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Îndulcitorul conform invenției este sub formă de must concentrat, rectificat, cu aspect de lichid limpede, având o concentrație în zaharuri de minimum 830 g/l, o densitate la 20°C de minimum 1,35 g/l, o aciditate titrabilă de maximum 1 g/l în acid tartric și maximum 400 g/l polifenoli totali, și un conținut ridicat în arome varietale libere și precursori ai acestora. Procedeu conform invenției constă în tratamentul strugurilor cu 100...200 mg/kg metabisulfid de potasiu, zdrobirea-dezbronzarea din care rezultă mustuiala ce este supusă tratamentului cu 3...5 g preparat enzimatic, pentru extracția aromelor varietale libere și a

precursorilor de aromă, presarea mustuielii din care rezultă mustul care este limpezit, supus stabilizării proteice, corecției conținutului în dioxid de sulf liber, rectificării prin schimb ionic a mustului limpede, urmată de concentrarea mustului rectificat prin osmoză inversă, care este depozitat și supus controlului fizico-chimic. Acest procedeu multiplică de până la 4 ori concentrațiile inițiale de arome libere și precursori, astfel încât poate contribui în mod indirect la îmbunătățirea profilului senzorial al vinurilor a căror compoziție va fi corectată cu un astfel de îndulcitor.

Revendicări: 3  
Figuri: 4



## DESCRIEREA INVENȚIEI ÎNDULCITOR ALIMENTAR NATURAL ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

Invenția se referă la un îndulcitor alimentar natural ce folosește drept materie primă strugurii și la un procedeu de obținere a acestuia.

Din categoria îndulcitorilor alimentari naturali, face parte și mustul concentrat rectificat, prescurtat MCR. Obținerea sa este autorizată de către Organizația Internațională a Viei și Vinului, prescurtat OIV. Poate fi obținut din struguri pentru care nu există nici un fel de restricții privind destinația acestora, adică soiuri pentru vin și soiuri pentru stafide, struguri pentru masă sau proveniți din hibrizi producători direcți, care se valorifică în țările membre ale Uniunii Europene, prescurtat UE; realizat inițial în faza pilot cu costuri de circa 5 ori mai mari decât cel al 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: Cotea D. V.).

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 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 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 1985 – 1995, de către UE producătorilor de MCR a fost substanțial deoarece a constat în suportarea a circa 50 % din valoarea sa de cumpărare.

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

- Obținerea mustului prin presarea directă a strugurilor, deși simplifică procesul de vinificație, prezintă câteva dezavantaje ce se referă la dificultăți în derularea

21-06-2016

operațiunilor tehnologice ulterioare de limpezire și rectificare prin schimb ionic deoarece mustul rezultat 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 dăunătorilor viței de vie ce au fost reținute la suprafața rahisurilor și la afectarea calității senzoriale a viitoarelor distilate obținute din tescovina nefermentată rezultată.

- Sulfitarea mustului asigură sedimentarea burbelor grosiere, dar nu rezolvă problema limpezirii eficiente a mustului rezultat după efectuarea deburbării deoarece filtrarea burbelor 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.
- Concentrarea inițială a mustului limpezit, la care nu s-a aplicat în prealabil un tratament de stabilizare proteică, deși urmărește garantarea stabilității sale biologice, diminuarea conținutului în proteine termolabile și restrângerea spațiului tehnologic necesar până la etapele tehnologice ulterioare, induce unele inconveniente semnificative ce se referă 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 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 de pregătire în vederea rectificării mustului. Melanoidinele sunt substanțe polimere cu greutate moleculară mare rezultate în urma tratamentului termic al mustului prin reacții de tip Maillard între zaharurile reducătoare și aminoacizi, amide sau peptide simple.
- 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 **figura 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 care are drept elemente comune cu tehnologia de obținere a MCR din **figura 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 substituiți ai acestora, vinurile dulci albe sau roșii obținute după procedeul brevetat (RO105010/01.11.1994 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 preptată a diabetului la persoanele adepte 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 titrabile 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 (WO2005/107479 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 (RO81443/28.02.1983

intitulat „Băutură răcoritoare și procedeu de realizare a acesteia”, Autor: Sandu – Ville Gabriela), care precizează că musturile de struguri proaspete folosite drept materie primă se sulfitează cu 600 mg/l SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> care să asigure stabilizarea biologică a musturilor atunci când acestea au concentrații în zaharuri ce depășesc 140 g/l.
- Nu stabilește vreo corelație între conținutul în SO<sub>2</sub> și valoarea pH - ului acestor musturi în vederea asigurării stabilizării lor biologice („Traité d'Oenologie, Tome 1 – Microbiologie du vin. Vinifications”, Editions Dunod, Paris, France, 2004, Autori: Ribereau – Gayon P. ș.a.).

A fost publicat și câte un articol în literatura de specialitate română („Cercetări privind obținerea unui îndulcitor alimentar natural din struguri”. Sesiunea 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 à taux élevé en acide tartrique. 1-ère partie: Substituts des moûts concentrés rectifiés (MCR) obtenus par procédés non conventionnels de désacidification”, *Revue Francaise d'Oenologie*, 213, 22-30, 2005, Autor: Croitoru C.), urmate de o cerere de brevet de invenție („Îndulcitor alimentar natural și procedeu de obținere a acestuia”, Cerere de 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 operațiuni tehnologice, după cum se observă în schema tehnologică din **figura 2** care simplifică procedeul consacrat prezentat în **figura 1** prin care se realizează produsele MCR originale, deoarece evită procesarea directă a strugurilor, concentrarea suplimentară a mustului fără o prealabilă limpezire și stabilizare proteică prin bentonizare, diluare în vederea reconstituirii mustului, dar asigură stabilitatea biologică a acestuia până la rectificare prin mijloace tehnologice simple care asociază sulfitarea cu bentonizarea și filtrarea. Totuși, schemă tehnologică nouă din **figura 2** prezintă câteva inconveniente care nu mai corespund cu stadiul actual al tehnicii și nici cu exigențele de sanogeneză actuale, deoarece:

- Asigură protecția strugurilor materie primă cu soluție apoasă de SO<sub>2</sub> care este un gaz iritant ce poate afecta căile respiratorii ale operatorului.
- 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 a mustului.
- 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.
- Crează o anumită confuzie având în vedere că etapa tehnologică de rectificare a mustului include și dezacidifierea acestuia.
- 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 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 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 care va genera reale beneficii financiare.
- 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 schimb ionic.
- 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 libere ce îmbogățesc însușirile senzoriale ale vinurilor rezultate din musturile cărora li s-a corectat compoziția cu produse tip MCR.

