

Ministerul Educației și Tineretului al Republicii Moldova

Institutul de Chimie al AȘM

Laboratorul Chimie Cuantică și CINETICĂ Chimică

Specialitatea – 144.01 Chimia Fizică

Referat științific la tema:

Aspecte teoretice și aplicative ale stabilității vinurilor tinere

Conducători științifici: **DUCA** Gheorghe, acad., prof.univ.

STURZA Rodica, acad., prof.univ.

Autor: **COVACI** Ecaterina, drd. anul II, lect. univ.

CHIȘINĂU
2014

CUPRINS

Actualitatea și argumentarea temei.....	3
I. Vinurile tinere – o categorie de produse vinicole în devenire.....	4
II. Stabilitatea complexă a vinurilor	7
2.1.Factorii ce determină stabilitatea complexă a vinurilor.....	8
2.2.Procedeele și metodele de stabilizare complexă a vinurilor.....	9
2.3.Particularitățile stabilizării vinurilor tinere și problemele existente.....	12
2.4.Sistemul dispers coloidal al vinului tânăr.....	13
III. Aspecte aplicative ale stabilizării vinurilor tinere.....	19
3.1.Rezultate tehnologice ale studiului experimental de stabilizare complexă a vinurilor tinere.....	19
3.2.Contribuții termodinamice la studiul procesului de cristalizare a sărurilor tartrice în vinurile examinate experimental.....	27
Bibliografie	32

Actualitatea și argumentarea temei

O adevărată provocare în Industria Vinicolă este aceea de a plasa pe piață un vin stabil, care poate fi păstrat de cumpărător o perioadă de timp și nu suferă modificări ale gustului, culorii și limpidității.

Vinul prin constituția sa este un organism viu, un mediu foarte complex aflat într-o continuă evoluție. Prin stabilizarea unui vin nu se urmărește stoparea evoluția sale ci excluderea unor accidente care îi pot diminua calitatea.

Este bine cunoscut faptul că un vin, indiferent de proveniență, soi sau tip, nu este acceptat de consumatorii, dacă el nu prezintă o stabilitate/limpiditate corespunzătoare și cât mai durabilă în timp. În procedeele de stabilizare se includ ansamblu de tratamente și operații aplicate vinului pentru a-i asigura și menține limpiditatea, proteja culoarea, gustul și mirosul pînă în momentul consumului.

Vinurile tinere și în special stabilizarea lor este un proces anevoios ce necesită cunoștințe profunde ale proceselor ce se petrec în vin. În vederea stabilizării lui este prerogativ păstrarea aromei, culorii și caracteristicilor organoleptice specifice acestui tip de vin conform actelor normative. Principalele probleme ale stabilității (efecte vizuale) sunt: precipitarea tartrică, casarea neagră, oxidativă și proteică. În practică, cele mai frecvente tipuri de depuneri sunt cele de natură tartrică și proteică urmate de cele ale casării oxidative. Apariția lor într-o butelie de vin nu trebuie să îngrijoreze consumatorul sau să creeze gîndul că vinul ar putea fi falsificat, contrar, ele indică efectuarea operațiunilor de stabilizare sau condiționare a vinului nu au fost efectuate corespunzător sau nu au asigurat stabilizarea necesară vinului.

Actualmente, pe plan nutrițional, se remarcă tendința mare de consum a vinurilor tinere în defavoarea celor maturate. Acest lucru este decriș de prezența aromei varietale pronunțate, efectul fiziologic și relaxant al său asupra organismului uman în condițiile actuale de stres. În plus, procedeele de producție a lor s-au diversificat prin aplicarea: macerației la vinurile albe, macerației carbonice, termomacerației, criomacerației, micro-și hiperoxigenării, etc.

Stabilizarea vinului tînăr este destul de dificilă de creat, fiindcă, ciclul de procesare al său este redus, tehnologia de obținere diferită de cea tradițională (după caz) și dificil de stabilit anume care componenți ai săi vor putea deveni instabile și necesită la etapa tehnologică reducerea conținutului din vin ori descompunere. Sărăcirea excesivă a vinului în componenți nu este recomandată, astfel se diminuează acțiunea și caracterul aromatic al său.

Scopul cercetării vizează determinarea condițiilor optime de stabilizare cristalină și coloidală a vinurilor tinere, cu păstrarea caracterului proaspăt al său și cu realizarea de minimum operațiuni de tratare.

Obiectivele propuse spre realizare:

- ✓ Acumularea materialului bibliografic și informației teoretice axată pe tema cercetării de doctorat și elucidarea factorilor esențiali ce determină instabilitatea vinurilor tinere.
- ✓ Aprecierea controlul căror factori fizico-chimici ai vinului determină o stabilizare mai rapidă și de durată a sa.
- ✓ Studiul influenței agenților termici și de cleire asupra indicilor fizico-chimici, organoleptici și specifici ai vinurilor tinere produse.
- ✓ Stabilirea unor indici de control specifici și nespecifici pe parcursul procesului de producere și înainte de îmbuteliere.
- ✓ Studii termodinamice și cinetice asupra procesului de cristalizare a tartratului acid de potasiu la tratarea cu agent termic și procesul de adsorbție a proteinelor de către agenții de cleire a vinurilor tinere.
- ✓ Propunerea unor procedee/scheme de producere, scheme de stabilizare a vinurilor cu aplicare în practică.
- ✓ Prelucrarea matematică a datelor experimentale obținute și evaluarea stării de stabilitate a probelor prin logisticul Mextar și Metastab.

I. Vinurile tinere – o categorie de produse viticole în devenire.

Criza economică mondială afectează toate ramurile de dezvoltare a economiei mondiale. Impactul asupra ramurii viti-vinicole este remarcat prin reducerea consumului de vin din lume, de companiile antialcool internaționale și legislația tot mai severă față de problema consumului excesiv de alcool și condusul autovehiculelor sub influența băuturilor alcoolice. În țările europene acest consum de vin și produse alcoolice este în scădere (Italia – 1,3 %, etc.) pe când în țări ca China și Statele Unite se prognozează o creștere de 10-25 % a consumului de vin în 2012 (figura 1.) și o creștere de 45-50 % pînă în 2016 (Global Trade Atlas și OIV) [1].

Tendențele din ultima perioadă privind abordarea unui stil de viață mai sănătos și activ are un impact negativ asupra consumului de vinuri roșii mature și a celor spumante. Din acest punct de vedere consumatorii s-au îndreptat spre vinuri mai ușoare, lejere, echilibrate și cu valoare biologică/fiziologică mai majorată – vin de țară, vinuri tinere, vinuri albe și roze de masă. Direcțiile de consum a populației mondiale sunt a vinului tînăr, cu preț redus și calitate asemănătoare celor mature/de marcă (maturare accelerată și tehnologii diferite de producție: macerarea carbonică, fermentația malolactică, preparatelor enzimaticice și levuri selecționate) [2] și [3].

Existența pe piața de comercializare a vinurile de calitate mai ieftine (5-10 \$/ stila), produse în SUA, țările terțe și cele autohtone de țară, a generat stagnarea consumul vinurilor mature-selecte. Fapt accentuat într-o oarecare măsură și de politica comercială din sectorul viti-vinicol prin reformarea comună a pieții vinului (2008): politica defrișărilor, obligațiunea distilării, pachete financiare internaționale, promovarea rapidă a pieșilor viniolate a țărilor terțe [1].

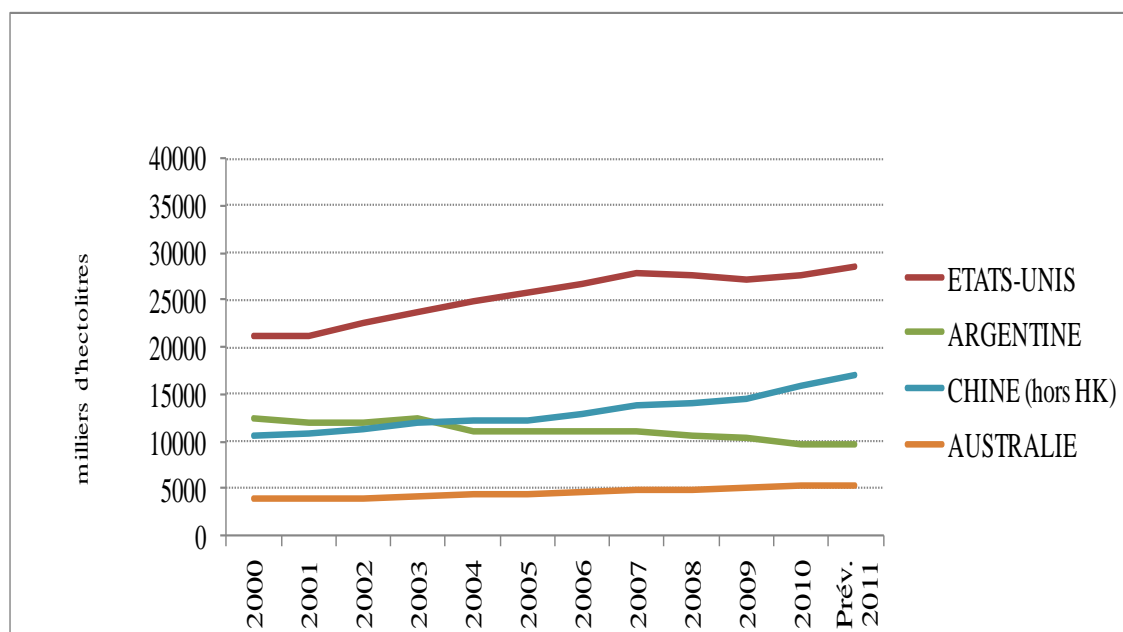


Fig. 1. Dinamica consumului de vinuri în țările non-europene în perioada 2000-2011 (OIV).

În studiul realizat de Viniflor/INRA în anchetare preferințelor francezilor – I loc după consumul de vin pe plan mondial, s-a descris o reducere a numărului de consumatori cu regularitate a vinului în proporție de 37 % și o creștere de 23 % a celor cu consum redus (figura 2). În plus, consumatorii procură vinurile preponderent din lanțul de supermarketuri în defavoarea magazinelor specializate și a restaurantelor, acestea conclud la majorarea consumului de vin în familie și nu în restaurante sau localuri specializate.

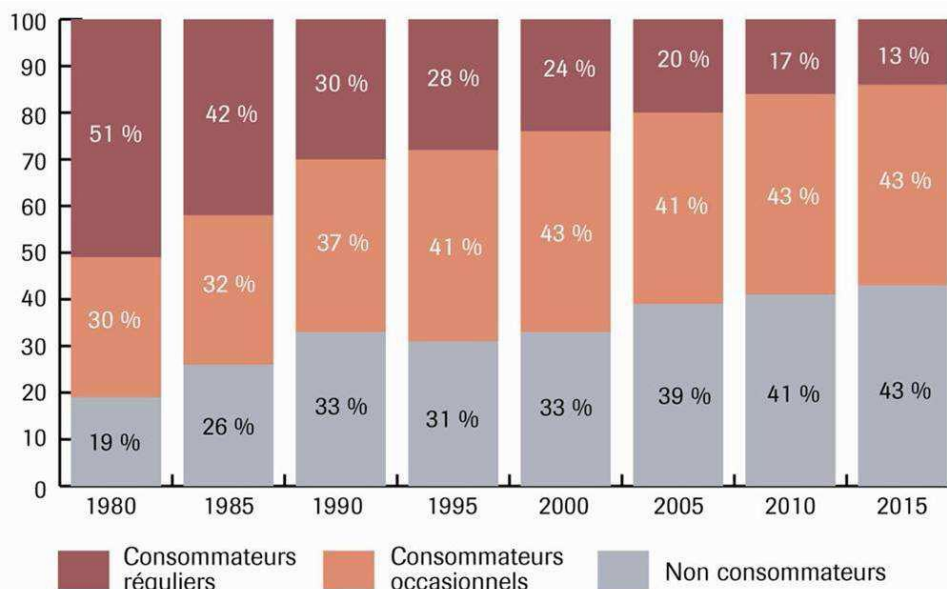


Fig. 2. Evoluția preferințelor consumatorilor din Franța, în perioada 1980-2015 [4]

În plan aplicativ național elaborarea unui sortiment nou de produse vinicole din Moldova este o parte constitutivă a marketingului contemporan. În plus, pe parcursul ultimilor ani se remarcă: reutilizarea întreprinderilor/filialelor regionale, creșterea calificăției specialiștilor din domeniu, automatizarea liniilor tehnologice și crearea fluxurilor continue în producție, etc., ca reacției a cerințelor pieții de desfacere condusă de eficiență, calitate, tradiție și respectul artei vinicole [3] și [5].

Din sortimentul de perspectivă a vinurilor, se remarcă pe plan global, vinurile tinere albe și roșii, vinurile roze, vinurile selecte, vinurile de gardă și cele naturale dulci. Vinul tânăr ca noțiune folosită în vinificație include: vin de consum curent îmbuteliat și comercializat în anul de recoltă a strugurilor [6].

De altfel, vinurile „organice” și „virgine” sunt estimate de specialiștii din domeniu [3] ca vinuri de perspectivă din producția vinicolă. De altfel, aceste vinuri sunt estimate de specialiștii din domeniu ca vinuri cu pondere majoră în assortimentele vinicole de perspectivă/de viitor. Principalele caracteristici sensoriale ale vinurilor descrise mai sus, numim:

- arome pronunțate de fructe roșii, bobite proaspete;
- nuanțe amilice și lactice fine;
- gust moale, rotund extractiv și echilibrat;
- substanțe aromatice fine ale aromei și gustului în conținut mare (terpenoli, 2-acetat de feniletanol, etc);

În producția acestor vinuri tinere sunt aplicate procedee combinate ce asigură prospețimea aromei, gustului, nuanțe de soi, fructe exotice și caracteristici organoleptice distinctive de cele tradiționale (metoda clasică) și dețin un potențialului redox <200 mV [7]. În practica vinicolă, mustuiala este supusă tratamentelor prefermentative, ca:

1. Termomacerația [8];
2. Macerația carbonică [9];
3. Macerația sub presiune de CO₂ [10];
4. Criomacerația [7];
5. Enzimomacerația [7];
6. Electromacerația [11].

Din cele expuse, vinurile tinere, organice și de țară sunt vinurile ce în scurt timp vor deține ponderea cea mai mare din producția vinicolă mondială, iar prin păstrarea nivelului cât mai mare a puterii antiradicalice și antioxidante, ele vor fi adjuvanți naturali alimentari esențiali în condițiile actuale de stres.

Aspecte nutriționale și fiziologice ale vinurilor tinere

Strămoșii noștri cultivau vița de vie din cele mai vechi timpuri, pentru consum propriu de struguri, must și vin, cât și în scopuri curative. Dintre studiile cele mai valorice asupra efectului fiziologic al vinului, numim:

- Dougnac – 1933, a evidențiat momentele cheie ale longevității la consumatorii de vin;
- Genevois – 1978, a descris cauzele mortalității în 23 țări europene (OMS) în care predomină infarctul miocardic la oamenii de 55-65 ani. A descris faptul că la populația consumatoare de băuturi alcoolice – în special vin, cu măsură, nivelul de mortalitate este mai mic decât populația țărilor nordice – mai puțin consumatoare de vinuri [12].

