

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 664.85/86

GOLUBI ROMAN

**VALORIFICAREA STRUGURILOR NEMATURAȚI
LA OBȚINEREA COMPOZIȚIILOR NUTRITIVE**

**253.01. TEHNOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE
DE ORIGINE VEGETALĂ**

(PRODUSE HORTICOLE)

Rezumatul tezei de doctor în științe tehnice

CHIȘINĂU, 2019

Teza a fost elaborată în cadrul Direcției „Tehnologii Alimentare” a Institutului Științifico-Practic de Horticultură și Tehnologii Alimentare, Republica Moldova.

Conducător științific: **Iorga Eugen**, doctor în chimie, conferențiar cercetător

Consultant științific: **Găină Boris**, doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar, academician

Referenți oficiali:

STURZA Rodica, doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

VACARCIUC Liviu, doctor în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Agrară de Stat din Moldova

Componența consiliului științific specializat:

Președintele Consiliului Științific Specializat:

TATAROV Pavel, doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Secretarul Consiliului Științific Specializat:

SANDULACHI Elisaveta, doctor în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Membrii Consiliului Științific Specializat:

BERNIC Mircea, doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

CARAGIA Vavil, doctor în tehnică, conferențiar universitar, Institutul Științifico-Practic de Horticultură și Tehnologii Alimentare.

CARABULEA Boris, doctor în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei

Susținerea va avea loc la **28 august 2019, ora 10.00**

în ședința Consiliului științific specializat **D 253.01-36**

din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, str. Studenților 9/9, bl.5, sala 120

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și la pagina web a ANACEC (www.anacip.md).

Autoreferatul a fost expediat la _____2019

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat:

Elisaveta SANDULACHI, doctor în tehnică, conferențiar universitar

Conducător științific: **Iorga Eugen**, dr. în chimie, conf. cercetător

Consultant științific: **Găină Boris**, dr. hab. în științe tehnice, prof. univ.

Autor **Golubi Roman**

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța temei abordate. În prezent mulți producători din Europa, SUA, Federația Rusă, sunt interesați să utilizeze în băuturi răcoritoare, sucuri și conserve – surse de acizi organici de proveniență naturală, cu scopul de a fabrica produse ecologice și cu o valoare nutritivă înaltă [1, 2, 3, 4].

Este cunoscut un proiect implementat la Unitatea experimentală Pech Pouge din cadrul INRA (Franța) unde s-au cercetat 5 soiuri europene de struguri, din care s-au fabricat mostre de “verjus” (suc verde), destinat acidifierii băuturilor. [2, 3].

Se știe că la fabricarea conservelor din fructe și legume, în calitate de acidifianți se folosesc acizii organici acetic, citric, lactic, fumaric de proveniență chimică, fapt ce nu este agreat de consumatorii care solicită produse ecologice. Conform bazei de date a Biroului Național de Statistică [5, 6, 7] în anii 2010-2012 producția de legume conservate a scăzut de la 29,9mii tone la 24,3mii tone, iar cea a fructelor procesate și conservate de la 8,0mii tone la 4,7mii tone [8]. Această situație se explică prin dificultățile întâmpinate de producători privind reorientarea pieței de desfacere spre Uniunea Europeană, SUA, Canada, China; iar costurile de producere sunt majorate din cauza prețurilor la sursele de energie (gaz, energie electrică, motorină), dar și a faptului că nu s-a elaborat sortimente de produse noi, ecologice, cu valoare nutritivă optimizată ce ar corespunde cerințelor consumatorilor [9].

Astfel, pentru Republica Moldova devine oportună posibilitatea de a obține produse nealcoolice din struguri, cum sunt acidifianții și sucurile cu aciditate moderată, datorită unor avantaje vădite:

1) Materia primă pentru acidifianți, cultivată conform tehnologiilor agricole ecologice [10], poate fi recoltată cu cca 25-30 zile înainte de maturarea tehnică a strugurilor, în timpul reglării încărcăturii pe butuc [11], practică prevăzută de Recomandările actuale al Oficiului Național al Viei și Vinului [12].

