

CZU 663.252

ASPECTE PRIVIND INFLUENȚA UNOR PROCEDEE DE REFRIGERARE ASUPRA SOLUBILITĂȚII COMPUȘILOR TARTRICI DIN VINURI

¹G. ODĂGERIU, ²V. COTEA, ³L. MINCIUNĂ,
²CINTIA COLIBABA, ²C. BUBURUZANU

¹Centrul de Cercetări pentru Oenologie-Filiala Iași a Academiei Române

²Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Iași

³S.C. Cotnari S.A.

Abstract. This study presents data concerning the variation of tartaric compounds solubility (KHT, CaT) during formation, maturation and refrigeration of “Grasa de Cotnari” wine. Refrigeration was done by traditional, classic and continuous flow methods. The compounds solubility is analyzed with the help of the following parameters: concentrations (P_C , P_{CT}) and solubility (K_{ST} , K_S) of products at -4 0C, KHT and CaT excess at -4 0C, theoretical saturation temperatures (T_{TS}) of KHT and CaT. Solubility values were calculated according to the alcoholic degree, total acidity, pH, tartaric acid and potassium and calcium cations.

During this study, it was noted that tartaric compounds were insoluble, as a result of diminishing values of concentrations and solubility products of KHT and CaT, depending on the decrease of the main compounds that influence the solubility of tartaric acid - potassium and calcium. This aspect is accentuated by the decreasing values of KHT and CaT excess at -4 0C and by the theoretical saturation temperatures (T_{TS}) of KHT and CaT.

This study offers experimental data necessary to explain physical-chemical phenomena that influence the solubility of tartaric compounds (KHT and CaT) during wine development.

Key words: Concentrations and solubility products, Refrigeration, Saturation temperatures, Tartaric compounds, Tartrates excess.

INTRODUCERE

Refrigerarea este operația tehnologică de racire a vinului până în apropierea punctului sau de congelare. Utilizată de mult timp în practica viticolă, refrigerarea se aplică, în principal, cu scopul de a elimina din vin excesul de compuși tartrici, care, dacă ar rămâne, ar precipita ulterior, după îmbuteliere.

Insolubilizarea tartratului acid de potasiu și a tartratului neutru de calciu sub influența refrigerării, se

produce ca urmare a modificării echilibrului de solubilitate și a mării gradului de suprasaturare a acestor saruri în vinul refrigerat. La coborârea temperaturii, echilibrul de solubilitate se modifica, în sensul micșorării solubilității compușilor tartrici, creând astfel premisa precipitării lor.

În timpul fermentației alcoolice și apoi în timpul primelor luni de pastrare a vinului nou se produc o serie de precipitari, printre care, de prima importanța, sunt cele ale compușilor tartrici, care conduc, încet, spre o mai mare stabilitate a vinului însuși. Fenomenul este destul de lent și se prelungește, accentuându-se în lunile de iarnă, prin temperaturile joase din acest anotimp, continua parțial în timpul maturării vinurilor și este finalizat înainte de îmbuteliere prin unul dintre procedeele de refrigerare folosite în practica oenologică (D. Cotea, J. Sauciuc, 1988).

În acest sens, în studiul de față s-a urmarit evoluția tartratului acid de potasiu și tartratului neutru de calciu în timpul formării, maturării și refrigerării, prin unul din procedeele, tradițional, clasic, de contact și în flux continuu, a unui vin din soiul Grasa de Cotnari.