Având în vedere motivele prezentate mai înainte, este necesară o nouă soluție tehnică în vederea îndeplinirii obiectivului propus.

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 și având caracteristici fizico-chimice similare.

Îndulcitor alimentar natural din struguri, conform invenției, 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 alcoolometric 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 mg/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  $\mu$ s/cm și a conținutului în cationi totali care trebuie să fie de maximum 8 miliechivalenți/kg zahăr total.

Procedeu de obținere a îndulcitorului alimentar natural din struguri, conform invenției, înlătură dezavantajele prezentate mai înainte prin aceea că, în scopul optimizării fluxului tehnologic, cuprinde recepția cantitativă, recepția calitativă cu determinarea concentrației medii în zaharuri a strugurilor, a acidității titrabile și al pH-ului, protecția antifermențativă prin tratament cu metabisulfid de potasiu în doză de 100...200 mg/kg struguri 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 preparat enzimatic pectolitic/hl mustuială 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, sulfitaerea energetică a mustului asamblat cu 600 mg SO<sub>2</sub>/l,

sedimentarea burbelor grosiere, separarea mustului deburbat, bentonizarea mustului deburbat cu 1,5...2 g/l bentonită, repaos 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<sub>2</sub> 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 prin osmoză inversă cu protecția aromelor varietale și a precursorilor de arome varietale, stocarea lui temporară urmată de control fizico-chimic final în scopul valorificării sau al comercializării.

Procedeu de obținere a îndulcitorului alimentar natural din struguri, conform invenției, se diferențiază net de celelalte procedee brevetate deoarece protejează potențialul odorant varietal al strugurilor materie primă prin refrigerare, tratament cu gaz inert și sulfitare și îl valorizează superior prin tratament enzimatic de extracție din piețile boabelor a aromelor 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 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.

Avantajele îndulcitorului alimentar natural din struguri și ale procedeuului său de obținere prezentat în schema tehnologică inovativă din **figura 3**, față de produsele și procedeele similare prezentate mai înainte, conform invenției, constau în aceea că:

- 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 la nivel european.
- Procedeu 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 musturilor de struguri sub acțiunea unei tulpini selecționate de drojzii și mai ales la sfârșitul procesului fermentativ al acestora sub acțiunea unui preparat enzimatic cu activitate  $\beta$  - glucozidazică.



- Figura 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.
- Figura 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.
- Figura 3 se referă la Schema tehnologică inovativă de obținere a unui îndulcitor alimentar natural sub formă de MCR, conform invenției.

Figura 4 se referă la etapele rectificării mustului prin schimb ionic, care sunt *a* – decationizarea mustului, *b* – dezacidifierea mustului prin reținerea acizilor tari de către anionitul slab bazic, *c* – dezacidifierea mustului prin reținerea acizilor slabi sub acțiunea anionitului puternic bazic și *d* – reținerea aminoacizilor cu caracter bazic.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, parcurgând succesiunea etapelor tehnologice cu operațiunile ce le compun (**figura 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 mustului prin schimb ionic, urmată de concentrarea mustului rectificat și se finalizează cu un control fizico – chimic final în scopul valorificării sau al comercializării.

Etapa procesării strugurilor în vederea obținerii mustului cuprinde recepția cantativă și calitativă, înlocuiește sulfitarea prin tratamentul cu metabisulfid de potasiu, zdrobirea – dezbrobonirea cu obținerea mustuielii și separarea ciorchinilor, refrigerarea mustuielii la 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.

- Recepția cantativă 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 nici un 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 metabisulfid de potasiu înlocuiește sulfitearea 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.

Metabisulfidul de potasiu,  $K_2 S_2 O_5$ , se găsește sub formă de pudră albă fină sau cristale mari incolor, dure și lucioase. Are o puritate de minim 99 %, o concentrație în  $SO_2$  de minim 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,  $H_2R$ , metabisulfidul de potasiu pune în libertate dioxidul de sulf și o sare de potasiu,  $K_2R$  :



Prezența potasiului favorizează precipitarea sărurilor tartrice ce va facilita procesul ulterior de rectificare a mustului. Metabisulfidul de potasiu exercită o acțiune sinergică cu multiplu efect antiseptic, antioxidant și antioxidazic asupra mustului tratat. Se poate utiliza prin dizolvare direct 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 % metabisulfid de potasiu este similară cu o soluție apoasă de 5 %  $SO_2$ . În aceste condiții, doza recomandată este 100...200 mg  $SO_2$ /kg, funcție de starea fitosanitară a recoltei. Folosirea  $SO_2$  sub formă de metabisulfid 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 mustuielii și a fracțiunilor de must separate în urma presării, ca urmare a rezervorului de gaz inert de care dispune care 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, urmată de faza umplerii acesteia cu mustuală, 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 caracterului vegetal – astringent folosind sistemul brevetat de protecție antioxidantă Inertys”, Al XII – lea Simpozion Internațional „Biotehnologii noi utilizate în vinificația moderne pentru îmbunătățirea calității vinurilor”, Varna, Bulgaria, 02.06 – 05.06. 2016, Sodinal - Divizia de Vinuri & Băuturi a Grupului francez AVEX, Autori: Cossantelli G. ș.a.).