2) Acidifianții din struguri sunt produse naturale și pot fi folosiți ca sursă de aciditate la fabricarea alimentelor ecologice – sucuri, pireuri, băuturi, conserve, etc. înlocuind acidifianții monocompenți și cei de origine chimică sau biochimică.

3) Sucul cu aciditate moderată, obținut din struguri recoltați cu 14 zile înainte de maturarea tehnică a strugurilor, are raport echilibrat zahăr/aciditate, indicii organoleptici (culoare, gust, aromă) sînt mult mai optimi decât la sucul obținut din struguri ce au atins maturarea tehnică.

Scopul tezei este cercetarea strugurilor nematurați cu aplicarea procedeelelor moderne de procesare a acestora, pentru a obține compoziții nutritive pe baza matricilor din fructe și legume.

Pentru realizarea scopului propus s-au stabilit **7 obiective** :

1. Studiul proceselor biochimice în diferite faze ale perioadei de maturare a strugurilor, de metabolizare ai acizilor organici, glucidelor, substanțelor polifenolice, substanțelor minerale.

2. Stabilirea perioadei optime de recoltă a unor soiuri de struguri autohtone și *Vitis labrusca* pentru fabricarea unui sortiment de produse non-alcoolice.

3. Cercetarea și aplicarea procedeele moderne la fabricarea produselor non-alcoolice din struguri, în vederea majorării randamentului la producere, ameliorării calității produselor finite și a diminuării costurilor de producere.

4. Producerea loturilor experimentale de acidifianți și sucuri conform unei scheme tehnologice propuse de fabricare a sucurilor din struguri.

5. Elaborarea unui procedeu de prevenire a formării sedimentelor tartrice în acidifianți și suc de struguri, cu aplicarea unui modelul matematic.

6. Identificarea tipurilor de conserve din legume și fructe unde se propune substituirea acizilor acetic și citric de proveniență chimică, a zahărului și eventual a sării de uz alimentar prin acidifianți naturali din struguri, ce posedă în componența lor nutrienți nativi.

7. Elaborarea proceselor tehnologice de obținere a acidifianților și sucurilor din struguri nematurați, ulterior crearea compozițiilor nutritive din legume și fructe cu aplicarea acestora.

Noutatea și originalitatea științifică. Pentru prima dată în Republica Moldova s-au stabilit parametrii strugurilor nematurați pentru obținerea acidifianților și sucurilor, ulterior în aceste produse s-a determinat raportul molar dintre acizi organici, glucide, substanțe fenolice și substanțe minerale. S-a argumentat științific avantajul substituirii prin acidifianții din struguri a acizilor acetic și citric în compoziții nutritive pe baza matricilor din legume și fructe.

Problema științifică soluționată constă în elaborarea și argumentarea științifică a procesului tehnologic de obținere a produselor noi din struguri (acidifiant și suc), unde au fost aplicate procedee inovative (pasteurizare cu sarcină termică diminuată și stabilizare tartrică cu rășină de schimb ionic), care a avut ca efect valorificarea strugurilor nematurați de soiuri *Vitis labrusca* și cele *intraspecific autohtone*; respectiv produsele obținute au contribuit la ameliorarea calității compozițiilor nutritive pe bază de matrici din legume și fructe.

Semnificația teoretică. S-au obținut rezultate științifice ce demonstrează posibilitatea implementării în procesul de obținere al acidifianților și sucului de struguri a procedeele de stabilizare tartrică cu rășină de schimb ionic și a unui regim lejer de pasteurizare, respectiv aceste produse pot fi utilizate ca sursă nativă de acizi organici și glucide în compoziții nutritive.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în elaborarea procesului tehnologic de prelucrare a strugurilor nematurați de soiuri *Vitis labrusca* și *intraspecific de selecție autohtonă*, cu obținerea acidifianților și sucurilor destinate creării compozițiilor nutritive din fructe și legume.