Vinul prin conținutul său bogat în compuși, ca: alcoolii, acizi, aminoacizi, săruri minerale, compuși fenolici, vitamine, substanțe odorante, conferă savoare alimentelor consumate la mese. S-a descris chiar stimularea poftei de mâncare și o mai bună digestie a alimentelor ingerate cu vin. pH vinului este aproape de cel al sucului gastric (2,0-2,2) și prin administrarea lui ușurează procesul de metabolizare a alimentelor ingerate, în special când ele sunt consistente și conțin multe grăsimi „Paradoxul francez” [13].

Folosirea vinului în fitoterapie este cunoscută din cele mai vechi timpuri – 8000 ani, fiind considerat o băutură divină oferită zeilor și faraonilor drept răsplată. Generalul, medicul și filozoful Plinius susținea, că: „vinul întreține sănătatea, odihnește stomacul, ajută digestia, mărește pofta de mâncare, alungă răceala și crează somn liniștit” [29]. Tratarea unor boli grave cu ajutorul uvoterapiei (tratamentului cu struguri, must, sucuri) și oenoterapiei (tratamentului cu vinuri) în stațiunile balneare, cât și cele de SPA este bine cunoscută în străinătate. În Moldova există asemenea terapii la stațiile balneare din: Camenca, Călărași, Vorniceni, Vadul lui Vodă și Cahul [12].

Prin intermediul vinurilor naturale de masă albe și roșii care conțin compuși minerali, vitamine, trioxistilben (resveratrol), se contribuie la încetinirea îmbătrânirii celulelor organismului și preîntâmpinarea apariției bolilor oncologice și arterosclerozei. Acest component stilbenic are efect antioxidant și antiradicalic benefic asupra bolilor cardiovasculare și chiar a unor forme de cancer [14]. Puterea antioxidantă (reducerea Fe^{3+}) și antiradicalică (reducerea radicalilor liberi de tip DPPH) a vinului determinată preponderent de resveratrol este de 25-50 ori mai mare decât cea manifestată de vitamina C și E împreună [15]. O echipă de cercetători din cadrul Universității Harvard sub conducerea lui David Sinclair, a descoperit efectul acestui ingredient din vinul roșu, care prelungeste durata de viață a unor organisme cu până la 80 % (levuri) iar la șoareci reduce apariția tumorilor cu 68-98 % (testele de laborator) [14].

Gronbaek M. și alții în Danemarca pe un eșantion de 13 285 persoane a relevat reducerea riscului cardiovascular cu 30-40 % la consumul zilnic de 250-300 ml vin roșu, pe când la consumatorii de produse alcoolice tari acest risc crește peste 30 % [16].

De remarcat, că vinurile produse din soiul Muscat pot conține concentrații mai mari de 40 mg/l de resveratrol, ceea ce explică rezistența mare la atacul micotic al strugurilor. Pentru cei cărora nu le place vinul roșu, conținuturi destul de importante de acest stilben se găsește în alune, afine și măceșe.

Un alt efectul nutrițional al vinului este valoarea energetică, care este estimat la 600-700 calorii pentru un litru de vin sec și de 1700 cel licoros. Aportul energetic al vinului se realizează prin degradarea compușilor în organismul uman, reprezentând 25 % din necesarul zilnic al organismului uman [12].

În condițiile actuale de stres, vinul poate fi un adjuvant natural alimentar esențial. Medicii nutriționiști recomandă un consum mediu pe zi de 2-3 pahare bărbați și 1-2 pahare pentru femei.

II. Stabilitatea complexă a vinurilor

O adevărată provocare în industria vinicolă este aceea de a plasa pe piață un vin stabilizat, care poate fi păstrat de cumpărător o perioadă lungă de timp. Acest lucru este determinat de evoluția continuă a vinului care prin constituția sa este un organism viu și un mediu foarte complex.

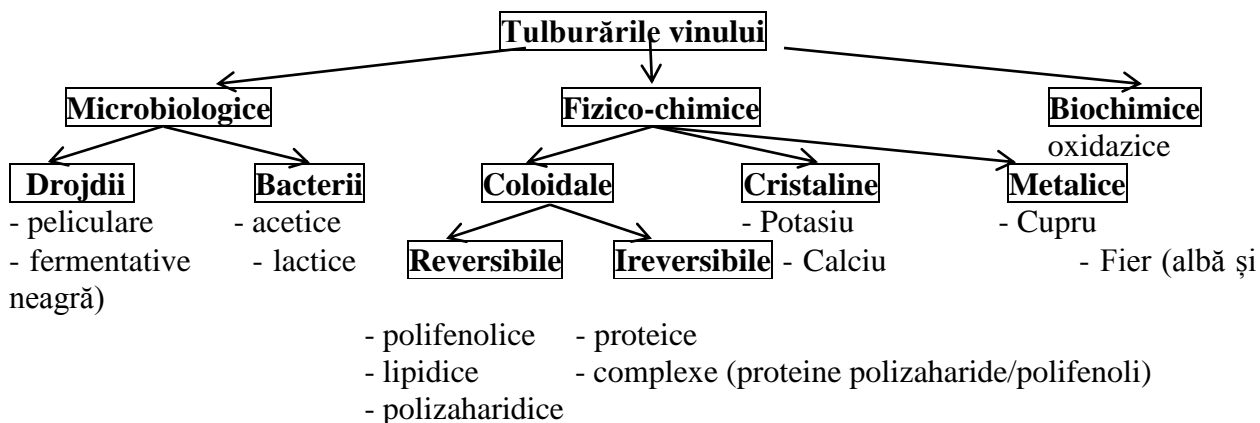
Stabilitatea ca termen oenologic este starea de echilibru compozițională a vinului, de a-și păstra limpiditatea, parametrii fizico-chimici, însușirile organoleptice specifice tipului, sortimentului și vârstei vinului sub influența diferitor factori de natură fizică, chimică și biologică.

Din gama de produse vinicole vinurile tinere sunt cele mai dificil de stabilizat, fiindcă pentru aceasta este necesar accelerarea proceselor biologice și chimice ce au loc în vin în termen de câteva luni de la producere. În vinurile mature și de marcă procesele de stabilizare-maturare se petrec în decursul 1,5-3 ani cu obținerea unui vin limpede, gust și buchet specifice tipului și sortimentului de vin. Geneza gustului și buchetului vinului se realizează prin procesele oxido-reducătoare (inițiate de oxigenul dizolvat) care decurg foarte lent – maturarea și stabilizarea naturală poate decurge ani [17].

Vinificația contemporană direcționează tehnologiile de producere a vinurilor tinere spre limitarea accesului oxigenului în vin – factor determinant al viitoarelor tulburări și oxidări ale lui. În condițiile actuale de criză economică și schimbarea preferințelor consumatorilor de vin (descriș detaliat în compartimentul I), tehnologiile de producere a vinurilor tinere sunt îndreptate spre păstrarea specificității soiului, crearea stabilității de garanție și raportul preț/calitate corespunzător [18].

În tehnologia de producere a vinurilor se realizează diferite procedee/operațiuni care condiționează direct sau indirect stabilitatea viitorului vin.

Studiul literaturii de specialitate a descriș în diferite forme elementele componente ale stabilității complexe și criteriul de clasificare [17], [18], [19] și [20]. O clasificare mai explicită a tulburărilor posibile în vin, pe factorii generatori, este descrișă astfel:



Scopul stabilizării vinului este de a preveni procesele de natură fizică și microbiologică care ar duce la modificări nedorite, care la rândul lor ar putea conduce ulterior la degradarea vinului.

În practică, cele mai frecvente tipuri de tulburări sunt cele de natură proteică (vinuri albe) și coloidale determinate de substanțelor colorante (vinuri roșii) [19], [21] și [22].

II.1. Factorii ce determină stabilitatea complexă a vinurilor

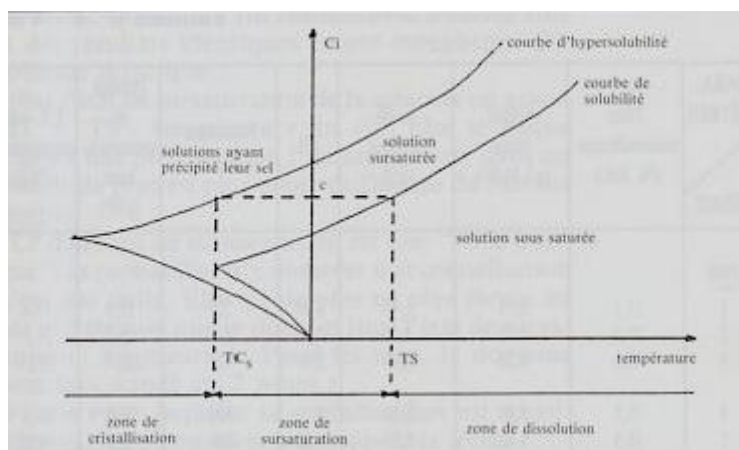
Calitatea vinurilor tinere în ravaș și cele îmbuteliate depind de o multitudine de factori:

- 1) Calitatea strugurilor, factori vitico-climatici: de soi, condiții agrobiologice, pedo-climaterice și agrotehnice în cultivarea viței de vie;
- 2) Tehnologiile de vinificare: tipul utilajului folosit, controlul proceselor tehnologice și procedeele tehnologice aplicate (tehnologia de vinificare, calitatea și eficiența substanțelor adjuvante și a schemelor de stabilizare) [19], [20], [21] și [22]. Astfel, conform factorilor numiți mai sus, a căror pondere în stabilitatea vinului final este relevantă, examinăm factorii tehnologici, considerând că cei vitico-climatici au fost respectați în limitele normelor sanitaro-igienice în vigoare.

Stabilitatea fizico-chimică a vinului depinde în primul rând de starea de echilibru în care se găsesc sărurile din el și metalul din componența sării [23]. Acest echilibru poate fi influențat într-o direcție sau alta de:

1. Temperatura de tratare sau păstrare a vinului; prin variația ei vinul poate fi plasat în limitele: cristalizare – suprasaturație – solubilizare a sărurilor;
2. Concentrația acidului tartric din vin;
3. Concentrația metalelor (potasiului, calciului, fierului, etc.) din vin;
4. Conținutul polifenolilor și fosforului în vin;
5. Conținutul coloizilor protectori naturali sau exogeni în vin;
6. pH vinului (pH optim precipitării TH este 3,53);
7. TAV al vinului (C_2H_5OH – agent de insolubilizare a THK din vin);
8. Forța ionică a vinului;
9. Prezența agitației în vin;
10. Capacitatea vaselor de tratare sau păstrare a vinului;

La tulburarea tartrică schema de echilibru a formelor existente în vin este:



Starea în care se află sistemul în intervalul de temperatură este:
 $T > TC_s$ – zona de cristalizare;
 $TC < T < TS$ – zona de suprasaturație;
 $T > TS$ – zona de solubilizare;

Fig. 3. Schema de stare a unei sări în soluție, dependentă de temperatură [23].

Stabilitatea coloidală a vinului este determinată de factorii ce influențează combinarea proteinelor cu compușii polifenolici, polizaharidele, etc. din vinuri, printre care sunt [24]:

1. Aciditatea vinului;
2. Conținutul de proteine, tanine, polifenoli și polizaharide din vin;

3. pH vinului;
4. Conținutul cationilor (în special Fe^{2+}) din vin;
5. Conținutul de oxigen din vin;
6. Temperatura la păstrare sau tratare a vinului;
7. Conținutul coloizilor protectori naturali sau exogeni în vin (manoproteine, polizaharide neutre, glucani.);

Stabilitatea micro-biologică a vinului este rezultatul eficienței procedeeleor de reducere a florei vinului. Principalii factori ce influențează stabilitatea biologică a sa sunt [25]:

1. Încărcătura biologică cu germeni a vinului; (de la fermentarea alcoolică până la îmbuteliere domeniul său de variație este $10^6 - 1$ ger. /ml la cele seci și de până la 0,05-0,1 ger./ml la cele dulci [46], [47];

2. Conținutul SO_2 liber din vin;

3. pH vinului;

4. Concentrația zaharului rezidual;

5. TAV din vin;

6. Conținutul de azot asimilabil din vin [45];

7. Conținutul de Oxigen dizolvat în vin, (mărirea valorii prin operațiile tehnologice – pompare, filtrare, temperatura de păstrare) 1 mg O_2 consumă 3-5 mg SO_2 liber;

Factorii descriși pot influența nu doar o stabilitatea, prin modificarea valorilor sale acesta poate induce în mod indirect o viitoare instabilitate a vinului.

II.2. Procedeele și metodele de stabilizare complexă a vinurilor

Operațiunile aplicate pentru asigurarea limpidității participă în mare parte și la stabilizarea vinului [19], [21] și [24]. Natura procedeeleor aplicate pentru asigurarea stabilității generale a vinurilor pot fi de natură:

- **fizico-mecanice**: filtrarea prin plăci sterilizante și membrane Millipore, în flux perpendicular sau tangențial;

- **fizice**: pasteurizarea clasică, pasteurizarea fulger, câmp electric pulsant, termolizarea, actinizarea și presiune ridicată de CO_2 , N sau combinate;

- **chimice**: SO_2 , compuși anorganici (meta și bisulfid de potasiu), bentonită, poliamide și acizi organici, separate sau în combinație;

- **biologice**: lizozime, gelatină, ichtiocolul, cazeină, manoproteine, etc.

Stabilizarea include în sine ansamblul de tratamente și operații ce se aplică vinului pentru a-i asigura și menține limpiditatea; proteja culoarea, gustul și mirosul până în momentul consumului. A stabili un vin nu înseamnă a-i bloca evoluția, ci doar a-l feri de unele modificări nedorite ce pot apărea după îmbuteliere (generate de activitatea microorganismelor sau de substanțe în exces – săruri tartrice, substanțe tartrice, proteine, etc.).

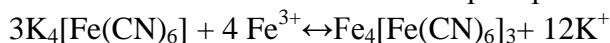
Tulburările fizico-chimice sunt o clasă mare în care se includ tulburările: metalice, cristaline, coloidale (reversibile și ireversibile). Procedeele și metodele de prevenire a apariției lor sunt descrise succint în continuare.

Stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor metalice

În sucul proaspăt de struguri conținutul fierului este de 0,5-4,0 mg/l iar în vin acest conținut poate depăși valoarea de 20 mg/l (anii 60-95 ai secolului XX). Această majorare a fost generată de folosirea recipientelor, vaselor și aparatelor din fier sau aliaje pe bază de fier. Prin modernizarea secțiilor de prelucrare, păstrare și îmbuteliere a întreprinderilor viticole conținutul fierului în vin nu depășește 15 mg/l [7]. Metalele prezente în vin (Fe, Cu, Al, Zn, etc. și cele

toxice) cu conținut superior celor reglementate produc în vin gusturi neplăcute – de metal, de H₂S, amăreală excesivă [17], [21].