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

- Tratamentul enzimatic al mustuielii urmărește extracția precursorilor de arome varietale din piețițele boabelor și a facilitării limpezirii și filtrării ulterioare a mustului. Se poate aplica imediat după obținerea mustuielii pe conducta de vehiculare către presa pneumatică închisă sau direct în această presă. Se recomandă folosirea unui preparat enzimatic pectolitic complex superconcentrat, având codul 709025, special conceput în vederea optimizării scopurilor tehnologice menționate mai înainte, ce acționează eficient și la valori mai coborâte de pH și de temperatură și care nu este influențat de acțiunea dioxidului de sulf eliberat din metabisulfitul de potasiu. Se prezintă sub formă de pudră microgranulată, este standardizat cu maltodextrină și posedă o activitate enzimatică pectolitică de 24.000 PU/g sau 19.400 FDU/g, este lipsit de activitatea nedorită

cinamilesterazică, este complet solubil în apă, are un pH neutru în soluție apoasă de 1 %, iar densitatea sa aparentă variază între 0,50 și 0,55 g/ml. Este constituit din diferite activități enzimatic principale cum sunt activitatea pectinliazică, prescurtat PL, care este fundamentală pentru degradarea pectinelor esterificate, activitatea hemicelulazică și celulazică, prescurtat CMC, ce facilitează extracția aromelor libere și a precursorilor de aromă din piețițele boabelor, activitatea poligalacturonazică, prescurtat PG, bogată în activitate endo – PG care împreună cu PL permite limpezirea mai rapidă a musturilor și facilitează filtrabilitatea acestora, dar și activități secundare cum este activitatea arabanazică, prescurtat AR, cu o concentrație ridicată ce permite degradarea părților ramificate ale pectinelor. Doza de preparat enzimatic recomandată este de 4...5 g/q de mustuală, în condițiile în care durata sa de acțiune este relativ scurtă deoarece se exercită numai în perioadele de umplere a presei, de derulare a ciclului propriu - zis de presare și de golire a presei. Cantitatea stabilită de preparat enzimatic se solubilizează treptat și lent sub agitate continuă cu o baghetă de lemn curată într-un volum de must de circa 100 de ori mai mare decât volumul ocupat de cantitatea respectivă de preparat enzimatic plasat într-o găleată curată. Suspensia omogenă de preparat enzimatic rezultată se administrează în 2...3 reprize pe măsura umplerii presei pneumatice la capacitatea sa optimă de funcționare.

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

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

- 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.

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, repaos 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 SO<sub>2</sub> liber, depozitare temporară a mustului limpede în vederea rectificării fără stabilizare tartrică.

- Sulfitarea energetică a mustului asamblat are drept scop asigurarea stabilității biologice a acestuia pînă 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 SO<sub>2</sub> va fi mai acid având un pH mai coborât, cu atât proporția de SO<sub>2</sub> liber va fi mai mare. Forma activă a dioxidul de sulf este SO<sub>2</sub> molecular ce depinde de concentrația în SO<sub>2</sub> liber și de pH-ul mustului tratat. În vederea calculării procentuale a SO<sub>2</sub> molecular funcție de valoarea pH a mustului tratat se utilizează formula de mai jos („Activite antilevure de l'anhydride sulfureux moleculaire”, *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 19, 31 – 40, 1985, Autori: Sudraud P. și Chauvet S.):

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

Spre exemplificare, conform acestei formule, într-un must tratat la pH 3,2 acest procent poate fi de 3,91 %, în timp ce la pH 3,5 și respectiv 3,8 acest procent 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 SO<sub>2</sub> liber la pH 3,8 decât la pH 3,2 pentru a obține aceeași eficacitate tehnologică. Conținutul SO<sub>2</sub> molecular prezent în mustul tratat este în relație și cu temperatura, însă în acest caz influența acestui factor este nesemnificativă.

Mecanismul de acțiune al SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>/l, ținând cont și de valoarea pH și de influența acesteia asupra procentului de SO<sub>2</sub> molecular care este forma activă a SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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 de minute după umplerea vasului sau prin remontaj cu o pompă adecvată când întreaga 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.

- Sedimentarea burbelor grosiere se justifică din punct de vedere tehnologic deoarece contribuie la eliminarea steroliilor prezenți în burbă ce constituie factori de creștere pentru drojdii, la eliminarea particulelor solide din must ce micsorează considerabil „zestrea” de levuri ca urmare a înlăturării suportului lor nutrițional de dezvoltare, la diminuarea semnificativă a proporției de impurități vegetale ce sunt purtătorii unor enzime cu efecte nefavorabile asupra stabilității biologice a mustului, la imobilizează drojdiilor și bacteriile care 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, mucilaginoase și pectice existente în masa mustului.

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

- Valorizarea burbelor grosiere rămase după separarea mustului limpezit constă în fermentația alcoolică a acestora când rezultă vinuri de consum curent și, eventual, prin distilarea vinurilor rezultate în scopul obținerii de rachiu.
- Tratamentul cu bentonită al mustului deburbar asigură limpezirea și stabilizarea proteică a acestuia. Efectul tratamentului constă în îndepărtarea excesului de substanțe proteice și alți compuși macromoleculari precipitabili care există în compoziția mustului. Particulele coloidale de bentonită având sarcină electrică negativă, adsorb și fixează proteinele și alți compuși din must care au sarcină electrică pozitivă, contribuind și la inactivarea parțială a unor enzime prin acțiunea sa asupra substratului proteic al acestora. Testarea capacității de gonflare, adsorbție și floclare a gelului de bentonită se face conform metodologiei în sine cunoscută, fiind obligatorie înainte de efectuarea tratamentului propriu-zis în scopul stabilirii dozei optime prin microteste prelabile efectuate în laborator. De regulă, sunt necesare doze de 1,5...2 g/l bentonită sub formă de bentogel. Administrarea 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 înainte.
- Repaosul necesar sedimentării suspensiilor începe după finalizarea omogenizării mustului tratat cu bentogel și durează între 3 și 5 zile. Acest repaos este necesar sedimentării flocculelor de bentonită pe suprafața cărora au fost adsorbite particulele de 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 depinde de eficacitatea și corectitudinea tratamentului aplicat.
- Filtrarea mustului limpezit se recomandă să se aplice numai după sedimentarea suspensiilor fine din volumul de must bentonizat. Se realizează cu plăci filtrante având caracteristici tehnice adecvate cum sunt greutatea specifică cuprinsă între 950 și 1100 g/m<sup>2</sup>, grosimea cuprinsă între 3,3 și 3,6 mm și o permeabilitate exprimată în l/min x m<sup>2</sup> cuprinsă între 300 și 600. Operațiunea se execută în condițiile în sine cunoscute, 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 filtrului și o repartiție omogenă a debitelor între toate plăcile filtrului.