MATERIAL ȘI METODĂ

Cercetarile au fost efectuate pe un vin obținut din soiul Grasa, recolta anului 2005. Acesta a fost realizat în condiții industriale, prin tehnologia de obținere a vinurilor albe cu denumire de origine controlată. Experimentările privind influența unor procedee de refrigerare asupra stabilității tartrice a unui vin alb s-au efectuat în perioada 1 noiembrie 2005-15 septembrie 2007, în cadrul S.C. Cotnari S.A. Probele au fost constituite astfel: proba cu nr. crt. 1 a fost proba martor, prelevată la data de 1 noiembrie 2005, după ce vinul fusese sistat din fermentația alcoolică la data de 15 octombrie, prin racire la $12\pm 1^\circ\text{C}$ și tratamente cu dioxid de sulf, bentonita și gelatina; proba cu nr. crt. 2, identică cu proba anterioară cu deosebirea că a fost prelevată după 40 de zile de menținere a vinului la temperatura de $10\pm 1^\circ\text{C}$; proba cu nr. crt. 3, identică cu proba anterioară, cu deosebirea că a fost prelevată după 50 de zile (90 în total) de menținere a vinului în condiții naturale la temperatura de $5\pm 1^\circ\text{C}$; proba cu nr. crt. 4, identică cu proba anterioară, cu deosebirea că a fost centrifugată și pastrată în condiții de maturare în hrube la temperatura de $10\pm 1^\circ\text{C}$, 550 de zile (640 în total) și prelevată la data de 15 septembrie 2007; proba cu nr. crt. 5, identică cu proba anterioară, cu deosebirea că a fost supusă procedurii de refrigerare clasic prin menținerea în camera frigorifică timp de 14 zile, în perioada 15÷29 septembrie 2007, la temperatura de -4°C ; proba cu nr. crt. 6, identică cu proba cu nr. crt. 4, cu deosebirea că a fost supusă procedurii de refrigerare prin contact în condiții de laborator timp de cinci ore, la temperatura de -4°C , la data de 25 septembrie 2007; proba cu nr. crt. 7, identică cu proba cu nr. crt. 4, cu deosebirea că a fost supusă procedurii de refrigerare în flux continuu în condiții industriale timp de două ore, la temperatura de -4°C , la data de 20 septembrie 2007.

Pentru a se observa influența tratamentelor de limpezire asupra solubilității tartratului acid de potasiu (KHT) și a tartratului neutru de calciu (CaT) au fost analizate în laborator vinurile supuse stabilizării tartrice prin toate procedeele de refrigerare menționate mai sus. Analizele fizico-chimice s-au efectuat în cadrul Laboratorului de Oenologie al Facultății de Horticultură din Iași, în perioada 1 noiembrie 2005 ÷ 15 decembrie 2007.

Analizele privind principalele caracteristici de compoziție (alcool, aciditate totală, pH, acid tartric, potasiu, calciul, compuși fenolici totali, zaharuri reducătoare și extract nereducător) s-au făcut potrivit literaturii de specialitate (G. Würdig, R. Woller, 1989; C. Țârdea, 2007) și standardelor în vigoare (** 1997; ** 2005).

Valorile produșilor de concentrații (P_C , P_{CT}) și de solubilitate (K_S , K_{ST}), excesul de KHT și CaT la -4°C și temperaturile teoretice de saturare (T_{TS}) atât pentru tartratul acid de potasiu cât și pentru tartratul neutru de calciu la probele de vin analizate, au fost evaluate în conformitate cu datele din literatura de specialitate (W. Postel, 1983; L. Useglio-Tomasset, 1985; B. Ratsimba, M. Gaillard, 1988; D. Cotea, J. Sauciuc, 1988; G. Odăgeriu et al., 2007; G. Odăgeriu et al., 2008) pe baza unui program de calcul propus de G. Odăgeriu (2006; 2008).

Alături de valorile absolute obținute sunt prezentate și abaterile relative (dr), în %, cu care s-au modificat concentrațiile față de valoarea inițială.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Principalele caracteristici de compoziție ale vinurilor analizate sunt prezentate în tabelul 1.