Principala operațiune prin care se elimină metalele din vin este tratarea cu ferocianură de potasiu (K₄[Fe(CN)₆]*3H₂O), rezultând compuși insolubili ce sunt îndepărtați din vin prin filtrare. Reacția sumară conform căreia se realizează această precipitare albastră este:



ca produși secundari reacției se formează: hexacianoferat II de fer și potasiu (KFe[Fe(CN)₆]), hexacianoferat II de cupru (Cu₂[Fe(CN)₆]) și alții. O condiție strictă a tratării cu ferocianură de potasiu, este administrarea de proteine sub formă de gelatină, clei de pește, etc. după tratare pentru flocularea ferocianurii ferice și ceilalți produși insolubili (particule electronegative) cu particule coloidale electropozitive proteice. Schemele de tratare a vinului cu conținut major de fier [19] este compusă din: tratarea cu ferocianură de potasiu, tratarea cu gelatină/bentonită după 3-5 ore de la tratarea cu ferocianură și timp de 20 zile se menține pe acest sediment după care se filtrează vinul.

În practică, pentru excluderea efectului toxic al compușilor complexi cianoferați, se aplică tratarea vinului cu acid citric (conținut fierului 5-8 mg/l) și cu trilon B (conținut inferior 20 mg/l) urmat de filtrarea vinului. Procesele de tratare moderne în flux împotriva tulburărilor metalice sunt:

- aplicarea sorbentului anorganic „Termoxid”, bazat pe schimbul ionic [20];
- guma arabică (preîntâmpină flocularea substanțelor fenolice) [26];
- administrarea extractului de biomasă vegetală pe bază de poliglucosamine-chitozane (reduce conținutul de metale cu 10-57 % din conținutul inițial din vin) [27];
- aplicarea unui amestec acid de silicagel-tanin, (reduce conținutul de fier cu 50 % din vin). Avantajul folosirii sale este: insolubilitatea gelului de siliciu în vin, eliminarea sa prin filtrare și conținutul altor metale din vin rămîne neschimbat [20].

Stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor cristaline

Din literatura de specialitate s-a descris prevenirea acestui tip de tulburare prin cleire și tratamentele termice: agent termic cald și rece [20], [28] și [29]. Aceste tratamente fizice prezintă: un grad mai mare de naturalețe, nu crează probleme de ordin toxicologic, aplicarea lor nu este costisitoare (în cazul existenței instalații de răcire corespunzătoare), atrag numeroase efecte de ordin oenologic.

Procedeu principal ce asigură stabilitatea cristalină este tratarea termică cu agent rece în flux continuu sau staționar – refrigerarea. Operațiune tehnologică de răcire a vinului până în apropierea punctului său de congelare, în vederea eliminării excesului de tartrat acid de potasiu, care ar putea precipita, ulterior, după îmbuteliere. Metoda include: răcirea vinului (reducerea solubilității sărurilor tartrice-inițializarea formării și creșterii cristalelor tartrice) și eliminarea cristalelor fără resolubilizare (filtrare realizată la aceeași temperatură ca cea de tratare). Durata de criostatare a vinurilor poate fi: de 3-10 zile cele seci și de pînă la 15 zile cele bogate în coloizi și zahăr rezidual [20], [28] și [29].

Unul din parametrii determinanți ai eficienței procedurii este viteza de răcire a vinului. La o răcire rapidă, câteva minute sau secunde („șoc termic”), cristalele formate sunt numeroase și foarte mici. Contrar o răcire progresivă și lentă, interval de 4-5 ore, generează cristale puține și de dimensiuni mari, dar cantitatea de tartrat acid de potasiu precipitat este ½ din cantitatea precipitată prin șoc termic [30].

Actualmente, din cele două metode posibile de tratare cu frig – clasică și prin contact, cea mai aplicată este cea prin contact. Prin administrarea în vin, a unor germeni de cristalizare – pudră de tartrat acid de potasiu (10-50 g/hl), agitarea lentă/continuă sau rapidă/intermitent a vinului se realizează precipitarea mai efectivă a excesului de săruri tartrice [31] și [32]. Metoda dată permite, reducerea duratei de criostatare, agitarea continuă a vinului, consum energetic redus, valorificarea tartratului acid de potasiu după tratamentele vinului (refolosire de până la 10 ori) și posibilitatea aplicării sale în flux continuu și static [32].

Procedeul de detartrare a vinurilor se poate realiza prin adaptarea instalațiilor și/sau a operațiunilor tehnologice:

➤ tratarea în etape a vinurilor tinere contra tulburărilor tartrice prin tratarea cu frig într-o singură etapă (albe) și în două (roșii) [31].

➤ tratarea cu substanțe de cleire la frig, asigură o stabilizare a vinurilor tinere împotriva tulburării tartrice și coloidale [33].

➤ Administrarea sărurilor de potasiu, suspensiei de bentonită și etanol în vin și tratarea cu frig în regim diferențial, omogenizat și păstrat la frig pentru stabilizare [34].

➤ Tratarea ghidată a porțiunilor de vin, în vederea măririi vitezei de cristalizare și folosirii rațională a agentului termic este propusă în [31]. Vinul de tratat este separat în 2 fracții volumice de 20 % și 80 %, prima fracție este răcită timp de 4 ore la temperatura de – 6 °C (provocarea cristalizării) iar fracția a doua este refrigerată în flux continuu la – 3 °C după care sunt omogenizate și păstrate 12-72 ore.

➤ Stabilizarea cristalină în flux cu recirculare în 2 etape succesive, momentul cheie este menținerea temperaturii la prima etapă mai redusă decât la etapa următoare, astfel se crează șocului termic ce generează intens germeni de cristalizare a sărurilor tartrice și condiții de creștere a lor la etapa următoare. Tratarea dirijată a tratării cu frig a vinului reduce considerabil termenul de criostatare a vinului: vin sec alb 16 ore, vin sec alb spumant 24 ore și vin alcoolizat 32 ore [30].

➤ Obținerea stabilității cristalino-tartrice a vinului la scară redusă prin aplicarea: rășini schimbătoare de ioni, electrodializa [36], zeolitii [37] și administrarea substanțelor chimice cu efect de inhibare a tulburărilor tartrice (acid metatartric, gumă de celuloză, manoproteine, etc.) [26], [27], [38] și [39].

Stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor coloidale

În grupul acesta de tulburări se includ cele produse de instabilitatea proteinelor, polifenolilor, polizaharidele și combinațiile lor.

Pentru prevenirea casării proteice sunt aplicate diferite substanțe. Eficiența acestor procedee este determinată de conținutul, tipul și mărimea proteinelor din vin. Metodele prin care se realizează eliminarea proteinelor sunt:

➤ administrarea bentonitei, reduce cu 50-60 % a conținutului de proteine instabile din vinul tânăr. În dependență de aspectul vizual al vinului (opalescentă slabă spre tulbure) doza de bentonită poate fi variată în limitele 0,1-1,2 g/l [40].

➤ aplicarea unui amestec dioxid de siliciu, gelatină, bentonită și PVP descrie o reducere a conținutului de proteine cu 60-80 %, polizaharide 20-45 % și polifenoli 20-30 % [20].

➤ utilizarea manoproteinelor extrase enzimatic, cu efect inhibitor începând cu doza 15 g/hl și reducerea conductivității vinului cu 10 %. [26] și [38]. Studiile în baza electroforezei capilare au descris faptul că manoproteinele ce asigură stabilitatea proteică au MM de 31800 Da și sunt numite MP 32. Aceste manoproteinele sunt neutre organoleptic și nu afectează calitățile

gustative și aromatice ale vinului [27].

Schema clasică de tratare a vinurilor de masă împotriva tulburărilor proteice și cele complexe este constituită din: tratarea termică (temperatura de $65\pm 5^{\circ}\text{C}$ cu menținere timp de 3-4 ore sau în contracurent fără menținere), răcirea ulterioară pînă la $15\pm 5^{\circ}\text{C}$ cu administrarea bentonitei și filtrarea ulterioară a vinului [19].

În vederea preîntîmpinării tulburărilor coloidale reversibile se aplică metode și substanțe de diferită natură, cele mai efective din practica tehnologică sunt: cazeina, gelatina, clei de peste, CMC, PVP, oxid de siliciu, etc.

➤ procesul de cleirea cu gelatină reduce cu 30-50 % substanțe fenolice și 35 % polizaharidelor din conținutul inițial din vin [41]. Mecanismul eficienței cleirii cu gelatină este explicat prin flocularea reciprocă dintre particulele coloidale ale gelatinei (încărcate pozitiv) și cele ale taninului (încărcate negativ). Analiza microscopică a precipitatului format a relevat o adsorbție de taninuri de către gelatină și nu o combinație chimică sau un tanat de gelatină.

➤ administrarea gumei arabice cu efect inhibitor al floculării substanțelor fenolice și formarea în timp a compușilor coloidali. Dozele recomandate sunt cuprinse între 10-50 g/hl iar doze mai mari de 80 g/hl favorizarea precipitării coloidale [19].

➤ aplicarea extractului de biomasă vegetală pe bază de poliglucani-chitozane asigură o îmbunătățire a caracteristicilor generale și gustative a vinului. Prin administrarea lui în doze de 10-200 g/hl asigură o stabilizare a culorii, reducerea astringența [38] și reorganizarea profilul polimerilor roșii.

➤ cleirea cu cazeină (5-20 mg/l), PVP (0,5 g/l), gelatină (în combinație cu tanine (0,2-1,0 g/dal), singur elimină 30-50 % substanțe fenolice și 20-35 % polizaharide), soluție dispersă de oxid de siliciu, bentonită la stabilizarea tulburărilor reversibile la albe se adaugă tanin inițial, clei de peste în doze de 5-50 mg/l pentru redarea luciului [8].

➤ tratarea cu fermenți pecto-proteolitici timp de 3-4 zile a vinurilor cu o filtrabilitate redusă și greu de limpezit, după care sunt tratate 1-10 zile cu gelatină, bentonită sau SiO_2 și ulterior filtrate [8] și [18].

➤ administrarea taninului extras din proantocianidolii semințelor de struguri, care determină precipitarea excesului de fier, flocularea proteinelor și fixarea aromei fructate a lor [18]. Astfel, se mărește în proporție de 15-50 %, nivelul de asociere a taninurilor cu antocianele, intensitatea culorii și nuanța crește cu 10-15 % iar astringența se reduce (mărirea gradului de polimerizare a taninilor).

II.3. Particularitățile stabilizării vinurilor tinere și problemele existente

Din gama de produse viticole, vinurile tinere sunt cele mai dificil de stabilizat, fiindcă pentru aceasta este necesar accelerarea proceselor biologice și chimice ce au loc în vin în termen de câteva luni de la producere. În vinurile mature și de marcă procesele de stabilizare-maturare se petrec în decursul 1,5-3 ani cu obținerea unui vin limpede, gust și buchet specifice tipului și sortimentului de vin. Geneza gustului și buchetului vinului se realizează prin procesele oxido-reducătoare (inițiate de oxigenul dizolvat) care decurg foarte lent – maturarea și stabilizarea naturală poate decurge ani de zile.

Vinurile tinere albe și roșii pe durata de procesare-realizare sunt predispuse spre tulburările coloidale, mai cu precădere la cele complexe reversibile (roșii) și ireversibile (albe și roșii). Proteinele și polifenolii existenți în vin pe durata maturării suferă schimbări biochimice care determină un vin stabil, cu gust și buchet specifice tipului de vin. Componentele determinante ale buchetului în decursul acesta sunt hidrolizate, polimerizate, oxidate, precipitate (cele în

exces) naturală pe când la cele tinere sunt fie eliminate excesiv sau nu deajuns pentru a condiționa o evoluție armonioasă și echilibrată a lui.

Sistemul coloidal al vinului tânăr se opune limpezirii, stabilizării și cu aspect lăptos datorită compuşilor formați în decursul fermentării alcoolice sau natural – pectine, glucani, protein, polizaharide, polifenoli, săruri, etc. În procesul de limpezire-stabilizare a vinului acești componenți nu trebuie îndepărtați complet ci doar redus conținutul lor la nivelul ce determină limpezirea ulterioară naturală a sa. Cel mai recomandat ar fi determinarea componenților ce generează sistemele coloidale disperse destul de stabile în vin și cauzele ce împiedică limpezirea sa. În vederea asigurării stabilității vinului tânăr și mărirea eficienței procesului tehnologic s-au propus unele procedee:

1. Menținerea vinului pe sediment de drojdii după fermentare [18], [20] și [22] și tratarea ulterioară cu frig. Prin această metodă se: îmbunătățește componența organoleptică, creșterea capacității reducătoare, reducerea conținutului de coloizi protectori naturali (generarea manoproteinelor levuriene prin autoliză), majorarea extractului nereducător și azot asimilabil, etc.

2. Tratarea vinului cu frig în flux prin administrarea concomitentă a substanțelor de cleire, pentru asigurarea stabilității tartrice și coloidale. Prin acest procedeu se reduce conținutul cu 15-40 % față de tratarea în două etape (cleire urmată de făcire) a componenților ce determină aceste instabilități (potasiu, polifenoli, polizaharide, proteine, lipide libere și legate). De altfel, este de remarcat că consumul de substanțe de cleire este de 2-6 ori față de metoda cu tratarea succesivă [33].

3. Tratarea ghidată a porțiunilor de vin care asigură mărirea vitezei de cristalizare și folosirii rațională a agentului termic. Astfel, vinul este separat în 2 fracții volumice de 20 % și 80 %, prima fracție este răcită timp de 4 ore la temperatura de $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (condiție de provocare a cristalizării) iar fracția a doua este refrigerată în flux continuu la $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ după care sunt omogenizate și păstrate 12-72 ore [32]. Acest procedeu permite reducerea duratei de tratare la rece cu 32-48 ore în dependență de tipul vinului.

4. Administrarea sărurilor de potasiu, suspensiei de bentonită și etanol după care tratarea cu frig în regim diferențial, omogenizat și păstrat la frig pentru stabilizare [30] pentru crearea centrelor de cristalizare și micșorarea instabilității tartrului.

5. Corectarea acidității, crearea centrelor de cristalizare concomitent cu tratarea cu frig, este posibilă la adiția acidului tartric (vinuri cu $\text{pH} > 3,5$), a bicarbonatului de potasiu (vinuri cu $\text{pH} < 3,3$ și amestecul mixt de aceste componente (vinuri cu $\text{pH} 3,3 - 3,5$) [34].

Sunt recomandate scheme de tratare pentru vinurile tinere pentru stabilitatea coloidală bazate pe refrigerarea, tratarea cu agenți de cleire și filtrare ulterioară, pentru cele mature se poate de aplicat doar coloizii protectori căci în aceste vinuri s-a petrecut precipitarea naturală a compuşilor în exces.