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele principale ale tezei s-au comunicat la mese rotunde, expoziții, conferințe și simpozioane științifice naționale și internaționale din țară și peste hotare : Conferința Internațională „Modern Technologies in the Food Industry” organizată la Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, anii 2012, 2014, 2016; Conferința Științifică Internațională a doctoranzilor „Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători”, Universitatea Academiei de Științe a Moldovei, Chișinău, 2014; Masa rotundă „Tehnologii inovative de prelucrare a materiilor prime agricole” în cadrul Expoziției Internaționale „Food and Drinks”, 2014, Moldexpo; Simpozionul Internațional „Euro-Aliment”, Galați, 2015; Masa rotundă „Tehnologii în procesarea materiei prime agroalimentare”, Expoziția Internațională „Food & Drinks”, 2016, MoldExpo; Expoziția Internațională Ideas, Inventions and New Products iENA 2016, Nurenberg; Masa rotundă „Tehnologii în procesarea materiei prime agroalimentare”, Expoziția Internațională „Food & Drinks”, 2017; Salonul Inovării și Cercetării UGAL INVENT-2017 și Expoziția Internațională de invenții INFOINVENT 2017, Conferința științifico-practică internațională „Dezvoltarea inovativă, colaborativă, incluzivă a cooperativelor: teorie, practică, perspective”, Universitatea Cooperatist-Comercială din Moldova, 2018; Simpozionul Științific Internațional „Horticultura modernă - realizări și perspective”, Universitatea Agrară de Stat din Moldova, 2018; Colloque Francophone interdisciplinaire „Sécurité alimentaire, nutrition et agriculture durable”, Université Technique de Moldova, 2018.

Publicații. Rezultatele cercetărilor efectuate au fost publicate în 21 lucrări științifice dintre care 4 articole de un singur autor, 1 brevet de invenție – MD 913 Z din 2016.01.31. „Procedeu de producere a acidulantului și sucului din struguri de soiuri *Vitis labrusca*”.

Sumarul compartimentelor tezei. Lucrarea este structurată în patru capitole, primul reflectă analiza referințelor bibliografice cu privire la situația curentă a problematicii tratate în tema tezei, al doilea descrie succint materialele și metodele de analiză, iar în capitolele 3 și 4 sunt expuse rezultatele obținute. Teza se finalizează cu concluzii generale și recomandări.

Structura tezei: Teza se expune pe 101 pagini, analiza studiului bibliografic este prezentată pe 21 pagini, iar partea experimentală cuprinde 53 pagini (41 tabele și 50 figuri). Lista de referințe include 144 surse bibliografice.

Cuvinte-cheie: struguri nematurați, acizi organici, glucide, rășină de schimb ionic, stabilizare tartrică, acidifianți din struguri, sucuri, compoziții nutritive.

CONȚINUTUL TEZEI

Introducerea cuprinde actualitatea și importanța tezei, scopul și obiectivele formulate, noutatea și originalitatea științifică, problema științifică soluționată, valoarea teoretică și aplicativă a lucrării.

Capitolul 1 „Metabolismul unor compuși biochimici ai strugurilor și tehnologii de fabricare a produselor non-alcoolice” cuprinde mecanismele biochimice de sinteză a acizilor organici, glucidelor și a compușilor fenolici; procedeele tradiționale și moderne de producere și stabilizare tartrică a sucurilor, valoarea nutritivă și biologică a sucului de struguri.

Bacele strugurilor viței de vie încep să acumuleze intensiv acizi organici în faza creșterii și dezvoltării strugurilor, acizii tartric și malic fiind dominanți, sursa de sinteză constituie glucidele formate în frunze [12]. Când strugurii ajung la pîrg, conținutul de acizi organici începe să diminueze și această tendință se menține pînă la maturare și supramaturare. Inițial acumularea zaharurilor în boabe este lentă și are loc prin mobilizarea amidonului din ramuri, depus ca substanță de rezervă. Treptat, acumularea glucidelor sporește datorită procesului de fotosinteză conform a 3 etape de reacții biochimice, de asemenea și din acizi organici. Au fost stabilite 2 căi de sinteză a compușilor fenolici: a) formare din glucoză, prin intermediul eritroză-4 fosfat, în ciclul pentozelor; b) calea acidului shikimic, ce servește precursor pentru acizii cinamici [8].