Astfel, concentrația alcoolică a avut, inițial, valoarea de 11,75 % vol. După 640 de zile, taria alcoolică s-a diminuat ușor până la valoarea de 11,70% vol. Aciditatea totală (în g/L $C_4H_6O_6$) a avut valoarea 8,80 la martor (proba nr. crt. 1). Pentru probele cu nr. crt. 2, 3, 4, 5, 6 și 7, supuse ulterior refrigerării prin procedeele menționate mai sus, aciditatea s-a diminuat, ajungând la 7,99 (-1,1 %), 7,82 (-3,2 %), 7,8 (-4,1 %), 7,7 (-4,5 %), 7,65 (-5,3 %) și 7,58 g/L $C_4H_6O_6$.

pH-ul a avut valoarea 3,58 la proba martor. La probele cu nr. crt. 2, 3, 4, 5, 6 și 7, pH-ul a scăzut puțin, ajungând la valori cuprinse între 3,57 (-1.11 %) la proba cu nr. crt. 2 și 3,53 (-1,10 %) la proba cu nr. crt. 7.

Acidul tartric total (H_2T), a avut valoarea de 2,48 g/L la proba martor, nerefrigerată. La probele refrigerate, acidul tartric a scăzut cu 0,18 g/L (-7,4 %) la proba cu nr. crt. 2, cu 0,52 g/L (-21,4 %) la proba cu nr. crt. 3, cu 0,66 g/L (-27,2 %) la proba cu nr. crt. 4, cu 0,72 g/L (-29,6 %) la proba cu nr. crt. 5, cu 0,86 g/L (-35,4 %) la proba cu nr. crt. 6 și cu 1,00 g/L (-41,2 %) la proba cu nr. crt. 7.

Potasiul a avut valoarea de 1160 mg/L la proba martor nerefrigerată. La vinurile refrigerate, notate cu nr. crt. 2, 3, 4, 5, 6 și 7, potasiul a scăzut cu 44 mg/L (-3,8 %), 130 mg/L (-11,2 %), 162 mg/L (-14,0 %), 175 mg/L (-15,1 %), 210 mg/L (-18,1 %), respectiv 245 mg/L (-21,1 %). Aceste scaderi se explică prin participarea potasiului la formarea tartratului acid de potasiu (KHT) în timpul maturării și refrigerării vinurilor și precipitarea ulterioară a acestuia.

Tabelul 1

Evoluția principalelor caracteristici de compoziție ale vinurilor supuse procedeelelor de refrigerare

Nr. crt.	Procedeele de refrigerare	Timpul de refrig., zile	Alcool, % vol.	Aciditate totală		pH		Acid tartric total	
				g/L $C_4H_6O_6$	δ_r , %		δ_r , %	g/L	δ_r , %
1	Martor	0	11,75	8,08	0,0	3,58	0,0	2,43	0,0
2	Tradițional	40	11,75	7,99	-1,1	3,57	-0,3	2,25	-7,4
3	Tradițional	50	11,75	7,82	-3,2	3,56	-0,6	1,91	-21,4
4	Maturare	550	11,70	7,75	-4,1	3,55	-0,8	1,77	-27,2
5	Clasic	14	11,70	7,72	-4,5	3,54	-1,1	1,71	-29,6
6	Contact	5 ore	11,70	7,65	-5,3	3,54	-1,1	1,57	-35,4
7	Flux continuu	2 ore	11,70	7,58	-6,2	3,53	-1,1	1,43	-41,2

Tabelul 1 (continuare)

Evoluția principalelor caracteristici de compoziție ale vinurilor supuse procedeelelor de refrigerare

Nr. crt.	Procedeele de refrigerare	Timpul de refrig. (zile)	Potasiu		Calciu		Compuși fenolici totali		Extract nereduc. g/L
			mg/L	δ_r (%)	mg/L	δ_r (%)	g/L	δ_r (%)	
1	Martor	0	1160	0.0	88	0.0	0.98	0.0	29.2
2	Tradițional	40	1116	-3.8	87	-1.1	0.96	-2.0	29.0
3	Tradițional	50	1030	-11.2	85	-3.4	0.94	-4.1	28.5
4	Maturare	550	998	-14.0	84	-4.6	0.91	-7.1	28.3
5	Clasic	14	985	-15.1	83	-5.7	0.87	-11.2	28.2
6	Contact	5 ore	950	-18.1	82	-6.8	0.86	-12.2	28.0
7	Flux continuu	2 ore	915	-21.1	81	-7.9	0.85	-13.3	27.8

O diminuare cu 1, 3, 4, 5, 6 și 7 mg/L s-a observat și la conținutul de calciu al vinurilor supuse refrigerării (notate cu nr. crt. 2, 3, 4, 5, 6 și 7), comparativ cu cel martor, nerefrigerat.