- Testarea stabilității proteice a mustului filtrat garantează asupra durabilității limpidității acestuia. Acest test se efectuează în condițiile în sine cunoscute. Rezultatul testului de stabilitate proteică va decide asupra necesității unei bentonizări suplimentare a mustului filtrat.
  - Bentonizarea suplimentară se aplică numai atunci când testul de stabilitate proteică 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. Astfel de situații tehnologice sunt mai rar semnalate în producție, însă necesită un repaos mai lung de 10...12 zile deoarece suspensiile formate sunt mai fine, iar sedimentarea acestora este mai lentă.
  - 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.
  - 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<sub>2</sub> liber al mustului limpede condiționat ce devine complet stabilizat biologic pentru o durată rezonabilă.
  - 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 compet lipsită de suspensii tartrice fine către instalația de rectificare prin schimb ionic, fiind denumit în continuare doar must.
- Etapa tehnologică a rectificării mustului prin procedeul schimbului ionic este autorizată de legislația vitivinicola 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.).

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, recipienți adecvați pentru soluțiile de activare și regenerare a rășinilor, recipienți destinați stocării agenților de activare și regenerare a rășinilor, recipienți 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, 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**.

Activarea și regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni se execută conform instrucțiunilor tehnologice în sine cunoscute, dar sunt redate 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

Tabelul 1

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 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

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 redate în **figura 3**:

- H-cationul puternic acid fixează cationii existenți în must cum sunt K, Ca, Al, Fe, Cu, Zn și alții, conform reacției din **figura 3 a**.

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 **figura 3 b**.

- 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 **figura 3 c**.

- 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 **figura**

21-06-2016

**3 d.**

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**.

**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-anionică 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-anionică 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 a 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 reprezintă 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 încorecte a rășinii, prin determinarea unor valori fluctuante ale acidității totale și a altor parametri.

Rectificarea mustului prin schimb ionic nu afectează prezența aromelor varietate 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.

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

- 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.

- Renunțarea treptată la utilizarea zaharozei în industria vinicolă și în alte domenii ale industriei alimentare, în favoarea îndulcitorului alimentar natural obținut.

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

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

- 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 SO<sub>2</sub> este legat de glucoză și nu de acetaldehidă ca în cazul vinurilor. Indiferent de procedeul de concentrare utilizat, este necesară o coloană de desulfizare a mustui înainte de concentrarea acestuia.

- Concentrarea propriu-zisă a mustului rectificat desulfizat se poate realiza în instalația de termoconcentrare sau concentrare prin evaporare, existentă în dotarea tehnică a unei 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 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 maximă a apei în sistem pelicular. Totuși, concentrarea mustului rectificat pe cale termică implică consumiri semnificative de energie care generează costuri ridicate.

Actualmente se recomandă concentrarea mustului rectificat prin osmoză inversă care este un procedeu inovativ și avantajos („L'osmose inverse en oenologie”, *Bulletin 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 J.L.) deoarece:

- 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.

- Asigură concentrarea produsului la temperatura mediului ambiant fără ai schimba starea de agregare.
- Respectă compoziția și calitățile senzoriale ale produsului supus tratamentului și nu afectează mediul înconjurător.

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

- Are un câmp larg de aplicații tehnologice ce cuprind operațiuni de concentrare, dezalcoolizare și reducere a acidității volatile.
- Asigură concentrarea mustului în absența oxigenului asigurând protecția tuturor constituenților inclusiv a substanțelor odorante varietale libere și sub formă de precursori.
- 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 așe mustului rectificat.
- 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.

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

Indiferent de procedeu 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 ce 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 lcale 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 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.

Produsul tip MCR astfel obținut este analizat senzorial și fizico-chimic, apoi depozitat

temporar, ambalat și marcat în vederea valorificării sau a comercializării.

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:

**1. Randament la vinificație**

Din 1000 kg struguri, prin prelucrarea lor rezultă:

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

178 kg teșcovină

6 kg pierderi

---

Total 1000 kg struguri		751,4 litri must brut
------------------------	--	-----------------------

**2. Transvazare must la sedimentare burbă:**

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

---

Total	=	753,3 litri must brut
-------	---	-----------------------

**3. Burbă după sedimentare:**

750,3 x 10 % = 75 litri burbă

---

Total	=	675,3 litri must brut
-------	---	-----------------------

**4. Transvazare must deburbat la bentonizare:**

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

---

Total	=	674,3 litri must brut
-------	---	-----------------------

**5. Bentonizare must deburbat:**

674,3 x 1,5 g/l = 1000 g bentonită

Adică 1 kg bentonită

9 litri apă

Total 10 litri bentogel

- Debitare la preparare bentogel:

9 litri apă

---

Total	=	683,3 litri must deburbat
-------	---	---------------------------

21-06-2016

- Scăzăminte la bentonizare:

$$683,3 \times 0,14 \% = 1 \text{ litru must bentonizat}$$

---


$$\text{Total} = 682,3 \text{ litri must deburbat}$$

- Sediment rămas după bentonizare:

$$682,3 \times 1,8 \% = 12,3 \text{ litru sediment}$$

---


$$\text{Total} = 670 \text{ litri must limpezit}$$

**6. Filtrare cu plăci filtrante must limpezit:**

$$670 \times 0,15 \% = 1 \text{ litru must limpezit}$$

---


$$\text{Total} = 669 \text{ litri must rectificat}$$

**7. Transvazare must filtrat la rectificare:**

$$669 \times 0,15 \% = 1 \text{ litru must filtrat}$$

---


$$\text{Total} = 668 \text{ litri must filtrat}$$

**8. Pierderi tehnologice la rectificare (prin schimb ionic)<sup>1</sup>:**

$$669 \times 10 \% = 66,9 \text{ litri must reținut}$$

---


$$\text{Total} = 601,1 \text{ litri must rectificat}$$

**9. Transvazare must rectificat mijloc de transport:**

$$601,1 \times 0,15 \% = 0,9 \text{ litri must rectific.}$$

---


$$\text{Total} = 600,2 \text{ litri must rectific.}$$

**10. Transvazare must rectificat vas tampon de concentrare:**

$$600,2 \times 0,15 \% = 0,9 \text{ litri must rectific.}$$

---


$$\text{Total} = 599,3 \text{ litri must rectific.}$$

**11. Pierderi tehnologice la concentrare must rectificat:**

$$599,3 \times 1 \% = 6 \text{ litri must rectificat}$$

---


$$\text{Total} = 593,3 \text{ litri must rectificat}$$

**12. Apă eliminată în timpul concentrării <sup>2</sup>:**

$$593,3 \times 75 \% = 445,0 \text{ litri apă eliminată}$$

---


$$\text{Total} = 148,3 \text{ litri MCR}$$



**13. Transvazare must rectificat concentrat la încărcare:**

148,1 x 0,15 %	=	0,2 litri îndulcitor
<hr/>		
Total	=	148,1 litri îndulcitor

**14. Transvazare îndulcitor la depozitare:**

148,1 x 0,15 %	=	0,2 litri îndulcitor
<hr/>		
Total	=	147,8 litri îndulcitor

**15. Pierderi la ambalare în vederea comercializării:**

147,8,3 x 0,15 %	=	0,2 litri îndulcitor
<hr/>		
Total	=	147,6 litri îndulcitor

**Recapitulație:**

Din 1000 kg struguri rezultă:

- 147,7 litri îndulcitor alimentar natural
- 87,3 litri burbă + sediment bentonizare
- 80,4 litri pierderi tehnologie
- 445,0 litri apă eliminată
- 760,4 –
- 9 litri apă debitări
- 751,4 litri must brut x 1,086 = 816 kg must
  - 178 kg teșcovină
  - 6 kg scăzăminte
  - 1000 kg struguri

- Experimentele 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.

- Volumul 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 litri	1
Bentonită	kg / 1000 litri	2
Cartoane filtrante	kg / 1000 litri	12
Hidroxid de sodiu <sup>x)</sup>	kg / 1000 litri	22,004
Acid sulfuric	kg / 1000 litri	0,003
Acid clorhidric	kg / 1000 litri	14,3
Rășină VIONIT CS 3	kg / 1000 litri	0,03
Rășină AMBERLITE IRA 93	kg / 1000 litri	0,020
Rășină WOLFATIT SBV	kg / 1000 litri	0,015
Fosfat trisodic	kg / 1000 litri	0,4
Etichete	buc / 1000 litri	20
Pastă de lipit	kg / 1000 litri	0,02
Hidroxid de sodiu	kg / 1000 litri	29,404
Rășină VIONIT AS 14 <sup>x)</sup>	kg / 1000 litri	0,025
Rășină VIONIT AT 14 <sup>x)</sup>	kg / 1000 litri	0,027

<sup>x)</sup> – la varianta cu anionoți 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**.

Caracterizarea analitică completă a îndulcitorului alimentar natural obținut din struguri sub formă de produs tip MCR presupune cunoașterea reglementărilor internaționale în

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 <sup>xj</sup> Obținut după tehnologia CE	MCR <sup>xj</sup> Obținut după tehnologie proprie
Zaharuri, g/l	890	827	862
Densitate, g/cm <sup>3</sup>	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

<sup>xj</sup> – este vorba despre îndulcitori alimentari ca produse tip MCR indigene

această direcție, adică 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;

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 a 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**.

Important este faptul că pH-ul, aciditatea totală, conținutul în SO<sub>2</sub> 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 necesare numai în cazul unor litigii comerciale.

**Tabelul 5**  
**Valorile limită ale caracteristicilor analitice ale produselor MCR**  
**autorizate de reglementările actuale ale CE**

<b>Caracteristici analitice</b>	<b>Valori limită autorizate de reglementările UE</b>
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 (m.echiv/kg zahăr total), max.	15
SO <sub>2</sub> total (mg/kg zahăr total), max.	25
Cationi totali (miniechiv/kg. zahăr total), max.	8
Conductivitate (us/cm la 25 ° Brix), max	120
Hidroximetil furfurool (mg/kg zahăr total), max.	25
Mezoinozitol	prezent

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 nici unul dintre degustători pentru nici una dintre variante.