Procedeul tradițional de producere a sucului natural de struguri, implementat la fabricile de conserve [3], include operații care permit obținerea unui produs calitativ și cu valoare nutritivă bună, însă are și dezavantaje: nu poate fi aplicat nemijlocit la obținerea acidifianților din struguri, nu prevede administrarea preparatelor cu activitate pectolitică înaintea operației de presare pentru a mări randamentul de must, folosirea bentonitei are o durată excesiv de îndelungată – 20...30 ore, regimul de pasteurizare nu poate fi aplicat la tratarea termică a acidifianților.

Se cunosc câteva procedee de stabilizare tartrică a sucurilor de struguri: electrodializa; ultrarăcire; administrarea acidului metatartric; răcire combinată cu administrarea centrelor de cristalizare și separare prin centrifugare a cristalelor formate.

Sucul de struguri este o sursă de nutrienți esențiali: glucide, acizi organici, substanțe minerale și substanțe polifenolice cu impact semnificativ asupra sănătății umane.

Capitolul 2 „Materiale și metode de cercetare” specifică materiile prime și auxiliare pentru obținerea mostrelor, aparate și instalații utilizate; sunt indicate metodele standardizate de determinare a indicilor de calitate în sucul de struguri.

Materie primă au servit strugurii soi de masă *Vitis labrusca* (Isabella, Noah) și cele tehnice intraspecifice de selecție autohtonă (Riton, Legenda, Muscat de Ialoveni și Negru de Ialoveni).

Acizii organici și glucidele în acidifianți și sucuri de struguri s-a determinat calitativ și cantitativ prin cromatografiere lichidă de înaltă performanță, substanțele polifenolice s-a determinat prin spectrofotometrie UV-VIS, iar conținutul de minerale s-a determinat prin spectrofotometrie cu absorbție atomică în flacără. Modelul matematic de detartrare a sucului de struguri s-a elaborat în baza ecuațiilor calculate cu utilizarea programelor Advanced Grapher și Microsoft Office Excel 2007. Prin metode standardizate s-a determinat următorii indici fizico-chimici, sensoriali și microbiologici, după cum urmează:

1. glucide (MA-MD-AS 311-03-SUCRES)
2. acizi organici (MA-MD-AS 313-04-ACIORG)
3. pH (MA-MD-AS 313-15-pH)
4. sodiu (MA-MD-AS 322-03-SODIUM)
5. potasiu (MA-MD-AS 322-02-POTAS)
6. calciu (MA-MD-AS 322-04-CALCIU)
7. compuși fenolici (MA-MD-AS 2-10-INDFOL)
8. aciditate titrabilă (SM SR ISO 750:2014)
9. activitate antioxidantă (Îndrumare metodică a DTA, IP IȘPHTA)
10. drojzii și mucegaiuri (GOST 10444.12-88)
11. calitatea sensorială (ISO 6658:2005)

Metodele de cercetări tehnologice aplicate au fost cele de obținere în condiții de laborator a acidifianților și sucurilor din struguri, de stabilizare tartrică a acestora și determinarea timpului letal a Asp. versicolor în mostre de acidifianți.

Metodă de obținere a mostrelor de acidifiant și suc din struguri nematurați. S-a obținut din struguri nematurați mostre de acidifiant și suc cu aciditate moderată, conform următoarelor operații: sortare-inspectare; spălare cu apă potabilă; blanșare timp de 3 min. cu apă fierbinte la temperatura de 80°C; desciorchinare manuală; zdrobire în mixer de bucătărie; tratarea mustuielii cu 30mg/dm³ preparat enzimatic Enovin Color, ce posedă activitate pectolitică, la temperatura de 50°C timp de 30 min.; stoarcere must la presă cu ghivent; limpezire cu preparate Erbigel 15 ml/dm³ + KlarSolSuper 45 ml/dm³; filtrare; tratare termică la temperatura de 85°C timp de 25 min.; ambalare în recipiente de sticlă cu volum de 380 cm³ și 580 cm³ și ermetizare cu capace Twist off. Anumite mostre de acidifiant s-au concentrat în evaporator rotațional pînă la obținerea a 30°Brix, în condiții de temperatură 50°C și respectiv presiune de 0,92 bar.