Conținutul în compuși fenolici totali (acizi fenolici, substanțe tanante) al vinului martor nerefrigerat

a avut valoarea de 0.98 g/L. În timpul maturării și refrigerării la probele notate cu nr. crt. 2, 3, 4, 5, 6 și 7, conținutul de compuși fenolici totali a scăzut cu 0.02 g/L (-2.0 %), 0.04 g/L (-4.1 %), 0.07 g/L (-7.1 %), 0.11 g/L (-11.2 %), 0.12 g/L (-12.2 %), respectiv 0.13 g/L (-13.3 %).

Conținutul în zaharuri reducătoare a avut valoarea 61.0 g/l, fiind caracteristic pentru un vin alb dulce, provenit din struguri culeși la supramaturarea boabelor.

În corelare cu valoarea concentrației alcoolice, extractul nereducător, cu valori mai mari de 23.0 g/L, cuprinse între 27.83 și 29.21 g/L, s-a încadrat în limite normale pentru un vin alb cu denumire de origine controlată, cules la supramaturarea boabelor (DOC-CIB).

Produsele de concentrații (P_C , P_{CT}) și de solubilitate (K_{ST} , K_S), la -4 0C, ale tartratului acid de potasiu (KHT) și excesul de KHT la -4 0C ale vinurilor analizate sunt redată în tabelul 2.

Astfel, produsul de concentrații (P_C) al ionilor de potasiu (K^+) și bitartrat (HT^-) a avut valoarea de $310.3 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ la vinul martor nerefrigerat (proba cu nr. crt.1). Acesta a scăzut la valoarea de $275.8 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-11.1 %), după ce a fost supus refrigerării la $10 \pm 1^\circ\text{C}$ prin procedeul tradițional, timp de 40 de zile. La proba de vin cu nr. crt. 3, care a fost menținută timp de 50 de zile la temperatura de $5 \pm 1^\circ\text{C}$, valoarea produsului de concentrații s-a diminuat la $215.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-30.5 %), iar după 550 (proba cu nr. crt. 4) de zile, cât vinul a fost maturat la $10 \pm 1^\circ\text{C}$, P_C , a ajuns la $193.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-37.8 %). La proba cu nr.crt. 5 la care vinul a fost menținut timp de 14 zile în camera frigorifică la -4°C, P_C a scăzut la $183.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-40.9 %). Comparativ cu proba cu nr. crt. 5, care a fost refrigerată prin procedeul clasic, la probele de vin supuse refrigerării prin procedeul de contact (proba cu nr. crt. 6) și procedeul în flux continuu (proba cu nr. crt. 7), valoarea produsului de concentrații (P_C) a avut scaderi mai mari la $162.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-47.6 %), respectiv $142.1 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-54.2 %).

Produsul de concentrații termodinamic (P_{CT}) al tartratului acid de potasiu, calculat în funcție de coeficientul de activitate (g_1) al ionilor de potasiu și bitartrat, la probele de vin analizate, a avut valori mai mici decât ale produsului de concentrații, scăzând de la $200.6 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (proba martor) la $120.4 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ la proba cu număr crt. 5, $106.9 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (proba cu nr. crt. 6) și la $93.8 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ la proba cu nr. crt. 7.