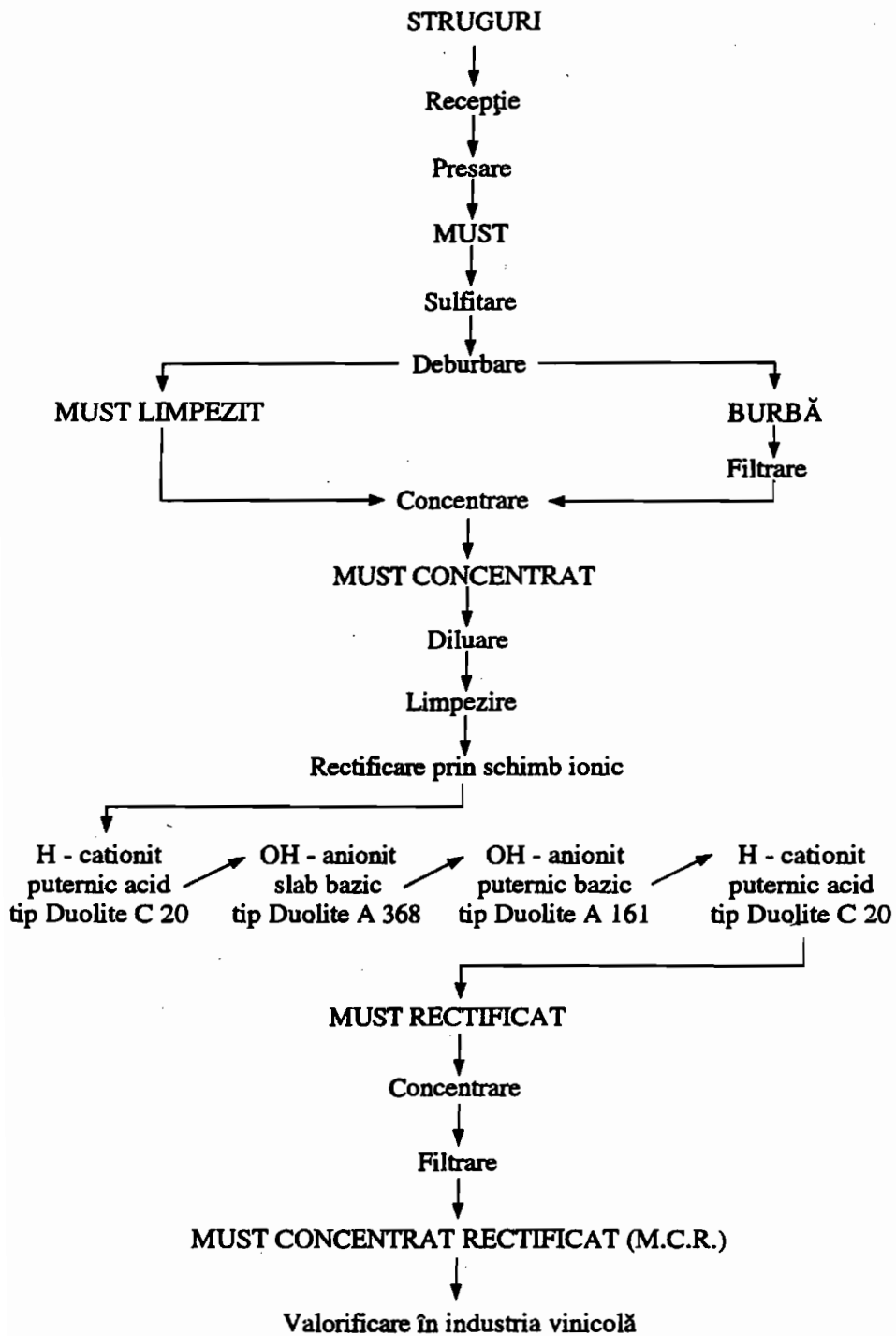
### Revendicări

1. Îndulcitor alimentar natural din struguri, comparabil cu musturile concentrate rectificatice 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 musturile concentrate rectificatice 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 mg/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  $\mu$ s/cm și a conținutului în cationi totali care trebuie să fie de maximum 8 miliechivalenți/kg zahăr total.

2. Procedeu de obținere a îndulcitorului alimentar natural din struguri, conform revendicării 1, cuprinde recepția cantitativă, recepția calitativă cu determinarea concentrației medii în zaharuri a strugurilor, a acidității titrabile și al pH-ului, protecția antifermentativă prin tratament cu metabisulfid de potasiu în doză de 100...200 mg/kg struguri 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 preparat enzimatic pectolitic/hl mustuială în scopul extracției aromelor varietale libere, a precursorilor de arome varietale din piețele boabelor și a facilitării limpezirii ulterioare a mustului, presarea mustuielii cu obținerea mustului pe fracțiuni, asamblarea tuturor fracțiunilor de must, sulfizarea energetică a mustului asamblat cu 600 mg SO<sub>2</sub>/l, sedimentarea burbelor grosiere, separarea mustului deburdat, bentonizarea mustului deburdat cu 1,5...2 g/l bentonită, repaos 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<sub>2</sub> 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 prin osmoză inversă cu protecția aromelor varietale și a precursorilor de arome varietale, stocarea lui temporară urmată de control fizico-chimic final în scopul valorificării sau al comercializării.