II.4. Sistemul dispers coloidal al vinului tinar

Ca noțiune fundamentală sistemele disperse sunt sisteme fizico-chimice formate din unități cinetice mai mari decât moleculele mediului în care se află. Aceste unități cinetice sunt monomoleculare sau polimoleculare unite prin forțe fizice [41].

Vinul, ca și alte sisteme naturale este un sistem polidispers. Prin compoziția lui variată, (apă, alcool, acizi, substanțe minerale și organice, etc.) manifestă proprietăți termodinamice asemeni unei soluții reale – proprietăți dependente de natura componenților, de interacțiunile între solvent și particule și foarte mult de intensitatea acestor interacțiuni [42].

Particulele fine dispersate, din vin în exces sau stare de dezechilibru, în stare coloidală determină tulburarea lui. Macromoleculele prezente – proteine, polifenoli, polioze, pectine, ioni, etc. au dimensiuni de 3-300 μm și sunt sub formă de micle coloidale (1 nm) sau macromolecule (10 μm). Sistemul dispers din vin este constituit din faza lichidă, coloizi și suspensii – astfel, sorbatul fiind solid în vin se produc doar procese de adsorbție în vederea stabilizării sale. Capacitatea de sorbție a sistemelor coloidale este foarte mare datorită suprafeței interfazice enorme, datorată dimensiunilor mici ale particulelor sale. În vederea aprecierii sistemelor disperse, pe lângă proprietățile sale se analizează stabilitatea lor. Stabilitatea ca noțiune fundamental-coloidală este proprietatea sistemului dispers de ași menține cât mai mult timp, gradul de dispersie neschimbat, iar cu cât repartiția în sistem este mai uniformă cu atât stabilitatea este mai mare [43].

Într-o soluție în care există substanțe cu masă moleculară și stare de agregare diferite, se produc o serie de fenomene la interfața dintre particule și solvent, datorită stării energetice deosebită a suprafețelor limitrofe. Din punct de vedere termodinamic, orice suprafață de separare, posedă o rezervă de energie liberă (gradul de dispersie nu poate rămâne stabil la infinit). Iar interfața de separare a lor tinde să reducă la minim această energie liberă prin diferite fenomene fizico-chimice. În vin pentru asigurarea stabilității lor se produc fenomene coloidale, de adsorbție și floculare, precum și interacțiunea dintre coloizii adăugați și cei existenți în vin [44].

Descrierea coloizilor existenți în sistemul dispers al vinului

Particulele fine din vin în stare coloidală determină tulburarea lui. Macromoleculele prezente – proteine, polifenoli, polioze, pectine, ioni, etc. au dimensiunile particulelor de 3-300 μm și sunt sub formă de micle coloidale (1 nm) sau macromolecule (10 μm). Operațiile aplicate pentru a asigura o stabilitate vinului au la bază fenomene coloidale, de adsorbție și floculare, precum și interacțiunea dintre coloizii adăugați și cei existenți în vin. Mecanismul predominant al substanțelor de cleire și stabilizare organice și minerale este formarea particulelor coloidale, care prin floculare sau coagulale/aglomerare se precipită în masa vinului. Acești coloizii destabilizați sunt aduși în contact prin trei procese fizice de transport al particulelor coloidale: difuzia Browniană (flocularea pericinetică, descrisă cantitativ de kT), frecarea fluidului (flocularea ortocinetică, cauzează diferențe de viteză a particulelor) și viteză de sedimentare (forța gravitațională) [44].

Coloizii hidrofobi – acești coloizi sunt formați prin condensare sau dispersare, au o energie liberă superficială mare – instabilitate termodinamică. În sisteme constituite din astfel de coloizi este tendința mare de agregare a lor și sedimentare, ca rezultat al mișcării browniene. Evitarea sedimentării acestor coloizi este asigurată prin 2 factori: electrostatic (SDE) și steric (adsorbția polimerilor puternic dispersați). Stabilitatea acestor sisteme este rezultatul interacțiunii forțelor de respingere electrostatică și atracție Van der Waals. Iar în absența uneia din forțe se poate realiza sedimentarea lentă (Van der Waals) și sedimentare rapidă (respingeri electrostatice) [42]. Factorul steric este descris de adsorbția substanțelor tensioactive sau polimeri (coloizi protectori naturali sau exogeni). Pe suprafața particulei hidrofobe se formează prin adsorbție un strat liofil, care îi conferă particulei proprietăți liofile [43]. Din punct de vedere termodinamic acțiunea factorului steric se explică prin reducerea entalpiei libere de suprafață (figura 4.)

Caracteristicile generale ale sistemelor disperse din vin [41]

Nr. crt	Parametri caracteristici ai sistemului	Tipul sistemelor disperse		
		Dispersii ionice și moleculare (soluții)	Dispersii coloidale (soluții coloidale)	Dispersii microscopice și grosiere (suspensii)
1	Diametrul particulelor, m	$10^{-10} \div 10^{-9}$	$10^{-9} \div 10^{-7}$	$10^{-7} \div 10^{-3}$
2	Proprietățile particulelor	Particule ne reținute de filtru/ultrafiltru, ne vizibile la ultramicroscop, nu sedimentează și difuzează ușor în dispergent.	Particule reținute de ultrafiltru, vizibile la ultramicroscop, se sedimentează foarte încet și difuzează greu în dispergent.	Particule reținute de filtru, vizibile la microscop, se sedimentează repede și nu difuzează în dispergent.
3	Caracteristica stării de dispersie	Repartiție uniformă și constituie o fază (soluții gazoase, lichide și solide).	Sistem cu dispersie eterogen de agregare și proprietăți diferite.	Sistem cu dispersie eterogen de agregare (suspensii).
4	Exemple de componente ale fazei disperse	Etanol, glicerol, glucoză, fructoză, acizi organici, esteri, compuși fenolici, aldehide, aminoacizi, cationi, substanțe aromatice, etc.	Poliozide, substanțe proteice și pectice, gume, mucilagii, compuși fenolici condensați.	Levuri, bacterii, fragmente mărunte din struguri, particule de pământ, cristale de tartrat acid de potasiu, tartrat de calciu, fosfat feric, etc.
5	Stabilitatea fazei disperse	Fază cu stabilitate mare	Fază cu stabilitatea limitată	Fază cu instabilitatea mare
6	Proprietățile optice (ef. Tyndall)	Limpiditate și strălucire	Manifestă opalescență și turbureală (conținut în exces).	Manifestă turbureală

În sistemul format de coloizi hidrofobi, factorul decisiv, în absența polimerilor protectori, este sarcina electrică a coloizilor, respectiv potențialul zeta – ce asigură respingerea electrostatică și împiedică ciocnirea și agregarea particulelor coloidale [45].

Conform teoriei electrostatice a lui Muller, stabilitatea particulelor este dependentă de grosimea stratului Gouy (vezi figura 3), cu cât este mai mare grosimea stratului cu atât particulele sunt mai stabile. În stratul difuz, contraionii sunt într-o concentrație mai mică comparativ cu cei din stratul Gouy și sunt intens solvatați, formînd pelicula de solvatare a particulei coloidale. Pelicula dată este legată de nucleul insolubil prin forțe de atracție electrostatică [46].

Destabilizarea acestor particule se realizează prin diminuarea potențialului electric superficial existent, prin adsorbția contraionilor pe suprafața particulelor, astfel adsorbîndu-se, acești contraioni neutralizează particulele și ele se alipesc ulterior sedimentînd. Factorii care determină intensitatea procesului de destabilizare a sistemelor disperse sunt: concentrația floclulantului, temperatura, pH-ul mediului, ultrasunete, radiații, etc.

În vin la floclurarea particulelor coloidale hidrofobe, se disting 2 etape consecutive:

- prima latentă, în care se formează agregate de dimensiuni 100 nm și vinul își pierde intensitatea opalescenței;
- a doua mai rapidă, în care vinul se tulbură, datorită unirii agregatelor din prima etapă și

formarea flocculelor vizibile cu ochiul liber și încep sub forța gravitațională să sedimenteze [45].

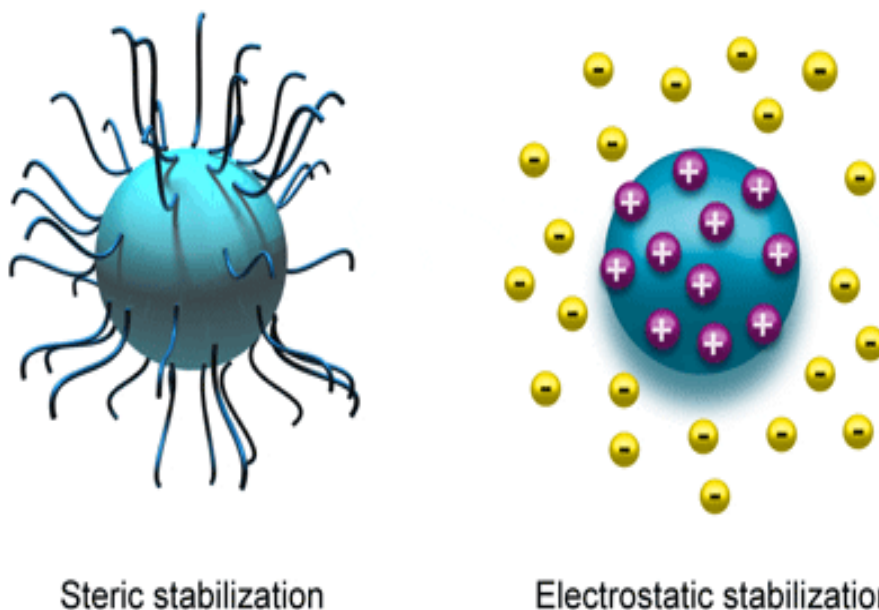


Fig. 4. Prezentarea generală a modurilor de stabilizare a coloizilor hidrofobi.

Coloizii hidrofilii – acești coloizi sunt formați în urma insolubilității substanței în mediul de dispersie și proprietăți liofile față de dispersant. Compușii organici cu masă moleculară mare (grad de polimerizare mare), formează cel mai adesea asemenea sisteme disperse. Cele mai stabile, datorită factorilor electrostatici și de hidratare. În cazul dizolvării și formării sistemelor disperse liofile nu este necesar mărunțirea prealabilă și/sau agenți speciali. Adsorbția solventului nu se realizează la suprafața de contact dar prin hidratarea radicalii exteriori labili (OH^- , NH^+ , COO^-) [43]. În vederea destabilizării sistemelor hidrofile, este necesar de înlăturat cei 2 factori protectori. Îndepărtarea stratului hidratant se realizează prin administrarea în soluție a unor substanțe ce ușor se hidratează – alcool, acetonă, modificarea bruscă a temperaturii, tratarea cu tanine, etc. Substanțele adăugate au efectele [46]:

- alcoolul preia apa nu doar din mediul de dispersie ci și din stratul de hidratare a particulelor coloidale hidrofile;
- taninul, compușii fenolici policondenșați adsorb proteinele din mediu cu formarea complexului proteină-tanin hidrofob [43];

După îndepărtarea stratului hidratant al particulei se introduc agenți de anihilare ori micșorare a sarcinilor contrare a SDE, ce conduce la distrugerea sistemului dat. Aceste modalități sunt: ajustarea pH-ului mediului la valoarea punctului izoelectric al substanței constitutive, administrarea unui electrolit sau a unui alt coloid de semn opus lui (bentonită, gel de siliciu, caolin, etc.). Astfel, particulele deshidratate și neutralizate își pierd stabilitatea și se precipită în soluția dispersă.

Coloizii protectori - grup de substanțe format de: coloizii proteici, galactanii, poliozide omogene și heterogene, și o parte mică de compuși fenolici. Proveniența lor este în mare parte din struguri și în timpul fermentării alcoolice. Prin acțiunea lor de reducere a procesului de flocculare a coloizilor constituenți, împiedică limpezirea naturală a vinului și îngreunează procesele tehnologice industriale. Efectul de protecție a lor față de coloizii mediului se descrie prin formarea rețelelor spațiale (coloizi filiformi) și a învelișului hidrofob (coloizi laminari, globulari) [41].

Unii din componenții mediului – coloizii hidrifili cînd sunt în exces, acționează ca un coloid protector pentru ceilalți componenți, formînd o dispersie stabilă.

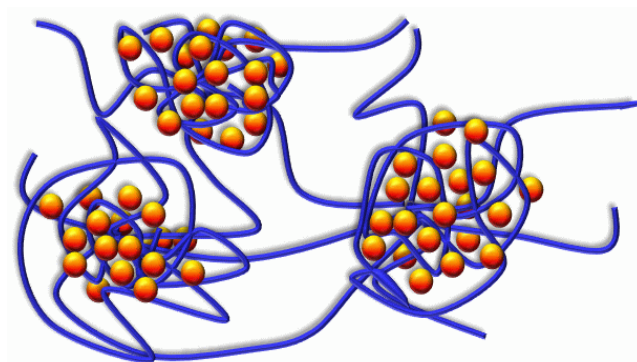


Figura 5. Modul de stabilizare a dispersiilor de către coloidul protector filiforme din vin.

Conform celor descrise mai sus, o grupare a componentelor vinului în dependență de capacitatea lor de interacțiune cu mediul de dispersie este descrisă în tabelele următoare.

Tabelul 2.

Clasificarea componentelor constitutive ale vinului în dependență de proprietățile de hidratare [41]

Nr. crt	Proprietatea de umectare	Caracterul electrochimic al particulelor		
		electropozitivă	electronegativă	neutră
1	Hidrofobă	Celuloza, hidroxid de fier, melanoide	Substanțe fenolice condensate, materia colorantă, fosfat feric, complex tanin-proteine, proteine denaturate, ferocianură, sulfură cuproasă, gel de siliciu, caolin, bentonită.	-
2	Hidrofilă	Proteine naturale: gelatina, albumina, cazeina ichticol	Pectine, glucani	Gumă arabică

Tabelul 3.

Caracteristica comparativă a proprietăților particulelor hidrofobe și hidrofiele [43].