Tabelul 2

Valorile produselor de concentrații (P_C , P_{CT}) și de solubilitate (K_S , K_{ST}) ale excesului de KHT la -4 0C la probele de vin analizate

Nr. crt.	Procedeul de refrigerare	Timpul de refrig. (zile)	Potasiu $\times 10^3$ [K ⁺] mol/L	Ion bitartrat $\times 10^3$ [HT ⁻] mol/L	$P_C \times 10^6$		$P_{CT} \times 10^6$ mol ² /L ²	$K_{ST} \times 10^6$ la -4 °C mol ² /L ²	$K_S \times 10^6$ la -4 °C mol ² /L ²	Exces KHT la -4 °C	
					mol ² /L ²	δ_r (%)				mg/L	δ_r (%)
1	Martor	0	29.67	64.60	310.3	0.0	200.6	15.46	23.91	2606.5	0.0
2	Tradițional	40	28.54	64.45	275.8	-11.1	178.9	15.46	23.83	2383.0	-8.6
3	Tradițional	50	26.34	64.30	215.5	-30.5	140.8	15.46	23.66	1960.0	-24.8
4	Maturare	550	25.52	64.13	193.0	-37.8	126.4	15.55	23.73	1785.1	-31.5
5	Clasic	14	25.19	63.93	183.5	-40.9	120.4	15.55	23.70	1710.7	-34.4
6	Contact	5 ore	24.30	63.94	162.5	-47.6	106.9	15.55	23.63	1537.2	-41.0
7	Flux continuu	2 ore	23.40	63.73	142.1	-54.2	93.8	15.55	23.56	1362.5	-47.7

Produsul de solubilitate la forța ionică a vinului (K_S), calculat în funcție de produsul de solubilitate termodinamic (K_{ST}) al tartratului acid de potasiu, a fost calculat la -4 0C (temperatura de refrigerare a vinurilor, în general). Astfel, produsul de solubilitate (K_S), calculat la -4 0C, a avut valori mai mici decât P_C , acestea scăzând de la 23.91 la $23.56 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$.

Referitor la excesul de tartrat acid de potasiu, se menționează ca acesta a fost calculat pentru temperatura de -4 0C. În corelație cu produsul de solubilitate (K_S) al vinurilor analizate, la temperatura de -4 0C, a avut valori, care au evoluat în sens descrescător, în funcție de procedeul de refrigerare aplicat. Astfel, excesul de KHT a avut valoarea de 2606.5 mg/L la vinul martor nerefrigerat (proba cu nr. crt. 1). Acesta a scăzut la valoarea de 2383.0 mg/L (-8.6 %), după ce a fost supus refrigerării la

10±1°C prin procedeul tradițional, timp de 40 de zile. La proba de vin cu nr. crt. 3, care a fost menținută timp de 50 de zile la temperatura de 5±1°C, valoarea excesului de KHT s-a diminuat la 1960.0 mg/L (-24.8 %), iar după 550 (proba cu nr. crt. 4) de zile, cât vinul a fost maturat la 10±1°C, excesul de KHT a ajuns la 1785.1 mg/L (-31.5 %). La proba cu nr. crt. 5, la care vinul a fost menținut timp de 14 zile în camera frigorifică la -4 °C, excesul de KHT a scăzut la 1710.7 mg/L (-34.4 %). Comparativ cu proba cu nr. crt. 5, care a fost refrigerată prin procedeul clasic, la probele de vin supuse refrigerării prin procedeul de contact (proba cu nr. crt. 6) și procedeul în flux continuu (proba cu nr. crt.7), valoarea excesului de KHT a avut scaderi mai mari la 1537.2 mg/L (-41.0 %), respectiv 1362.5 (-47.7 %).

Produsele de concentrații (P_C , P_{CT}) și de solubilitate (K_{ST} , K_S), la -4 °C, ale tartratului neutru de calciu (CaT) și excesul de CaT la -4 °C și temperatura teoretică de saturare a CaT a vinurilor analizate sunt redată în tab. 3.