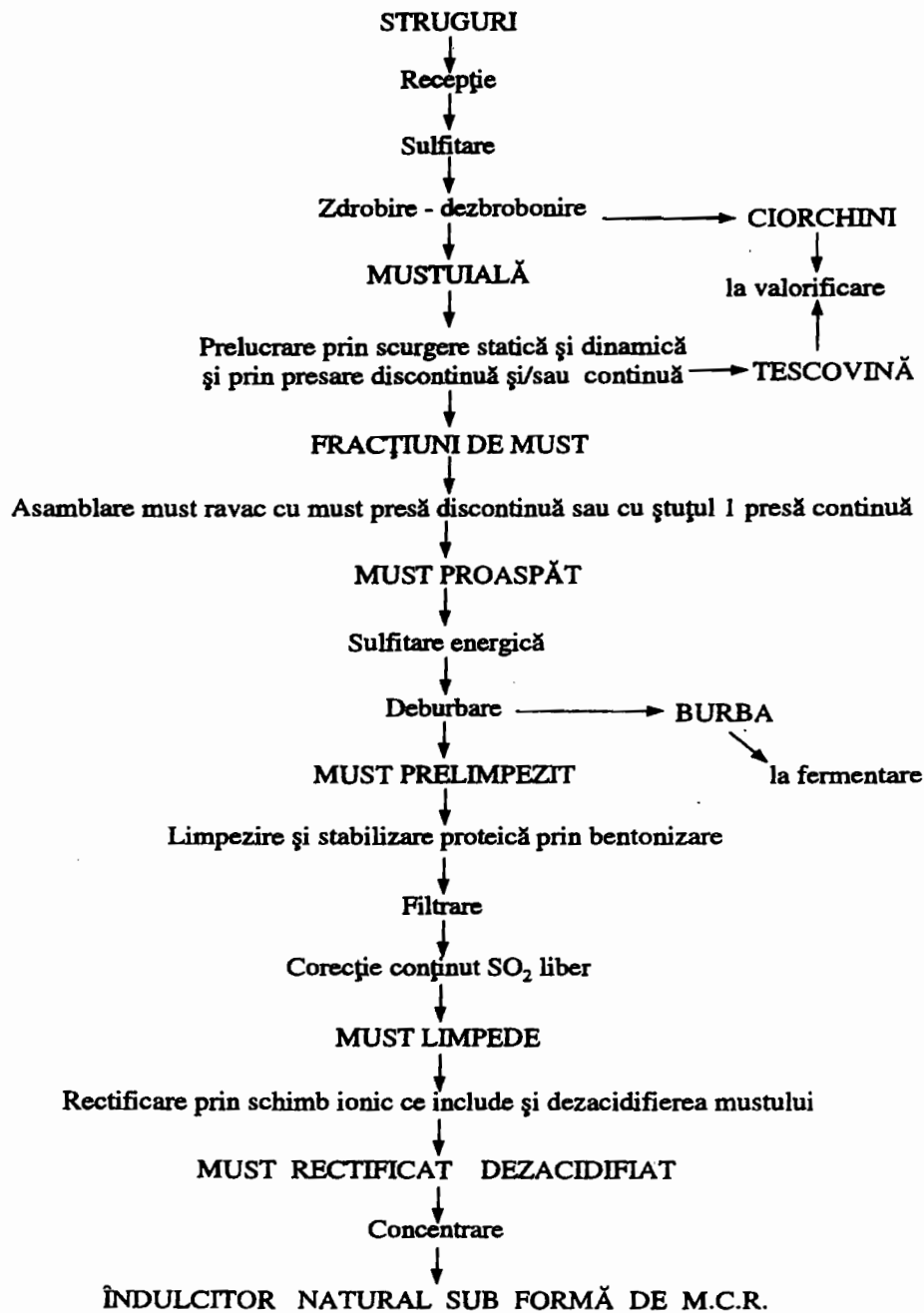
3. Procedeu de obținere a îndulcitorului alimentar natural din struguri, conform revendicării 2, se diferențiază net de celelalte procedee brevetate deoarece protejează potențialul odorant varietal al strugurilor materie primă prin refrigerare, tratament cu gaz inert și sulfitare și îl valorizează superior prin tratament enzimatic de extracție din pielițele boabelor a aromelor 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 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.