Nr. crt	Proprietățile	Tipul sistemelor coloidale descrise	
		Hidrofobe	Hidrifile
1	Solubilitatea	neglijabilă	mare
2	Modalitatea de formare a sistemelor disperse	prin dispersare în prezența agenților speciali	de la sine
3	Structura moleculară a particulelor	corpuri cristaloidale foarte mici	mare
4	Presiunea osmotică	foarte mică	mare
5	Vîscozitatea	mică	mare
6	Coagularea la administrarea de electroliți	pronunțată	slabă și uneori nulă
7	Coagularea la administrarea de neelectroliților	mică și doar la concentrații mari	mare (salifiere)
8	Fenomene de adsorbție la suprafața particulelor	nete	pronunțate
9	Tendința de transformări ireversibile	mare	mică

Concluzii generale ale sintezei

În urma studiului de specialitate, pot releva anumite concluzii asupra procesului de stabilizare a vinurilor tinere:

1. Vinurile tinere sunt produse în devenire, datorită compoziției sale, caracteristicii aromate, efectului fiziologic, etc. și nu în ultimul rând condițiile actuale mondiale;

2. Vinurile date sunt fabricate printr-o schemă de producere generală, cu unele îmbunătățiri la etapa macerației prefermentative (termomacerație, criomacerație, enzimomacerația);

3. Schemele de producere actuale ale vinurilor tinere sunt diferite și datorită agenților folosiți sistemul coloidal al vinului nou format este bine stabilizat în forma coloidală și astfel se îngreunează stabilizarea ulterioară a sa;

4. La sfârșitul fermentării alcoolice sistemul coloidal al vinurilor tinere se opune limpezirii naturale și necesită tratări. Stabilizarea vinurilor tinere este dificilă fiindcă eficiența maturării sale accelerate este dependentă de procesele redox, precipitare polimerizare, etc. din vin. În mod natural aceste procese se petrec pe durata maturării tradiționale a vinurilor care pot dura 1,5-4 ani.

5. Un procedeu eficient și de durată se recomandă pentru stabilizarea vinurilor tinere (Valuico, Diaur, Taran, Gayon, etc.). El se compune din tratarea cu frig și cleirea ulterioară sau concomitent cu agentul rece. Prin acest procedeu se asigură stabilitate împotriva precipitării coloidale și cristaline a vinului. Iar pentru vinurile maturate se pot aplica procedeele: coloizi protectori și tratări ușoare cu substanțe de cleire.

6. Pentru mărirea vitezei de cristalizare și economisirea agentului termic se aplică agenți de inițiere a cristalizării și/sau cleire (acid tartric, bicarbonat de potasiu, alcool, bentonită și/sau gelatină, etc) și procesul poate decurge la temperaturi chiar pozitive (Prida, Diaur, brevete). Se mai poate de stabilizat cristalin vinurile prin tratarea ghidată a porțiunilor de vin, crearea centrelor de cristalizare în volumul mai mic și omogenizarea ulterioară cu menținerea condițiilor de sedimentare cristalină;

7. Eficiența procedeelelor descrise este dependentă de caracteristicile fizico-chimice, nivelul de instabilitate și parametrii de operare ale refrigerării (viteza de răcire, regimul de tratare – mai recomandat cel în flux continuu, etc.).

8. În procesul de limpezire-stabilizare a vinului componenții ce determină instabilitatea nu trebuie îndepărtați complet ci doar redus conținutul lor la un nivel ce determină limpezirea ulterioară naturală a sa.

9. Condițiile optime de sedimentare a sărurilor cristaline și cele coloidale nu sunt descrise și studiate detaliat (cinetica la tratarea cu frig, evoluția altor componente responsabile de caracterul aromatic).

Cel mai recomandat ar fi determinarea componenților ce generează sistemele coloidale disperse destul de stabile în vin și cauzele ce împiedică limpezirea sa naturală.

Drept scop al cercetării ne propunem determinarea condițiilor optime de stabilizare cristalină și coloidală a vinurilor tinere, cu păstrarea caracterului proaspăt al său și cu realizarea de minimum operațiuni de tratare asupra sa.

III. Aspecte aplicative ale stabilizării vinurilor tinere

Din cele descrise în capitolele anterioare și în baza proceselor termodinamice ce se petrec în vin la diferite temperaturi, au fost produse 4 tipuri de vin tânăr, stabilizate prin diferite scheme și regimuri termice.

Schema 1 de producere – vin alb din soiul „*Pinot Blanc*” produs prin schema clasică.

Schema 2 de producere – vin alb din soiul „*Pinot Blanc*” produs prin tehnologia modificată: criomacerație, tratarea cu bentonită a strugurilor.

Schema 3 de producere – vin roșu din soiul „*Pinot Noir*” produs prin schema clasică.

Schema 4 de producere – vin roșu din amestec al soiurilor $\frac{1}{2}$ „*Moldova*” și $\frac{1}{2}$ „*Izabela*” și „*Merlot*” produs prin aplicarea macerației carbonice a strugurilor.

Probele de vin obținute au fost studiate prin diferite metode și procedee fizico-chimice, organoleptice, și microbiologice recomandate de legislația în vigoare și documentele normative din domeniu, printre care enumerăm:

1. Aprecierea evoluției conținutului componentelor (acid tartric, ionii K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , antociani, proteine, etc. care influențează stabilitatea vinurilor) pe durata proceselor tehnologice și de stabilizare aplicate.
2. Cercetări practice privind influența schemelor tehnologice de stabilizare aplicate asupra factorilor de instabilitate în vinurile tinere.
3. Evaluarea efectului tehnologic al schemelor de producere și stabilizare propuse asupra unor parametri compoziționali și organoleptici ai vinurilor realizate.
4. Publicarea articolelor și/sau rezumatelor în revistele de profil, participarea la întrunirile științifice specializate și conferințe, în baza prelucrării datelor experimentale obținute.
5. Elaborarea și înaintarea brevetelor de invenții referitoare la procedee de stabilizare a vinurilor.

III.1. Rezultate tehnologice ale studiului experimental de stabilizare complexă a vinurilor tinere

Vinurile după finisarea fermentației alcoolice și tragerea de pe sediment de drojdii au fost examinate fizico-chimic, selectat substanța și doza de cleire la diferite regimuri termice ($-5^{\circ}C$, $0^{\circ}C$ și $5^{\circ}C$).

Selectarea dozei de cleire cu bentonită și gelatină a vinurilor s-a efectuat în baza studiilor de miniprobe în laborator, ulterior administrându-se doza selectată lotului întreg de vin pe soiuri. Studiul influenței dozei de substanță de cleire administrată asupra densității optime și conținutului de N_{aminic} (potențiomtric) s-a realizat asupra probelor de vin obținute prin cele 4 scheme. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul următor, doza de bentonită administrată variază în limitele $0,1 \div 0,8$ g/l, la temperatura de $-5^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$ și volumul probelor 100 ml.

Din datele descrise conținutul de N_{aminic} se reduce liniar odată cu majorarea dozei de bentonită administrată și în plus pînă la valoarea de 0,3 g/l conținutul N_{aminic} se reduce mai semnificativ după care se atenuază. Valoarea conținutului de proteine se reduce în medie cu 10 % la fiecare 0,1 g/l de bentonită administrată, valoarea maximă este la doza 0,4 g/l iar cea minimă la 0,1 și 0,6 g/l. Valoarea maximă de reducerii a N_{aminic} este la dozele de 0,3 și 0,4 g/l, constituind 24,84 % și respectiv 17,86 %. În baza testului de determinare a stabilității proteice a vinurilor albe, doza optimă a constituit 0,4 g/l pentru cleirea la $-5^{\circ}C$.

Parametrii fizico-chimici au fost determinați în baza documentelor legislative de ramură [47] și [48], capacitatea antioxidantă s-a determinat în cadrul laboratorului de fico-biotehnologie a Institutului de Microbiologie și Biotehnologie a AȘM, conținutul sărurilor tartrice și mineralelor în cadrul CNVCPA, iar parametrii de stabilitate cu conductometrul Hanna al SRL „OenoConsulting”.

Tabelul 4.

Variația densității optice și a N_{aminic} a vinul „Pinot Blanc” în dependență de doza de bentonită administrată

Nr. crt.	Doza de bentonită administrată, g/l	Densitatea optică, λ_{420} nm	Conținutul N_{aminic}		
			mg/l $\pm 0,01$	% restante	% adsorbit
1.	0 (martor)	0,092	50,24	-	-
2.	0,1	0,069	44,6	88,78	11,24
3.	0,2	0,052	41,58	83,59	17,23
4.	0,3	0,048	38,73	73,11	26,9
5.	0,4	0,041	29,11	57,94	42,06
6.	0,5	0,038	24,91	47,59	52,41
7.	0,6	0,035	20,80	41,40	58,60
8.	0,7	0,038	16,73	33,10	66,9
9.	0,8	0,032	14,47	24,82	71,19

Analiza organoleptic a vinurilor a descris efectul de relevare a profilului aromatic al vinului prin stabilizare. Inițial probele au descris opalescență, gust dezechilibrat, închis, arome fine de flori, aciditate ușoară. Vinul produs pe schema 2 și 4 au fost apreciate de degustatori, descriind caracteristici și specificități de vin tânăr reușit.

Loturile de vinuri după odihna de 15 zile au fost supuse stabilizării prin aplicarea 3 regimuri termice și metode de stabilizare. Indicii fizico-chimici și organoleptici a vinurilor tinere studiate variază în dependență de procedeele tehnologice aplicate pentru limpezire și stabilizare. Scopul cercetării a fost stabilirea influenței schemei tratării tehnologice aplicate asupra caracteristicilor fizico-chimice și indicilor de stabilitate a vinurilor tinere.

Pentru elucidarea influenței schemei de stabilizare și regimului termic aplicat, loturile de vin au fost stabilizate prin 3 scheme și la temperaturile de: -5°C , 0°C și 5°C , astfel că pentru fiecare lot de vin au fost elaborate 8 eșantioane de studiu. Pe durata studiului s-a operat cu tipul de bentonită **Solub** și gelatina **Pulviclar** care la metoda III au fost activate cu acid tartric la temperatura de $85\div 95^{\circ}\text{C}$ și respectiv 50°C . Schemele de stabilizare sunt compuse din următoarele etape și componente descrise ulterior.

Vinurile tratate prin schemele date de stabilizare au fost periodic verificate prin testele la stabilitate proteică, coloidală și cristalină. Acestea sunt: test la cald cu tanin, testul la rece, testul cu bitartrat de potasiu, test cu alcool și testul cu înghet. La momentul în care vinul examinat se descrie ca stabil acesta a fost filtrat prin plăci filtrante la rece și menținut la $10\div 12^{\circ}\text{C}$.

Pe durata aplicării schemelor de tratare și stabilizare au fost determinați în dinamică indicii: aciditatea titrabilă, conductivitatea, intensitatea colorantă, nuanța culorii, pH-ul, capacitatea antioxidantă și alții. În baza testelor de determinare a stabilității complexe s-au calculat indicii: temperatura de saturație după KHT, diferența conductivității prin testul minicontact, gradul de inhibare a ABTS, ponderea variației unor parametri.

Tabelul 5.

Parametrii fizico-chimici ai vinurilor studiate

№	Denumirea parametrului determinat	Vinul alb Schema 1	Vin alb Schema 2	Vin roșu Schema 3	Vin roșu Schema 4
1.	Titlul alcoolic volumic, % vol	12,62±0,06	12,22±0,06	10,25±0,06	10,04±0,06
2.	Conductivitatea electrică, $\mu\text{S}/\text{cm}$	1988±1	1813±1	2066±1	1920±1
3.	Temperatura de saturație după KTH, ° C	18,6±0,3	18,9±0,3	21,04±0,3	17,06±0,3
4.	Temperatura de saturație după CaT, ° C	11,9±2,5	9,8±2,5	10,8±2,5	16,8±2,5
5.	Aciditatea titrabilă, g/l	7,82±0,04	7,94±0,04	8,43±0,04	7,85±0,04
6.	Aciditatea volatilă, g/l	0,42±0,04	0,45±0,04	0,52±0,04	0,48±0,04
7.	pH	3,13±0,01	3,27±0,01	3,3±0,01	3,12±0,01
8.	Conținutul de fier, mg/l	urme	urme	1,12±0,045	0,164±0,006
9.	Conținutul anhidridă sulfuroasă (liber/total), mg/l	19/126±1	6,5/107±1	18/150±1	18,6/142±1
10.	Conținutul N_{aminic} (potențiomtric), mg/l	241,62±0,01	167,8±0,01	265,74±0,01	110,88±0,01
11.	Doza de cleire la cald, g/l	0,5±0,01	0,3±0,01	0,035±0,01	0,02±0,01
12.	Doza de cleire la rece, g/l	0,4±0,01	0,2±0,01	0,028±0,01	0,01±0,01
13.	Intensitatea cromatică	0,092±0,001	0,089±0,001	1,483±0,001	0,364±0,001
14.	Nuanța culorii	-	-	0,541±0,001	0,568±0,001
15.	Conținut compuși fenolici, mg/l	148,758±0,001	132,49±0,001	1498±0,001	292,672±0,001
16.	Conținut compuși antocianici, mg/l	-	-	296,21±0,01	156,40±0,01
17.	Extractul sec total, g/l	41,94±0,02	40,6±0,02	34,82±0,02	30,3±0,02
18.	Capacitatea antioxidantă, Trolox mg-ech/ml	0,016±0,002	0,014±0,002	0,340±0,002	0,282±0,002
19.	Nivelul de inhibare, %	98,86±0,02	99,7±0,02	92,51±0,02	88,71±0,02
20.	Tipul de instabilitate manifestată:				
	proteice	++	+		
	coloidală			++	+
	cristalină	+	++	++	+
	microbiologic	-	-	-	+
21.	Nota organoleptică, puncte	7,8±0,1	8,0±0,1	7,9±0,1	8,1±0,1

Notă: ++ - instabilitate medie, + - instabilitate mică și - stabilitate.

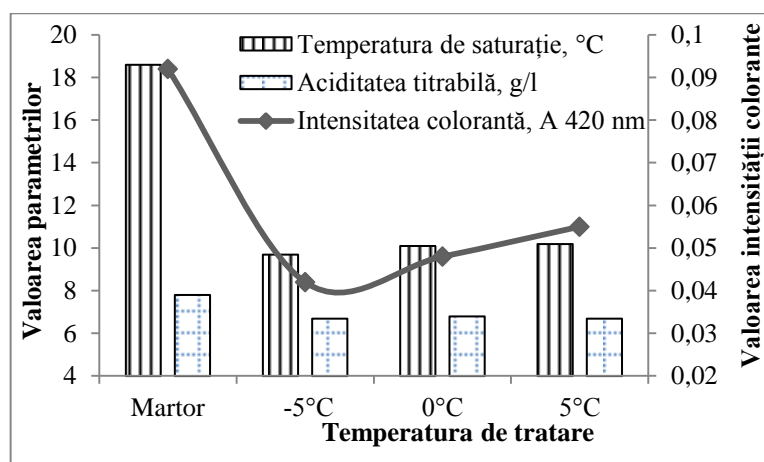
Schemele tehnologice aplicate în vederea stabilizării complexe a vinurilor tinere.