Astfel, pentru vinul martor nerefrigerat (proba nr. crt. 1), produsul de concentrații (P_C) al ionilor de calciu Ca^{2+} și tartrat (T^{2-}) a avut valoarea de $439.8 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$. Acesta a scăzut la valoarea de $390.5 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-11.2 %), după ce a fost supus refrigerării la 10±1°C prin procedeul tradițional, timp de 40 de zile. La proba de vin cu nr. crt. 3, care a fost menținută timp de 50 de zile la temperatura de 5±1°C, valoarea produsului de concentrații s-a diminuat la $312.5 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-28.9 %), iar după 550 (proba cu nr. crt. 4) de zile, cât vinul a fost maturat la 10±1°C, P_C a ajuns la $278.3 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-36.7 %). La proba cu nr. crt. 5, la care vinul a fost menținut timp de 14 zile în camera frigorifică, la -4 °C, P_C a scăzut la $258.3 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-41.3 %).

Comparativ cu proba cu nr. crt. 5, care a fost refrigerată prin procedeul clasic, la probele de vin supuse refrigerării prin procedeul de contact (proba cu nr. crt. 6) și procedeul în flux continuu (proba cu nr. crt. 7), valoarea produsului de concentrații (P_C) a avut scaderi mai mari la $233.3 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-46.9 %), respectiv $203.5 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (-53.7 %).

Produsul de concentrații termodinamic (P_{CT}) al tartratului neutru de calciu, calculat în funcție de coeficientul de activitate (g_2) al ionilor de calciu și tartrat, la probele de vin refrigerate, a avut valori mai mici decât ale produsului de concentrații, scăzând de la $76.8 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (proba martor) la $47.8 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (proba cu nr. crt.5), $43.7 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (proba cu nr. crt. 6) și la $38.6 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ la proba cu nr. crt. 7.

Tabelul 3

Valorile produselor de concentrații (P_C , P_{CT}) și de solubilitate (K_S , K_{ST}) ale excesului de CaT la -4 °C la probele de vin analizate

Nr. crt.	Procedeul de refrigerare	Timpul de refriger. (zile)	Calciu $\times 10^3$ $[Ca^{2+}]$ mol/L	Ion tartrat $\times 10^3$ $[T^{2-}]$ mol/L	P_C $\times 10^8$		P_{CT} $\times 10^8$	K_{ST} $\times 10^8$ la -4 °C	K_S $\times 10^8$ la -4 °C	Exces CaT la -4 °C	
					mol^2/L^2	δ_r (%)				mol^2/L^2	mol^2/L^2
1	Martor	0	2.20	2.00	439.8	0.0	76.8	5.69	32.58	378.2	0.0
2	Tradițional	40	2.17	1.80	390.5	-11.2	69.1	5.69	32.14	369.8	-2.2
3	Tradițional	50	2.12	1.47	312.5	-28.9	56.9	5.69	31.26	352.3	-6.9
4	Maturare	550	2.10	1.33	278.3	-36.7	51.2	5.74	31.15	342.2	-9.5
5	Clasic	14	2.07	1.25	258.3	-41.3	47.8	5.74	30.99	334.3	-11.6
6	Contact	5 ore	2.05	1.14	233.3	-46.9	43.7	5.74	30.62	324.5	-14.2
7	Flux continuu	2 ore	2.02	1.01	203.5	-53.7	38.6	5.74	30.25	311.9	-17.5

Produsul de solubilitate la forța ionică a vinului (K_S), calculat în funcție de produsul de solubilitate termodinamic (K_{ST}) al tartratului neutru de calciu, a fost calculat la -4 °C (temperatura de refrigerare a vinurilor, în general). Astfel, produsul de solubilitate (K_S), calculat la -4 °C, a avut valori mult mai mici decât P_C , acestea scăzând de la 32.58 la $30.25 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ la vinurile analizate (probele cu nr. crt. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).