Metode de stabilizare tartrică a acidifiantilor și sucurilor din struguri nematurați. S-a folosit 2 metode de stabilizare tartrică a mostrelor de acidifiant și suc din struguri : a) tratare cu frig și b) tratare cu rășini de schimb ionic. Tratarea cu frig a prevăzut răcirea mostrelor de acidifianti și sucuri pînă la temperatura cu valori de 0°C...+1°C și menținere la această temperatură timp de 48 ore. Separarea sedimentelor tartrice de partea lichidă a mostrelor s-a făcut la rece, prin decantare. Tratarea cu rășini de schimb ionic s-a efectuat cu utilizarea a 5 tipuri de rășini anionice: Amberlite IRA-410, Amberlite IRA-67, AV-17, AN-31, Purolite A-400. Eficiență maximală a demonstrat rășina Purolite A-400, care s-a folosit pentru diminuarea formării de sediment tartric conform unui model matematic, cu temperatura constantă 30°C și 2 parametri variabili: *concentrația de rășină* și *durata de tratare*. Parametru de ieșire s-a stabilit *masa cristalelor* formate după tratarea cu frig a mostrelor tratate inițial cu Purolite A 400. Concentrația rășinii a avut valori de 2,5; 5; 10; 15 și 20 g/dm³, valorile duratei de tratare au fost de 10; 12; 15; 18 și 20 min. Masa cristalelor tartrice s-a determinat la balanța analitică.

Metodă de determinare a timpului letal al mucegaiului *Aspergillus versicolor*. Mostre de acidifiant din struguri nematurați soiuri Isabella și Noah, cu valori ale mediului pH = 2,8...3,0, s-a sterilizat la temperatura de 100°C timp de 15 min. Ulterior, în recipiente cu acidifiant sterilizat, s-a introdus testul cu mucegai *Aspergillus versicolor* în concentrație de 10² celule/g produs. Conținutul s-a agitat pentru omogenizarea celulelor în tot volumul recipientelor. Într-o baie cu apă, s-a introdus capilare cu acidifiant inoculat cu test de mucegai, după care s-a efectuat pasteurizare la următoarele valori de temperatură : 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C și 90°C. Valorile timpului letal la toate temperaturile indicate, s-a stabilit experimental prin determinarea lipsei dezvoltării mucegaiului *Aspergillus versicolor*, pe medii nutritive însămînțate cu mostre de acidifiant inoculat cu acest microorganism.

Capitolul 3 „Evoluția indicilor de calitate pe durata maturării strugurilor și aplicarea unor procedee tehnologice moderne la procesarea acestora” cuprinde evoluția conținutului de substanțe uscate hidrosolubile, acizi organici, glucide, substanțe fenolice, substanțe minerale, în procesul de coacere pe butuc a acestora; se prezintă procedeele aplicate pentru modernizarea procesului de fabricare a sucului de struguri.

S-a stabilit că atît timp cît valorile indicelui glucoacidometric nu depășesc limita de 10 unități, se recomandă direcționarea strugurilor la producerea acidifiantului, când valorile lui se situează în limite de la 10 pînă la 20 unități, se propune procesarea strugurilor recoltați pentru producerea sucului.