Nr. crt	Proba de vin examinată	Schema tehnologică și regimul termic aplicat
1.	Vin alb produs prin Schema 1	Metoda I de stabilizare clasică: deproteinizare urmată de tratarea cu frig îndelungată.
		Metoda II de stabilizarea prin contact: administrarea bentonitei și acidului tartric (2 g/l) în vinul prerăcit.
		Metoda III de stabilizarea: administrarea suspensiei fierbinte de bentonită suprasaturată în KHT în vinul prerăcit.
2.	Vin alb produs prin Schema 2	Metoda I de stabilizare clasică: deproteinizare urmată de tratarea cu frig îndelungată.
		Metoda II de stabilizarea prin contact: administrarea bentonitei și acidului tartric (2 g/l) în vinul prerăcit.
		Metoda III de stabilizarea: administrarea suspensiei fierbinte de bentonită suprasaturată în KHT în vinul prerăcit.
3.	Vin roșu produs prin Schema 3	Metoda I de stabilizare clasică: administrarea gelatinei cu filtrare și tratarea cu frig ulterioară.
		Metoda II de stabilizarea prin contact: administrarea gelatinei și acidului tartric (2 g/l) în vinul prerăcit.
		Metoda III de stabilizarea: administrarea suspensiei fierbinte de gelatină suprasaturată în KHT în vinul prerăcit.
4.	Vin roșu produs prin Schema 4	Metoda I de stabilizare clasică: administrarea gelatinei cu filtrare și tratarea cu frig ulterioară.
		Metoda II de stabilizarea prin contact: administrarea gelatinei și acidului tartric (2 g/l) în vinul prerăcit.
		Metoda III de stabilizarea: administrarea suspensiei fierbinte de gelatină suprasaturată în KHT în vinul prerăcit.

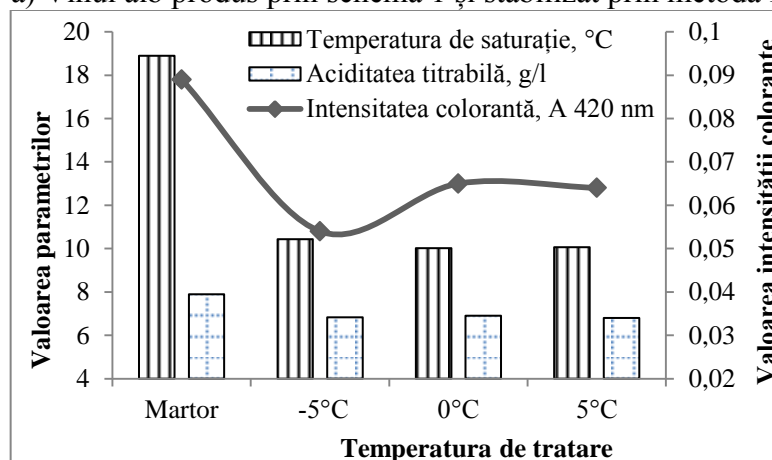
Tratarea cu agent termic al vinurilor a determinat reducerea minimă a pH-ului la vinul alb produs prin schema 1, în medie cu 0,04 unități și maximă 0,12 unități pentru vinul alb produs prin schema 2. În rezultatul stabilizării coloidale și cristaline, s-a remarcat o diminuare însemnată a conductivității electrice a vinurilor, astfel în medie reducerea acestui parametru este de 5 % pentru vinul roșu produs prin schema 4 și de 15÷18 % la celelalte vinuri.

Un alt parametru important al vinului, din punct de vedere biologic, este capacitatea antioxidantă care pentru toate tipurile de vin descrie o reducere de 0,1 mg-ech/ml Trolox. Prin estimare matematică în baza absorbantei optice a probelor s-a determinat procentul de inhibare a Troloxului de către fiecare vin. Pentru vinurile albe care prezintă o capacitate antioxidantă mai redusă comparativ cu cele roșii reducerea este în medie de 15 % iar pentru cele roșii acest parametru se reduce cu pînă la 30 %. Reducerea valorii acestui parametru este explicat prin aerarea vinurilor pe durata tratărilor de stabilizare (filtrare, decantare) care determină diminuarea conținutului de anhidridă sulfuroasă în formă liberă – fiind descris ca factor delimitant al conservării capacității antioxidante.

Regimurile termice de stabilizare o influență majoră asupra proceselor ce se petrec în vin pe durata stabilizării. O geneză a evoluției intensității colorante, temperaturii de saturație după KHT și a acidității titrabile în dependență de regimul termic aplicat la aceeași metodă de stabilizare este redată în figura următoare.



a) Vinul alb produs prin schema 1 și stabilizat prin metoda II



b) Vinul alb produs prin schema 2 și stabilizat prin metoda II

Fig. 7. Impactul temperaturii de tratare asupra unor parametri analitici ai vinurilor.

Rezultatele prezentate descriu un impact mai major al temperaturii negative de -5°C asupra parametrilor studiați, astfel că reducerea este maximă pentru temperatura de saturație și intensitatea colorantă. Valoarea acidității titrabile este constantă, cu diferența de 0,01 g/l pentru cele trei regimuri termice. Un rol mai semnificativ îl are regimul termic în păstrarea conținutului de substanțe fenolice și a capacității antioxidante, impactul este descris în diagrama următoare.

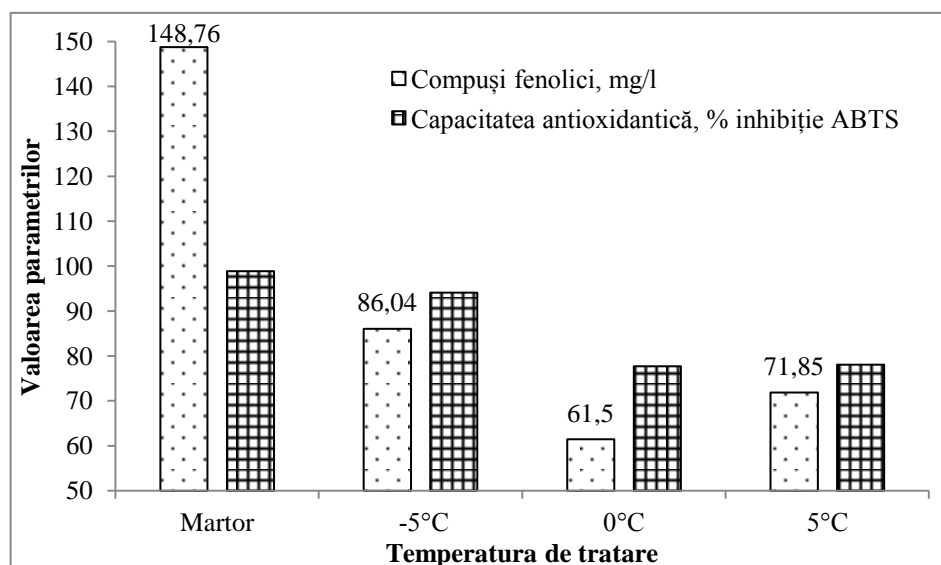


Fig. 8. Impactul temperaturii de tratare asupra conținutului de substanțe fenolice și a capacității de inhibare a ABTS în vinul alb produs prin schema 1 și stabilizat prin metoda II.

Din cele descrise în diagramă, denotă faptul că regimul de stabilizare mai dur păstrează ponderea mai mare a compușilor fenolici și a capacității de inhibare, pe când regimul de 0°C determină o reducere maximă de 58,6 % a conținutului fenolic și de 20 % capacitatea de inhibare a ABTS-ului. Regimul cu temperatura de 5°C descrie valori medii ale acestor parametri. În procesul de stabilizare cristalină sau tratare cu frig este esențial menținerea unui regim termic care să necesite consum minim de agent termic și substanțe auxiliare. Evoluția în timp a temperaturii de saturație și a capacității de inhibare a ABTS a fost posibilă prin calcule, descrierea în timp este expusă mai jos.

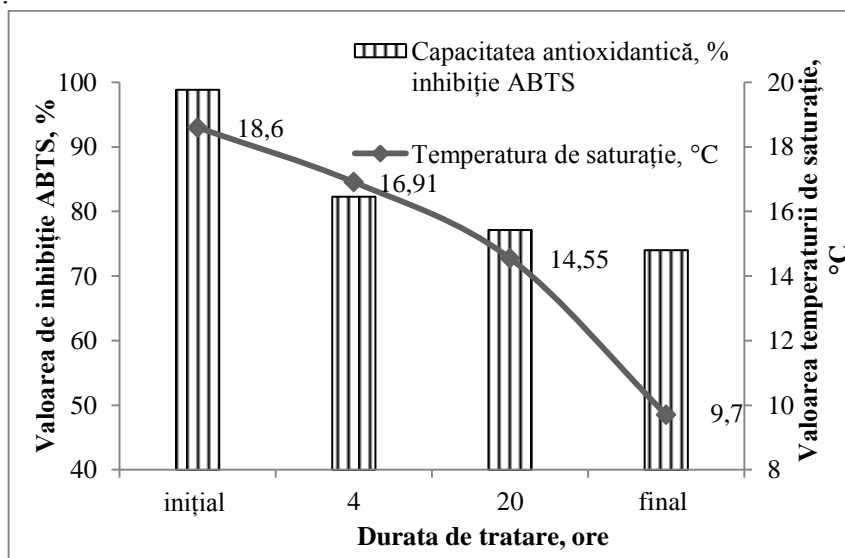


Fig. 9. Evoluția în timp a temperaturii de saturație și a capacității de inhibare a ABTS-ului de către vinul alb produs prin schema 1 și stabilizat prin metoda II la -5°C.

Pentru vinul alb produs prin schema 1 și stabilizat prin metoda III la -5°C ponderea de reducere a temperaturii de saturație în primele 4 ore este de 9,1 %, după care urmează 21,8 % și în ultimele 6 ore de 47,85 %. Micșorarea majoră a temperaturii de saturație în ultimele 6 ore se explică prin creșterea rapidă a microcristalelor existente în vin iar în primele 4 ore se produce doar nuclearizarea acestora. O evoluție contrară se descrie de către capacitatea de inhibare a ABTS-ului de către vin, astfel că în primele 4 ore reducerea este de 25 % și ulterior de 16 %. Studiul comparativ al capacității de inhibare a celor 4 vinuri studiate pe durata stabilizării descrie o evoluție diferită, dependentă de schema de producere a vinurilor și de forma în care se află compușii fenolici. Calculele matematice realizate asupra evoluției capacității de inhibare a ABTS-ului celor 4 probe de vin a descris o reducere maximală în primele 4 ore cuprinsă în intervalul $1,32 \div 7,41\%$ pe oră. În perioada 4 ore și până la stabilizare reducerea este moderată, cuprinzînduse în intervalul $0,7 \div 4,57\%$ pe oră.

Din diagrama expusă mai-jos reducerea minimală a capacității de inhibare a ABTS-ului de către vinuri este pentru proba 2 constituind în medie 11 % și maximă pentru proba 3 și 4. Acest efect este datorat reducerii conținutului de substanțe fenolice în probele de vin roșu pe durata tratării cu frig pînă la 50%.

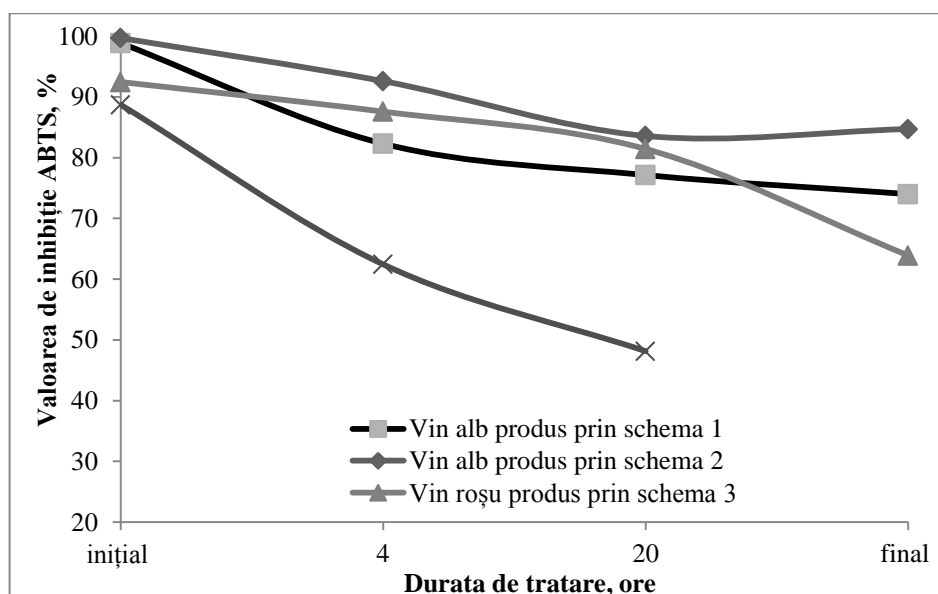


Fig. 10. Evoluția în timp a capacității de inhibare a ABTS-ului de către vinurile studiate stabilizate prin metoda II la -5°C .

Din acest fapt concludem că, tratarea cu frig a vinurilor afectează în mod diferit capacitatea antioxidantă. Factorul determinant al conservării capacității antioxidante la vinuri este forma în care sunt extrași compușii fenolici și antocianici în procesul tehnologic de procesare a strugurilor. Astfel că, cu cât ponderea formelor instabile este majoră cu atât, prin aplicarea proceselor de tratare/stabilizare, capacitatea antioxidantă se reduce în vinul final. Reducerea maximală a acestui parametru în primele 4 ore de tratare este generată de instabilizarea formelor fenolice din vin de către temperatura negativă și reactivitatea lor majorată.

Influența schemei de producere asupra conservării capacității antioxidante a fost evaluată, de aceea s-a propus studiul asemănător asupra evoluției conductivității electrice a probelor în vederea calculării temperaturii de saturație a acestora. Influența schemei de producere a vinurilor asupra procesului de stabilizare a fost descrisă, astfel că pentru probele de vin albe produse prin 2 scheme diferite durata de tratare cu frig a fost diferită.

Pe durata stabilizării proba de vin 2 descrie o reducere a temperaturii de saturație de 39,52 % în perioada de 4÷20 ore iar la proba 1 reducerea constituie 21,77 %. Prin calcule matematice pentru intervalul de 4÷20 ore, reducerea temperaturii de saturație pentru proba 1 constituie $0,15^{\circ}\text{C}$ sau 1,36 % pe oră iar pentru proba 2 această reducere este dublă, constituind $0,4^{\circ}\text{C}$ și 2,47 %. În aceleași condiții tehnologice și termice proba 1 de vin s-a stabilizat în 36 ore atingând o temperatură de saturație $9,7^{\circ}\text{C}$ iar proba 2 s-a stabilizat la o temperatură de saturație de $10,48^{\circ}\text{C}$ în 26 ore.

Durata de tratare a probelor de vin prin 3 regimuri termice este dependentă de temperatura aplicată și metoda de stabilizare aplicată. Durata maximă de stabilizare pentru toate probele s-a realizat prin metoda I și la temperatura de 5°C .

Această stabilizare complexă a vinurilor s-a produs lent datorită influenței gradientului de temperatură și absenței „suportului” de creștere a cristalelor tartrice. Procedul prin care s-a obținut stabilizarea complexă a probelor a fost metoda III, datorită creării instantanee a microcristalelor tartrice în vinul răcit după administrarea suspensiei fierbinte de bentonită (albe) și gelatinei (roșii) suprasaturată în KHT. Prin metoda II de stabilizare stabilizarea probelor s-a obținut în termeni mai reduși față de metoda I.