Referitor la excesul de tartrat neutru de calciu, se menționează că acesta a fost calculat pentru temperatura de -4 °C. În corelație cu produsul de solubilitate (K_S) al vinurilor analizate, la temperatura

de -4 °C, excesul de CaT a avut valori care au evoluat în sens descrescător de procedeele de refrigerare aplicat. Astfel, excesul de CaT a avut valoarea de 378.2 mg/L la vinul martor nerefrigerat (proba cu nr. crt. 1). Acesta a scăzut la valoarea de 369.8 mg/L (-2.2 %), după ce a fost supus refrigerării la 10±1 °C prin procedeul tradițional, timp de 40 de zile. La proba de vin cu nr. crt. 3, care a fost menținută timp de 50 de zile la temperatura de 5±1 °C, valoarea excesului de CaT s-a diminuat la 352.3 mg/L (-6.9 %), iar după 550 (proba cu nr. crt. 4) de zile, cât vinul a fost maturat la 10±1 °C, excesul de CaT a ajuns la 342.2 mg/L (-9.5 %). La proba cu nr. crt. 5, la care vinul a fost menținut timp de 14 zile în camera frigorifică la -4 °C, excesul de CaT a scăzut la 334.3 mg/L (-11.6 %). Comparativ cu proba cu nr. crt. 5 care a fost refrigerată prin procedeul clasic, la probele de vin supuse refrigerării prin procedeul de contact (proba cu nr. crt. 6) și procedeul în flux continuu (proba cu nr. crt. 7), valoarea excesului de CaT a avut scăderi ușor mai mari la 324.5 mg/L (-14.2 %), respectiv 311.9 (-17.5 %).

Valorile temperaturilor teoretice de saturare ale tartratului acid de potasiu și tartratului neutru de calciu la probele de vin analizate sunt redată în tab. 4.

Tabelul 4

Valorile temperaturilor teoretice de saturare ale probelor de vin analizate

Nr. crt.	Procedeul de refrigerare	Timpul de refrig. (zile)	Tartratul acid de potasiu (KHT)		Tartratul neutru de calciu (CaT)	
			T _{TS} calculată		T _{TS} calculată	
			(°C)	δ _r (%)	(°C)	δ _r (%)
1	Martor	0	29.29	0.0	47.72	0.0
2	Tradițional	40	27.22	-7.1	44.63	-6.5
3	Tradițional	50	23.21	-20.8	39.26	-17.7
4	Maturare	550	21.48	-26.7	36.40	-23.7
5	Clasic	14	20.74	-29.2	34.69	-27.3
6	Contact	5 ore	19.03	-35.0	32.55	-31.8
7	Flux continuu	2 ore	17.24	-41.1	29.72	-37.7

Temperatura teoretică de saturare (T_{TS}) a tartratului acid de potasiu a avut valoarea de 29.29 °C la vinul martor nerefrigerat (nr. crt. 1). Aceasta a scăzut la valoarea de 27.22 °C (-7.1 %) la proba cu nr. crt. 2, 23.21 °C (-20.8 %) la proba cu nr. crt. 3, 21.48 °C (-26.7 %) la proba cu nr. crt. 4, 20.74 °C (-29.2 %) la proba cu nr. crt. 5, 19.03 °C (-35.0 %) la proba cu nr. crt. 6, respectiv 17.24 (-41.1 %) la proba cu nr. crt. 7.

Pentru tartratul neutru de calciu temperatura teoretică de saturare (T_{TS}) a avut valoarea de 47.72 °C la vinul martor nerefrigerat (nr. crt. 1). Aceasta a scăzut la valoarea de 44.63 °C (-6.5 %) la proba cu nr. crt. 2, 39.26 °C (-17.7 %) la proba cu nr. crt. 3, 36.40 °C (-23.7 %) la proba cu nr. crt. 4, 34.69 °C (-27.3 %) la proba cu nr. crt. 5, 32.55 °C (-31.8 %) la proba cu nr. crt. 6, respectiv 29.72 (-37.7 %) la proba cu nr. crt. 7.

Din aceste date se observă că valorile temperaturilor de saturare (T_{TS}) ale tartratului neutru de calciu sunt mai mari decât cele ale tartratului acid de potasiu, ceea ce poate explica de ce precipitățile datorate acestuia, pot apărea în vinuri, chiar și la temperaturi mai mari de 10 °C.