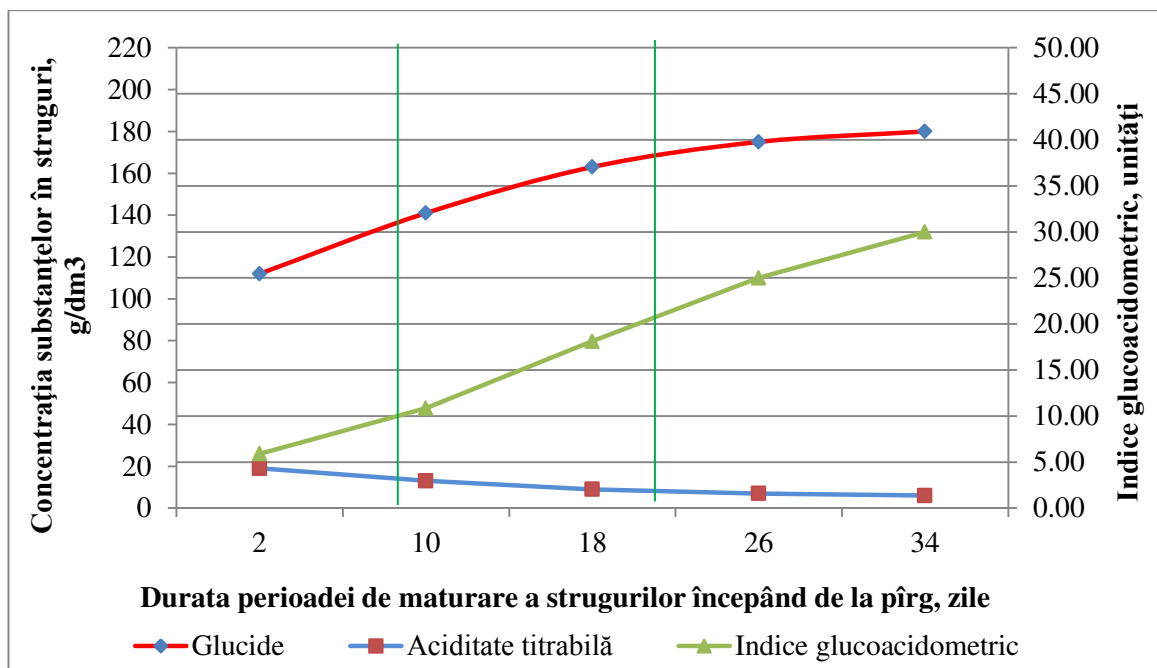


Figura 1. Evoluția indicelui glucoacidometric în sucii bachelor de struguri la soiul Noah