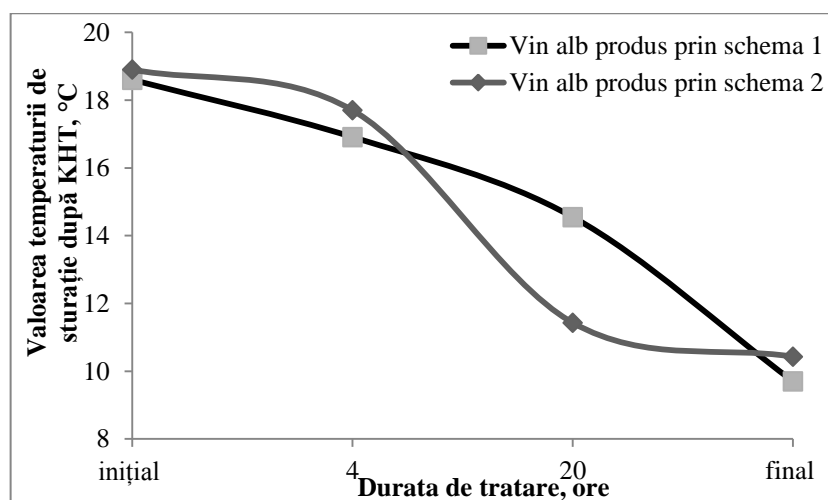


Fig. 11. Evoluția în timp a temperaturii de saturație a probelor de vin alb stabilizate prin metoda II în regimul termic de - 5°C.

Tabelul 7.

Duratele de stabilizare complexă a vinurilor studiate la diferite regimuri termice, ore.

Nr. crt	Tipul probei	Temperatura de tratare		
		- 5°C	0 °C	5°C
1.	Vin alb produs prin Schema 1 și stabilizat prin: metoda I metoda II metoda III	78	112	148
		42	98	126
		36	74	104
2.	Vin alb produs prin Schema 2 și stabilizat prin: metoda I metoda II metoda III	72	102	126
		40	85	118
		26	62	94
3.	Vin roșu produs prin Schema 3 și stabilizat prin: metoda I metoda II metoda III	Temperatura de tratare		
		- 4°C	0°C	5°C
		79	166	240
		56	128	192
4.	Vin roșu produs prin Schema 4 și stabilizat prin: metoda I metoda II metoda III	Temperatura de tratare		
		-2 °C		3 °C
		38		42
		30		38
		14		22

Astfel, a fost confirmat ceea ce literatura de specialitate stipula – cristalele exogene care nu sunt omogene și asemănătoare după componență cu mediul din vin nu cresc rapid. În plus, doar o parte mică de cristale introduse au crescut și stabilizarea s-a realizat prin nuclearizarea și creșterea cristalelor endogene vinului. Un alt factor decisiv al stabilizării cristaline concomitent cu cea coloidală este conținutul compușilor ce determină instabilitatea coloidală. În cazul vinului 2 procesul de stabilizare complexă decurge mai rapid și eficient, deoarece conținutul de proteine termolabile este cu 50 % mai mic decât la proba 1 și în plus acest vin este stabil la o temperatură de saturație mai mare decât primul. Această eficiență a procesului este redată prin reducerea duratei de stabilizare a probei 2 cu 10 ore față de proba 1, iar pentru probele roșii reducerea constituie 25 ore.

Referitor la variația celorlanți parametri fizico-chimici, aceasta este ne semnificativă și cu impact minim asupra stabilității pe viitor a probelor de vin. Conținutul anhidridei sulfuroase din probe s-a diminuat în proporție de 20÷38 %, fiind ajustat la parametri standarti după tratare. Un alt indice ce s-a majorat a fost valoarea acidității titrabile, în medie cu 0,8 unități și pH-ul cu 0,07. Tratarea vinurilor și procesarea acestora determină involuntar aerarea suplimentară, proces ce a generat majorarea concentrației acizilor volatili cu 0,04÷0,08 g/l. Modificări ne semnificative au prezentat parametrii: TAV, conținutul de fier, etc.

III.2. Contribuții termodinamice la studiul procesului de cristalizare a sărurilor tartrice în vinurile examinate experimental

În baza rezultatelor obținute asupra conținutului de acizi organici și săruri minerale din vinurile produse s-a determinat parametrii termodinamici ai procesului de stabilitate și de cristalizare a hidrogeno-tartratului de potasiu [41], prin calcule matematice și tratări statistice ale acestora. Datele obținute sunt incluse și descrise evolutiv în tabelele și figurile următoare.

Tabelul 8.

Concentrații componentelor determinanți ai stabilității cristaline și caracteristici termodinamice ale vinurilor albe stabilizate.

Parametrii determinanti		Tipul vinului							
		Vin alb obținut prin Schema I, stabilizat prin:				Vin alb obținut prin Schema II, stabilizat prin:			
		Inițial	Metoda	Metoda II	Metoda III	Inițial	Metoda I	Metoda II	Metoda III
1.	Conținutul acidului tartric, mol/l	0,0175	0,0107	0,0108	0,0105	0,015	0,010	0,0097	0,0094
2.	Conținutul ionului de potasiu, mol/l	0,0235	0,0184	0,0180	0,0172	0,0216	0,0149	0,0147	0,0136
3.	Conținutul ionului tartrat acid, $10^{-3} \cdot \text{mol/l}$	8,278	4,825	4,942	4,711	8,15	4,937	4,665	4,459
4.	Conținutul tartratului acid de potasiu (PC_{KHT}), $10^{-6} \cdot \text{mol}^2/\text{l}^2$	194,8	88,6	83,6	78,3	176,4	73,6	68,7	60,7
5.	Produsul de solubilitate (PS) a KHT la - 4°C, $10^{-6} \cdot \text{mol}^2/\text{l}^2$	21,27	21,00	21,53	21,48	22,22	21,80	20,45	20,31
6.	Raportul PC/PS la - 4°C	9,16	4,218	3,882	3,645	7,93	3,38	3,36	3,0
7.	Gradul de instabilitate tartrică la 5°C, %	22,76	11,68	11,24	10,8	19,25	11,4	10,92	10,57
8.	Conținutul ionului de calciu, mol/l	0,0014	0,0013	0,0013	0,0013	0,0017	0,0016	0,0016	0,00158
9.	Conținutul ionului tartrat, $10^{-3} \cdot \text{mol/l}$	0,5247	0,2771	0,2917	0,2662	0,7207	0,3407	0,2990	0,2761
10.	Conținutul tartratului de calciu $10^{-6} \cdot \text{mol}^2/\text{l}^2$	0,7332	0,5171	0,5465	0,4983	1,2048	0,7132	0,6606	0,6421

Din datele prezentate sumar în tabel se relevă influența următorilor factori asupra procesului de stabilizare, printre care numim: schema tehnologica de producere, procedeul aplicat la stabilizare și conținutul coloizilor protectori în probele de vin. Astfel, conținutul de acid tartric și ioni de potasiu în vinul alb obținut prin criomacerație este cu 15-18 % și respectiv 8-10 % mai redus comparativ cu proba obținută prin metoda clasică. Reducerea acestor parametri fizico-chimici este determinată de temperatura mică de macerație care diminuează ponderea formelor tartrice din must la etapa pre-fermentativă. În ceea ce privește procedeele de stabilizare aplicate, eficiența maximă este atinsă prin metoda III care crează concomitent condiții optime procesului de stabilizare cristalină și coloidală în vinurile albe și roșii. Pe durata procesului de stabilizare conținutul ionului tartrat se reduce în medie cu 45-55%, gradul de instabilitate de la valori de 20% se diminuează în limita de 9-11 % iar conținutul tartratului de calciu se reduce cu 7-10 %. Reducerea maximă a formelor tartrice și a celor de potasiu este determinată de temperatura mică la care se produce stabilizarea, datorită cărui fapt formele solubile s-au cristalizat sub influența gradientului de temperatura. Asupra cristalizării tartratului de calciu, cum și bine este cunoscut, tratarea cu frig acționează în măsură mai mică procesul de cristalizare a tartrului de calciu. Prin studiul comparativ al solubilității tartrului acid de potasiu (THK) și cea a tartrului de calciu (TCa) s-a apreciat o reducere a solubilității celui de calciu de 2 ori față de 4 ori a celei de potasiu în limita de temperatura de la 20°C la - 5°C. Procesul de refrigerare poate fi insuficient (în dependență de conținutul de calciu din vin) pentru a asigura nivelul de stabilitate tartro-calcică asemeni celei tartratului de potasiu.

Din studiul literaturii s-a relevat studiul procesului de stabilizare, sau mai bine zis a celui de cristalizare a THK, din punct de vedere tehnologic dar mai puțin din cel termodinamici. Astfel, în baza procesului de cristalizare a tartratului acid de potasiu care este o reacție bine determinată s-a studiat variația parametrilor termodinamici la creșterea temperaturii. Aceste calcule au permis determinarea caracterului termic și cel producător de lucru al procesului de cristalizare a THK. Calculele s-au bazat pe formule de calcul bine definite din termodinamică și cinetica chimică conform [49] iar evoluția lor la creșterea temperaturii este redată în tabelul următor.

Determinarea constantelor termodinamice ale probelor de vin studiate s-a realizat prin calculul entalpiei, entropiei și energiei Gibbs la diferite temperaturi de tratare. Ecuatiile sumare de calcul ale parametrilor termodinamici în baza cărora s-au realizat determinările sunt [50]:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_L$$

$$\Delta H^{\circ} = R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{L2}}{K_{L1}}$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T},$$

unde: ΔG° – energia Gibbs, J/mol;

ΔH° – entalpia, J/mol;

ΔS° – entropia, J/(mol·K);

R – constanta universală a gazului ideal (8,314 J/(mol·K))

T – temperatura la care a decurs procesul.

Egalând forma liniară a acestei ecuații, prezentată în relația anterioară, cu relația de calcul a energiei libere Gibbs obținem formula de calcul a energiei Gibbs:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Pentru toate probele de vin au fost calculați parametrii termodinamici și s-a relevat o evoluție similară la acestea, fiind descrise detaliat cele pentru proba de vin roșie.

Tabelul 9.

Concentrații componentelor determinanți ai stabilității cristaline și caracteristici termodinamice ale vinului roșu menținut 32 ore la diferite regimuri termice de stabilizare.

Parametrii determinanți		Regimul termic de stabilizare aplicat									
		Vin roșu stabilizat la – 4°C (268 K) prin:				Vin roșu stabilizat la 0°C (273 K) prin:			Vin roșu stabilizat la 5°C (278 K) prin:		
		Inițial	Metoda I	Metoda II	Metoda III	Metoda I	Metoda II	Metoda III	Metoda I	Metoda II	Metoda III
1.	Conținutul acidului tartric, mol/l	0,0138	0,01	0,0097	0,0088	0,0118	0,01167	0,01166	0,01273	0,01266	0,01266
2.	Conținutul ionului de potasiu, mol/l	0,0274	0,018	0,0157	0,0152	0,018	0,017	0,0164	0,0206	0,0203	0,0202
3.	Cantitatea de KHT precipitat, $10^{-4} \cdot \text{mol}^2/\text{l}^2$	-	0,370	0,474	0,610	0,183	0,221	0,233	0,072	0,080	0,081
4.	Constanta de echilibru medie pentru KHT	-	0,209	0,3103	0,457	0,1351	0,1118	0,1214	0,0276	0,0311	0,0317
5.	Energia Gibbs, kJ/mol	-	-6,774	-7,655	-8,518	-5,341	-5,480	-5,668	-2,345	-2,623	-2,668
6.	Energia Hess, kJ/mol	-	-123,015			-166,637			-144,693		
7.	Entropia, J/molK	-	568,44			550,14			529,63		

Rezultatele prezentate în tabelul 9 denotă că cantitatea de THK cristalizat se diminuează odată cu creșterea temperaturii și atinge valoarea maximă la – 4°C prin aplicarea metodei III de stabilizare: $0,61 \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol/l}$ comparativ cu $0,37 \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol/l}$ la aplicarea metodei I în aceleași condiții. La temperatura de 278 K cantitatea precipitată după 32 ore constituie 15 % din valoarea cantității precipitate la 268 K iar la 273 K constituie respectiv 39 %.

Parametrul ΔG° reprezintă modificarea energiei libere în stare standard în timpul precipitării KHT iar valoarea negativă a sa confirmă faptul că procesul de precipitare decurge spontan, iar descreșterea valorii absolute a acesteia cu temperatura demonstrează că echilibrul procesului se atinge mai rapid la temperaturi mici. Valoarea medie a entalpiei determinată prin calcule este egală cu -144,7 kJ/mol, iar valoarea entropiei de 549,55 J/(mol·K). Caracterul exergonic al procesului de precipitare descrește cu creșterea temperaturii prin diminuarea entropiei sistemului. Valoarea negativă a variației entalpiei indică un proces exotermic și valoarea pozitivă a variației entropiei caracterizează creșterea dezordinii în sistem prin precipitarea tartratului acid de potasiu, cauzată de eliberarea moleculelor apei de hidratare ce înconjoară ionii de acid tartric.

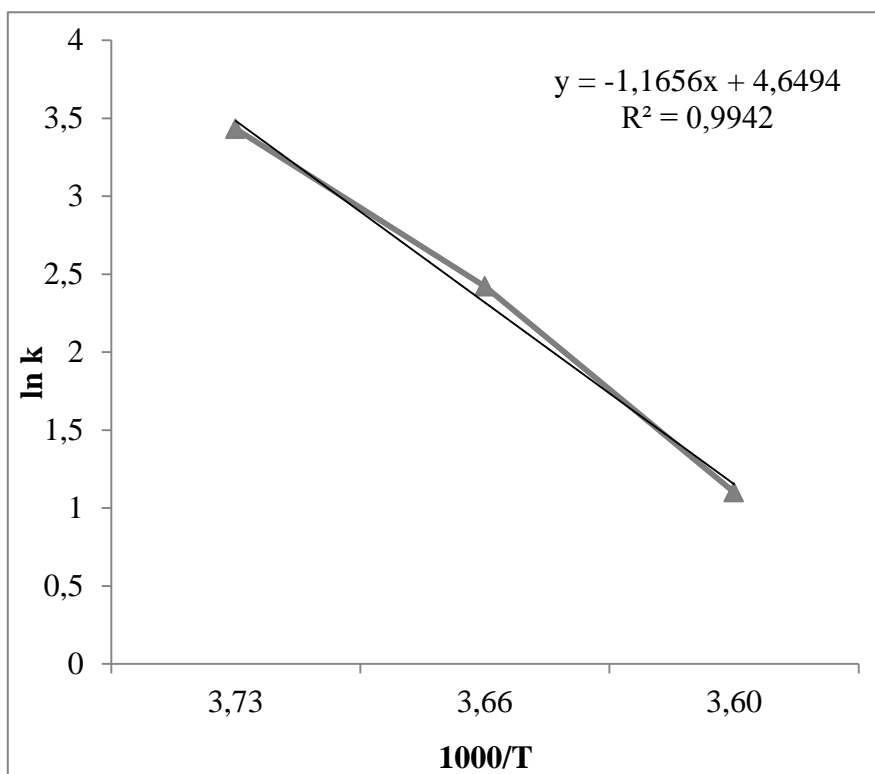


Fig. 12. Dependența logaritmului natural al constantei de echilibru (ln K) a procesului de cristalizare KHT de temperatură (1000/T)

Valoarea entalpiei determinată prin metoda grafică este egală cu 173,68 kJ/mol, iar valoarea entropiei de 490,73 J/(mol*K). Diferența dintre datele obținute prin metoda de calcul și metoda grafică constituie 11 %.