CONCLUZII

Influența unor tratamente de limpezire și stabilizare asupra solubilității compușilor tartrici din vinuri este evidențiată atât prin modificarea concentrației principalilor componenți (alcool, aciditate totală, acid tartric, pH, potasiu, calciu, compuși fenolici), implicați în precipitățile tartrice, cât și pe baza produșilor de concentrație și solubilitate și a excesului de tartrat acid de potasiu și tartrat neutru de calciu, calculate pentru vinurile luate în studiu.

Referitor la influența procedeele de refrigerare asupra solubilității compușilor tartrici din vinul supus experimentărilor rezultă ca fiecare dintre acestea, în ordinea fluxului tehnologic, contribuie mai mult sau mai puțin la realizarea stabilității tartrice, impusă de cerințele de comercializare pe piața de

desfacere. Dintre procedeele folosite (clasic, de contact, flux continuu) înainte de îmbuteliere, în cazul vinului studiat, cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul refrigerării în flux continuu, când conținuturile de acid tartric, potasiu și calciu s-au diminuat în procentul cel mai mare. Valorile acestora au influențat obținerea celor mai mici temperaturii de saturare teoretice, în comparație cu celelalte procedee (clasic, în flux continuu).

În timpul operațiilor de detartrare, pH-ul vinurilor se modifica în plus sau în minus cu câteva sutimi dintr-o unitate de pH. Sensul de modificare a valorii pH-ului este dependent de pH-ul vinului: este pozitiv la vinurile cu pH mai mare de 3.6 și negativ (ca în prezentul studiu) la cele cu pH mai mic.

Valorile mari ale temperaturilor de saturare (T_{TS}) ale tartratului neutru de calciu, pot explica de ce precipitări datorate acestuia, pot apărea în vinuri, chiar și la temperaturi mai mari de 10 °C, comparativ cu starea de nesaturare a vinurilor în tartrat acid de potasiu la aceleași temperaturi.

Sudiul efectuat oferă date experimentale necesare explicării fenomenelor fizico-chimice care influențează solubilitatea compușilor tartrici (KHT și CaT) în timpul evoluției vinurilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Cotea, D. V., Sauciuc J. *Tratat de Oenologie*, vol. 2. Editura Ceres, București, 1988.
2. Odăgeriu, G. *Evaluarea solubilității compușilor tartrici din vinuri*. Editura "Ion Ionescu de la Brad" Iași, 2006.
3. Odăgeriu, G. et al. *Aspects concerning the variation of tartaric compounds solubility during alcoholic fermentation*. Le Bulletin de l'OIV, april-jun, 2008, vol. 81 - nș 926-927-928, p. 205-212.
4. Odăgeriu, G. et al. *Aspects on the variation of certain physical-chemical indices during must alcoholic fermentation*. Cercet. agron. în Moldova, nr. 3 (131), Iași, 2007, p. 39-46.
5. Odăgeriu, G. "TARTRATE EXCESS" Calculation method for the excess of acid tartrate and calcium tartrate from wines and other must and wine-based products, 2008, <http://www.iit.tuiasi.ro/Institute/oenologie/odageriu/oen.html>.
6. Postel, W. *La solubilité et la cristallisation du tartrate de calcium dans le vin*, Bulletin de l'O.I.V., 1983, vol. 56(629-630), juillet-août, Paris.
7. Ratsimba, B., Gaillard, M. *Determination de la stabilité des vins par le repérage de leur température de saturation*. Revue Française d'Oenologie, 1988, nr. 114, Béziers, France.
8. Țârdea, C. *Chimia și analiza vinurilor*. Editura "Ion Ionescu de la Brad", Iași, 2007.
9. Useglio-Tomasset, L. *Chimica Enologica (2ª edizione ampliata ed aggiornata)*. 1985, Edizione AEB Brescia.
10. Würdig, G., Woller, R. *Chemie des wines*. Germany, 1989. Ed. Ulmer.
11. *** *Colectie de standarde pentru industria vinului și băuturilor alcoolice*, Ministerul Industriei Alimentare, 1997, București.
12. *** *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et de moûts*. Office International de la Vigne et du Vin, Édition Officielle, juin, 2005, Paris.

Data prezentării articolului - 02.10.2008