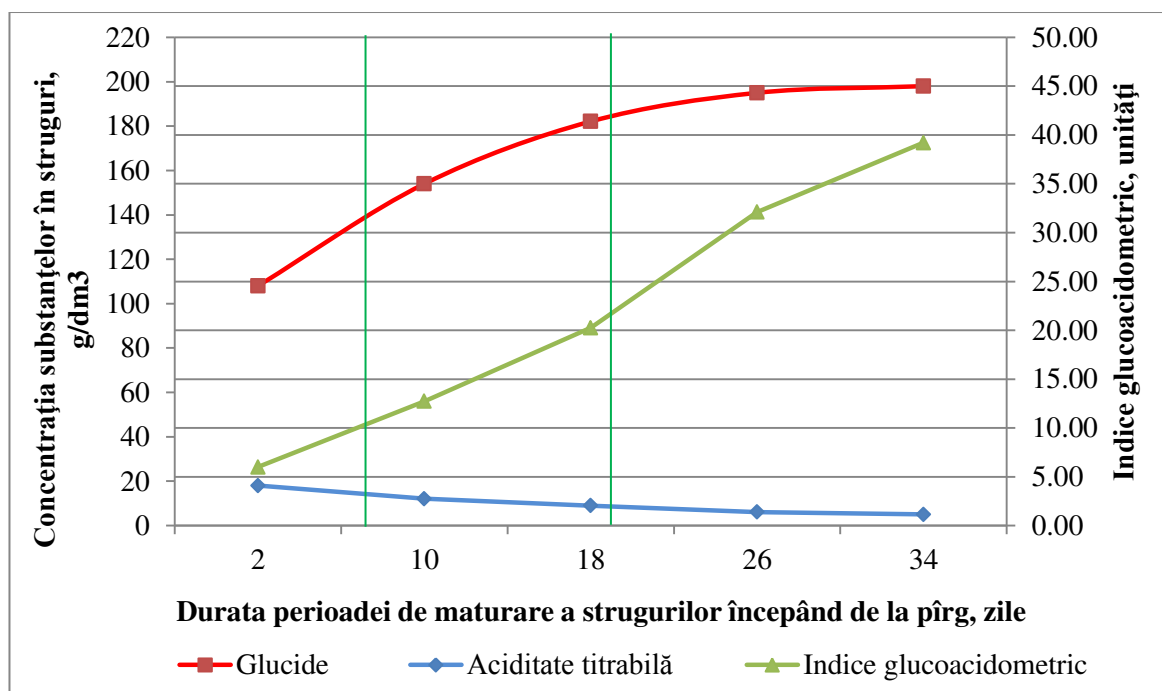


Figura 2. Evoluția indicelui glucoacidometric în sucii bachelor de struguri la soiul Isabella

Rezultatele privind conținutul de substanțe uscate hidrosolubile, cantitatea de glucide, valorile acidității titrabile și a indicelui glucoacidometric, au demonstrat că pentru obținerea acidifianților strugurii materie primă trebuie să conțină substanțe uscate hidrosolubile cu valori de la 10°Brix până la 14°Brix; în faza dată aceștia acumulează glucide 70-125g/dm³, posedă aciditate titrabilă de la 12g/dm³ până la 25 g/dm³ (exprimată în acid tartric), se acumulează 200-320mg/dm³ substanțe polifenolice la soiuri albe și 500-700mg/dm³ la soiuri roșii.

Pentru obținerea sucului, strugurii pot fi recoltați când conținutul de substanțe uscate hidrosolubile au valori de la 14°Brix până la 18°Brix și aciditatea titrabilă are valori între 7-12g/dm³, la această etapă de maturare conținutul de glucide este de 127-175g/dm³, substanțe polifenolice sunt în concentrație de 350-600mg/dm³ la soiuri albe și 750-1800mg/dm³ la soiuri roșii, se sesizează aroma specifică a soiului și se formează gustul echilibrat, plin și plăcut.

Procedee aplicate pentru modernizarea procesului de fabricare a sucului din struguri.

În condiții de laborator, pentru majorarea randamentului de suc de struguri la presare, s-a efectuat tratarea termică a mustuilei și tratarea cu microunde (2450MHz).

Tabel 1. Randamentul de suc presat la pretratare termică și enzimatică

Materie primă	Data recoltei	Randament la presare, % din masa materiei prime, după:		
		tratare termică 50°C/30 min.	tratare termică 50°C/30 min.+ preparat enzimatic Enovin Color	tratare termică 50°C/30 min. + preparat KlarSolSuper și Erbigel
10 kg struguri soi Noah	09.08	33,2±0,2	42,3±0,3	47,5±0,2
	21.08	54,4±0,4	58,2±0,4	62,8±0,4
	28.08	53,2±0,3	57,5±0,4	60,8±0,5
	06.09	50,5±0,5	56,7±0,5	60,7±0,4
	18.09	48,1±0,4	54,4±0,4	58,4±0,5
10 kg struguri soi Isabella	09.08	34,1±0,2	45,2±0,3	50,2±0,4
	21.08	54,5±0,3	58,5±0,4	62,7±0,5
	28.08	54,2±0,5	58,3±0,5	64,3±0,5
	06.09	52,5±0,4	57,6±0,4	61,6±0,4
	18.09	51,3±0,4	55,8±0,5	60,8±0,4