Determinînd că procesul de cristalizare a KHT este exotermic, creșterea temperaturii va deplasa echilibrul reacției în direcția opusă, astfel se explică reducerea parametrilor de stare și cei de echilibru al sistemului la creșterea temperaturii.

În baza rezultatelor experimentale obținute se elaborează următoarele recomandări tehnologice de tratare a vinurilor tinere: aplicarea agenților de cleire la rece sub formă de suspensie fierbinte suprasaturată în KHT, menținerea, decantarea și filtrarea izotermă (pentru excluderea solubilizării precipitatului cristalin format). Eficiența acestui procedeu este de 2,2-4 ori mai mare decît tratarea pe etape în aceleași condiții, reducerea în medie a compușilor determinanți ai tulburării coloidale cu 20÷50 %, iar consumul de agenți de cleire este 1,2-2 ori mai mic decît tratarea la temperaturi pozitive. Vinurile albe și roșii tratate prin acest procedeu se structurează mai rapid, prezintă o rezistență mare la casarea cuprică, stabilitate la frig și absența depunerilor pe durata păstrării.

Concluzii generale ale studiului practic

În baza rezultatelor experimentale se relevă următoarele aspecte practico-aplicative asupra vinurilor tinere albe și roșii:

1. Schemele tehnologice de producere a vinului 2 și 4 propuse au un efect favorabil asupra procesului de stabilizare: conținutul de proteine în vinul alb se reduce cu 50 % iar la cel roșu cu 42 % fracția substanței colorante instabile.

2. Factorul determinant al precipitării tartrice din vinuri, în intervalul de temperaturi -5÷5°C, este temperatura, cu pondere de 7÷16 % față de vîscozitatea dinamică a acestora în aceleași condiții.

3. Stabilizarea cristalină se obține prin tratarea cu frig a vinurilor, cu durata minimă de stabilizare la -5°C de 14÷79 ore în dependență de tipul vinului.

4. Metoda optimă ce determină concomitent stabilitatea cristalină (tartru acid de potasiu) și coloidală (albumine și fenoli) a vinurilor este compusă din: administrarea suspensiei fierbinte suprasaturată în KHT a substanțelor de cleire în vinul prerăcit la -5°C, menținerea pînă la stabilizare și filtrarea izotermă.

5. Evoluția în dinamică a parametrilor fizico-chimice ai vinurilor este variabilă de schema de producere și metoda de stabilizare aplicată. Reducerea în medie a intensității colorante este 15÷20 % și maximă de 50 % la vinul alb produs prin schema 1.

6. Pe durata schemelor de stabilizare se reduce valoarea pH-ului vinurilor albe 0,04÷0,12 unități.

7. În rezultatul stabilizării coloidale și cristaline, s-a diminuat conductivitatea electrică a vinurilor, în medie cu 5 % pentru vinul roșu produs prin schema 4 și cu 15÷18 % la celelalte vinuri.

8. Reducerea capacității antioxidante cu 0,1÷0,2 Trolox mg-ech/ml și cu 15 ÷30 % reducerea ponderea de inhibare a ABTS-ului vinurilor pe durata metodelor de stabilizare.

9. Evoluția în dinamică a temperaturii de saturație a vinurilor cu de 9,1 %, în primele 4 ore, urmată de 21,8 % și de 47,85 % în ultimele 6 ore de stabilizare ale metodei III.

10. În aceleași condiții tehnologice și termice pe durata metodei III, proba 1 de vin s-a stabilizat în 36 ore atingînd o temperatură de saturație 9,7 °C iar proba 2 s-a stabilizat la o temperatură de saturație de 10,48 °C în 26 ore. Probele de vin roșu 3 și 4 s-au stabilizat în 39 ore și respectiv 14 ore.

11. Conținutul anhidridei sulfuroase din probe s-a diminuat în proporție de 20÷38 %, fiind ajustat la parametri standarde după tratare.

12. O majorare semnificativă a conținutului în masă a acizilor titrabili s-a descris prin stabilizare constituind în medie 0,8 g/l și asemenea valoarea pH-ului cu 0,07 unități.

13. Studiile termodinamice confirmă faptul că procesul de cristalizare a KHT decurge spontan (valoarea negativă a modificării energiei libere Gibbs), iar valoarea negativă a variației entalpiei indică un proces exotermic.

14. Aplicarea suspensiei fierbinte suprasaturată în KHT a substanțelor de cleire determină reducerea cheltuielilor financiare și de manufactură prin reducerea etapei intermediare de cleire, în plus consumul substanțelor de cleire se reduce de 2 ori față de metoda clasică de stabilizare.

15. Vinurile obținute prin aplicarea suspensiei fierbinte suprasaturate în KHT a substanțelor de cleire sunt bine structurate, prezintă o culoare vie stabilă de o intensitate medie și caracteristici organoleptice specifice soiului și tipului de vin tînăr.

BIBLIOGRAFIE

1. Penciu S. *Piața vinurilor în UE*. Centrul Român pentru promovarea comerțului și investițiilor străine. Comunicat științific.
2. Costellucci F. 2012. *Geographie de la consommation – est elle en train de changer?* Notes sur la conjoncture vitivinicole mondiale OIV.
3. Prida I. 20011. *Aspecte tehnologice la fabricarea noului asortiment de vinuri din Moldova*. Conferința științifico-practică cu participare internațională. Vinul în mileniul III – probleme actuale în vinificație. Chișinău 24-26 noiembrie, p. 149-150.
4. Viniflor/INRA – UM2, 2012. *Enquêtes sur la consommation du vin en France*. IWSR (The International Wine and Spirit Record) au salon international du vin et des spiritueux.
5. Rusu E., 2006. *Oenologie moldavă. Realitatea și perspectivele*. Ed. AȘM, Chișinău, p. 267.
6. Legea viei și vinului nr. 57-XVI din 10 martie 2006.
7. Rusu E., 2011. *Vinificația primară*. Continental grup, Chișinău, p. 495.
8. Davaux F., 2009. *La thermo-detente un nouvel outil d'optimisation de la thermovinification*. Compte rendu de l'IFV.
9. EP 0217683 A1. *Procédé de vinification par macération carbonique et installation de vinification*. Vidal Jacques, date of patent 08.04.87.
10. FR 2545500 A1. *Procédé et installation pour la vinification sous pression de gaz carbonique*. Cl. Combacal, A. Rosa et J.M. Mignonac, date of patent 08.04.87.
11. FR 2731228 A1. *Procédé de vinification et sous unite de vinification susceptible d'être utilisée pour sa mise en œuvre de ce procédé*. D. Goumy, M. Couasnon et O. Seze, date of patent 06.09.96.
12. Leonte M., 2000. *Vinul – aliment tonic, medicament*. Ediția II, Galați: Ed. Pax Aura Mundi, p. 208.
13. Găină B., 2011. *Critica paradoxul francez*. Conferința științifico-practică cu participare internațională. Vinul în mileniul III – probleme actuale în vinificație. Chișinău 24-26 noiembrie, p. 27-29.
14. P. Teissegli, E. Frankel, E. Waterhouse and others, 1996. *Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines*. J. Sci. Food Agr., nr.70, p.55-61.
15. Sturza R., Zugravii E., 20011. *Estimarea puterii antiradicalice cu utilizarea radicalului OPPH și determinarea potențialului reducător*. Conferința științifico-practică cu participare internațională. Vinul în mileniul III – probleme actuale în vinificație. Chișinău 24-26 noiembrie, p. 175-179.
16. Gronbaek M, Deis A., Sorensen T., Becker V., Schnohr P., 1995. *Mortality related to moderate consumption of wine, beer or spirits*. British Med. J., p. 1165-1169.
17. Pomohaci N., Nămoșanu I., Nămoșanu Ad., 2000. *Producerea și îngrijirea vinurilor*. Ed. Ceres, București, p. 207.
18. Țirdea C., Sîrbu Gh., Țirdea A., 2000. *Tratat de vinificație*. Ed. Ion Ionescu de la Brad, Iași, p. 728 (229-237, 302-335, 484-506, 537-587).

19. Таран Н., Зинченко В., 2006. *Современные технологии стабилизации вин*. Монография, Кишинэу: НАМ, с. 240.
20. Валуйко Г., 2001. *Технология виноградных вин*. Симферополь: Таврида, с. 624.
21. Ribereau-Gayon P., Yves Glories, Maujean A., Dubourdiou D., 2004. *Traite d'œnologie. Partie II, Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. 5^e edition, Edition La Vigne, Paris, p.565 (20-64; 363-381).
22. Flanzly Cl., 1998. *Oenologie fondements scientifiques et technologiques*. Edition TEC&DOC Lavoisier, Paris, p. 1311.
23. Vallee D., Bagard A., Blay C., Bourde L., 1990. *Appréciation de la stabilité tartrique des vins par la température de saturation – influence du facteur temps sur la stabilité*. Rév. Fr. Œ. Nr. 126, p.51-61.
24. Petit B., Ritz M. et Federighi M., 2002. *Nouveaux traitements physiques de conservation des aliments: revue bibliographique I partie*. Rev. Med. Vet. Nr. 153, (8-9), p.547-556.
25. Vinsonneau V., Davaux F. et Desseigne J., 2012. *Nouvelles techniques de stabilisations microbiologiques des produits en œnologie (IFV)*. Ind. Alim. Agr. Nr. 22, p.20-21.
26. FR 2887750 A1. *Utilisation d'extrait de biomasse fongique comme auxiliaire technologique pour le traitement de liquides alimentaires*. P. Teissedre, A. Bornet, J-M. Bruyere et S. Gautier, date of patent 05.01.07.
27. Blateyron L., 2006. *Evolution de l'effet de l'adjonction de mannoprotéines sur la stabilité tartrique des vins et la validité du test de stabilité tartrique*. Rapport d'experimentation CPE/RLR, p. 1-8.
28. Prida I., Ialovaia An. și alții, 2011. *Optimizarea proceselor de tratare a vinurilor cu frig*. Conferința științifico-practică cu participare internațională. Vinul în mileniul III – probleme actuale în vinificație. Chișinău 24-26 noiembrie, p. 143-14729.
29. Prida I., Ialovaia An. și alții, 2012. *Procedee de stabilizare optimă a vinurilor*. Rev. Pomicultura, Viticultura și Vinificația, № 3-6, 2012 – partea I și II (început nr.3 p.18-19).
30. Prida A., Prida I., 2000. *Procedeu de stabilizare a vinurilor și produselor vinicole contra precipitării tartrului*. B.I. 2000 0075, Nr. național 1673 din 31.05.2001.
31. Prida I., Prida A., Ialovaia An., 2009. *Procedeu de stabilizare a vinurilor materie primă contra tulburărilor cristaline*. B.I. 2009 0136, Nr. național 4047 din 30.06.2010.
32. Prida I., Prida A., Ialovaia An., 2010. *Procedeu de tratare a vinurilor materie primă cu frig*. B.I. 2010 0001, Nr. național 4057 din 31.07.2010.
33. Дьяур Г., 1988. *Разработка оптимальных режимов комплексной стабилизации вин и соков холодом*. Автореферат УДК 663.256.15.003.13:547.458, Ялта, с. 25.
34. FR 2766840 A1. *Dispositif et procédé de stabilisation tartrique des vins*. L. J. Favarel, date of patent 05.02.99.
35. EP 0584048 A1. *Continuous apparatus for the cold stabilisation of tartar in musts, wines and the like*. Cl. Giancoria and C. Luana, date of patent 23.02.94.
36. Soares P., Geraldés V., Fernandes Cr., 2009. *Wine tartaric stabilization by Electrodialysis: prediction of required deionization degree*. Am. J. Enol. Vitic. Nr. 60 (2), p. 183-188.

37. Wyss C. et Cuénat Ph., 2005. *Stabilisation tartrique des vins par traitement aux zéolithes*. Rev. Suis. Vitic. Arboric. Hortic., Vol. 37 (6), p. 341-347.
38. WO 2008 128973 A2. *Mannoprotein liquid formulations*. P. Lankhorst, L. Bijl and Ib. Ozkan, date of patent 30.10.08.
39. WO 2009 093123 A1. *Method for producing a product for the tartaric stabilization of wine. Stabilization product and stabilization process using said product*. A. Vasan, date of patent 30.07.09.
40. Датишвили Е., Павленко Н., Маликова В. *Влияние технологических обработок вин на стойкость их к коллоидным помутнениям*. Изд. Крым, 56, 1971.
41. Cotea V.D., Zănoagă C., Cotea V.V. *Tratat de oenochimie*. Vol. II, București: ed. Academiei române, 750, 2009.
42. Sturza R., Deseatnicov O. *Procese fizico-chimice și coloidale în sisteme alimentare*. Monografie, Chișinău: ed.UTM, 279, 2012.
43. Salazar F., Zamara F., Canals J., Lopez F. *Protein stabilization in sparkling base wine using zirconia and bentonite: Influence on the foam parameters and protein fractions*. Jour. Int. Sci. Vigne Vin, 51-58, 2010.
44. P. Bacchin, 2011. *Les colloïdes et le vin*. Communication en vue d'obtention la diplôme national œnologie Toulouse, Université Paul Sabatier.
45. Delgado A., González-Caballero F., Hunter R., Koopal L. and Lyklema J. *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena* (IUPAC technical report). Pure Appl. Chem., vol. 77, nr. 10, 1753–1805, 2005.
46. S. Bhattacharjee, M. Elimelech and M. Borkovec, 1998. *DLVO interaction between colloidal particles: Beyond Derjaguins approximation*. Croatica Chim. Act., vol. 71, p. 883-903.
47. Code international des pratiques œnologiques. Partie II, Pratiques et traitements œnologiques. Riche Code OIV – Edition 01/2012, II.3.4 p. 1-20.
48. Organisation internationale de la vigne et du vin, Code International des pratiques Œnologiques. Edition 2012, p.298.
49. Atkins P., Paula J. *Chimia fizică*. București: ed. Agir, 1175, 2003.
50. Atkins Peter. *The Elements of Physical Chemistry with Applications in Biology*, 3rd edition. New York: W. H. Freeman and Company, 2000. 576 p.