**Fig. 1 – Schema tehnologică actuală de obținere a MCR în țările membre UE**

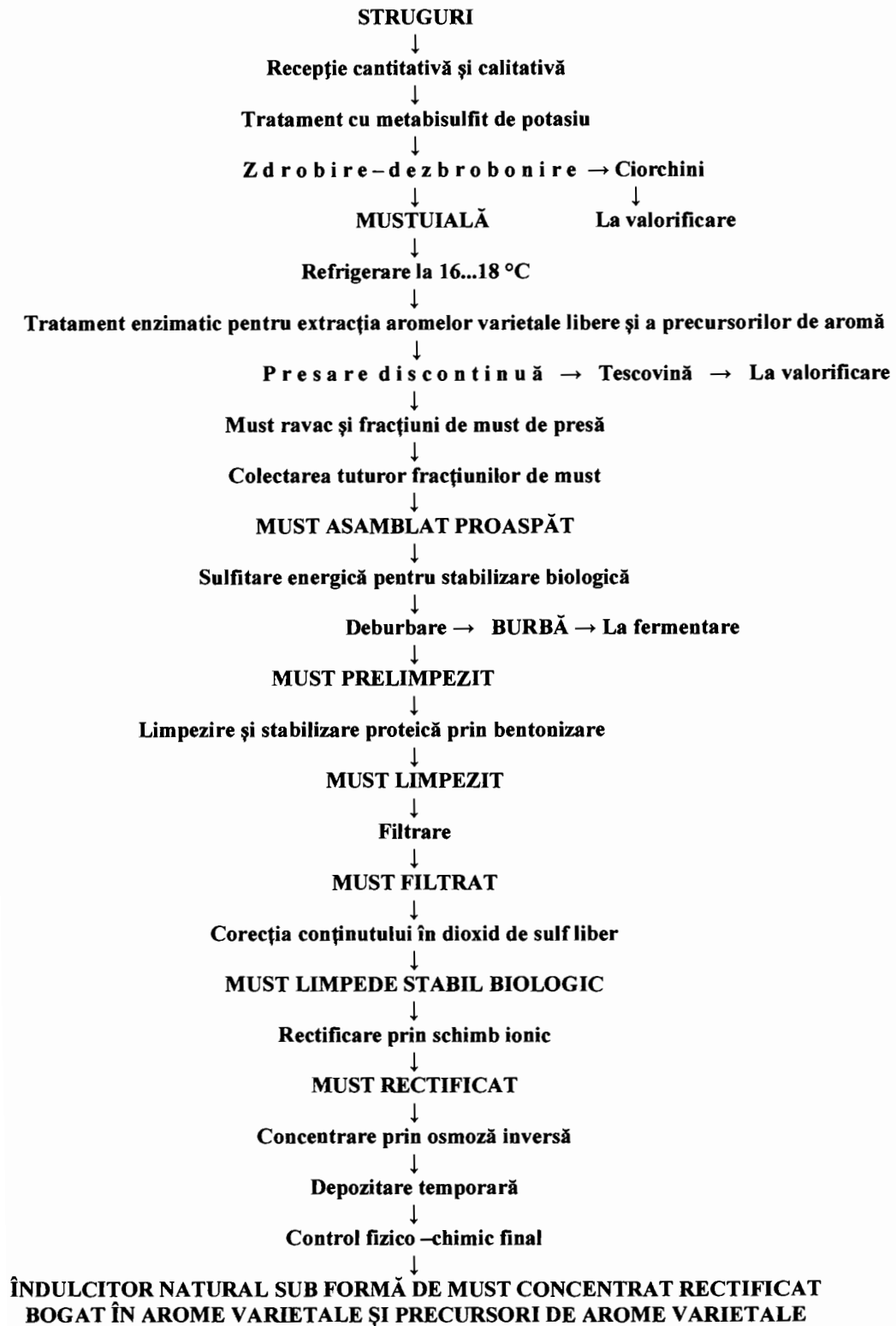


(Regelmentările UE și OIV R 337/1979, R 3307/1985, R 882/1987 ș.a.)



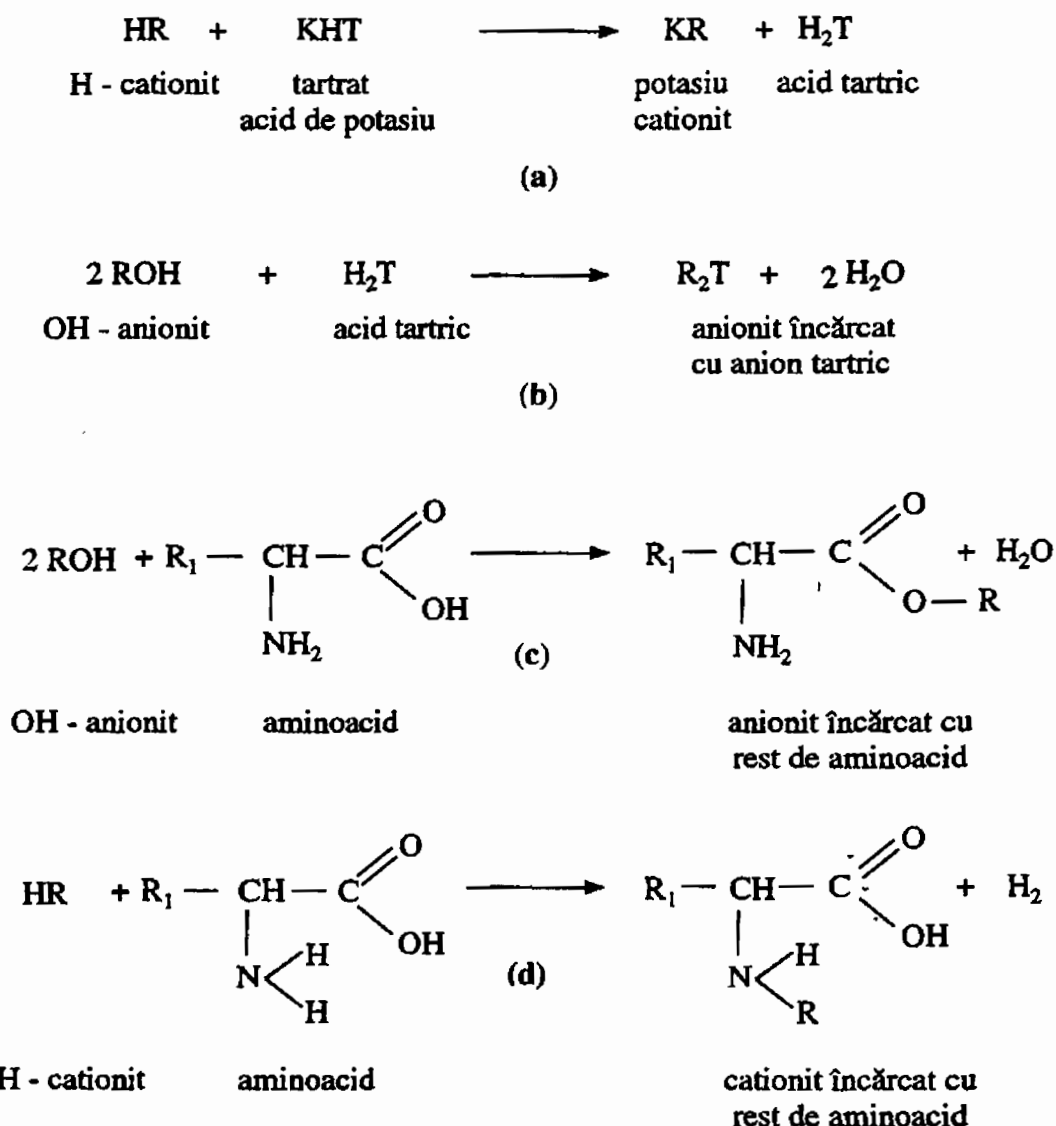
**Fig. 2 – Schema tehnologică îmbunătățită de obținere a unui îndulcitor alimentar natural sub formă de MCR**

(Croitoru C. ș.a., 1995, Croitoru C., 2005, Croitoru C., 2012)



21-06-2016

**Fig. 3 – Schema tehnologică inovativă de obținere a unui îndulcitor alimentar natural sub formă de MCR, conform invenției**



**Fig. 4 – Etapele rectificării mustului prin schimb ionic.**

**a – decationizarea mustului; b – dezacidifierea mustului prin reținerea acizilor tari de către anionitul slab bazic; c – dezacidifierea mustului prin reținerea acizilor slabi sub acțiunea anionitului puternic bazic; d – reținerea aminoacizilor cu caracter bazic.**