Tabel 2. Randamentul de suc presat la pretratare cu microunde și enzime

Materie primă	Data recoltei	Randament la presare, % din masa materiei prime	
		tratare cu microunde $\gamma=2450$ MHz	tratare cu microunde $\gamma=2450$ MHz + preparat cu enzime pectolitice
10 kg struguri soi Noah	09.08	34,8±0,2	43,6±0,3
	21.08	54,1±0,4	58,4±0,5
	28.08	53,4±0,5	58,2±0,5
	06.09	51,3±0,4	57,9±0,4
	18.09	50,7±0,3	57,7±0,4
10 kg struguri soi Isabella	09.08	35,3±0,3	45,4±0,3
	21.08	54,7±0,5	58,8±0,5
	28.08	54,4±0,4	58,3±0,5
	06.09	52,1±0,3	57,5±0,4
	18.09	51,6±0,4	56,9±0,5

Tratarea cu preparat enzimatic Enovin Color mărește randamentul de must la presare cu 11-12% la producerea acidifiantului și cu 4-6% la producerea sucului din struguri, iar amestecul de preparate KlarSolSuper+Erbigel mărește randamentul în must cu 14-15%. Sucul de struguri Isabella tratat cu preparat Enovin Color înaintea presării, posedă activitate antioxidantă cu valoare de 0,361mg/g suc tratat, valoare ce depășește dublu cea de 0,177mg/g suc, exprimat prin activitatea antioxidantă a quercetinei, a sucului din aceeași recoltă, dar netratat enzimatic.

În cazul tratării termice clasice ce prevede încălzire pînă la temperatura de 50°C a bachelor zdrobite și menținere pe durata de 30 minute – aportul caloric este considerabil. Tratarea cu microunde timp de 4 minute la frecvența 2450MHz, favorizează o încălzire rapidă a părții lichide, denaturează majoritatea enzimelor responsabile de oxidarea substanțelor fenolice, se păstrează mai bine aromele primare caracteristice.

Regimurile de pasteurizare a acidifiantului obținut din struguri nematurați, ce prevăd temperaturi de 60°C, 65°C și 70°C, cu durată de 15 min., nu sînt suficiente pentru a opri dezvoltarea microorganismelor, fiind depistată colonia de mușegai gen *Aspergillus versicolor*. Regimurile de pasteurizare ale acidifiantului, ce prevăd durate de 18 min. și 20 min. la aceleași temperaturi, sînt suficiente ca produsul să fie stabil microbiologic. Capilare cu mostre de acidifiant sterilizat s-au însămînțat cu cultură de mușegai 10²cel/ml, apoi într-o baie cu apă s-a pasteurizat la temperaturi de la 60°C mărind cu 5 unități pînă la 90°C (a vedea tabelul 3).

Tabelul 3. Valorile timpului letal al *A. versicolor* în dependență de temperatura de tratare a mostrelor de acidifiant din struguri

Temperatura, °C	60	65	70	75	80	85	90
Timpul letal, minute	18	17	16	15	14	13,5	12,5
ln Timpului letal, unit.	2,890	2,833	2,770	2,708	2,639	2,600	2,526

Regimurile stabile și instabile de pasteurizare au stat la baza determinării efectului letal al mușegaiului *A.versicolor* în mostre de acidifiant din struguri. S-a demonstrat dependențe liniare între valorile timpului letal și ale temperaturii, s-a determinat ecuația liniară (figura 4) și aceasta are forma $\ln(\tau_{\text{letal}}) = -0,012t + 3,614$, prin urmare coeficientul $k = 0,012$ și constanta de termorezistență va obține valoarea $Z = 1/0,012 = 83,33$ ce reprezintă numărul de °C cu care trebuie mărită temperatura pentru reducerea timpului letal de 2,71 ori. Luîndu-se în considerare temperatura etalon de pasteurizare 80°C, s-a determinat coeficienții de recalcul ai efectului real de pasteurizare : $K_{A\ 60} = 0,7874$; $K_{A\ 65} = 0,8333$; $K_{A\ 70} = 0,8849$; $K_{A\ 75} = 0,9433$; $K_{A\ 80} = 1,0000$.

S-a stabilit că la temperatura 80°C timpul letal $U=14$ min., respectiv efectul letal **teoretic** va fi :

$$A_S = U \times K_{A\ 80} = 14 \times 1 = 14 \text{ min.}$$

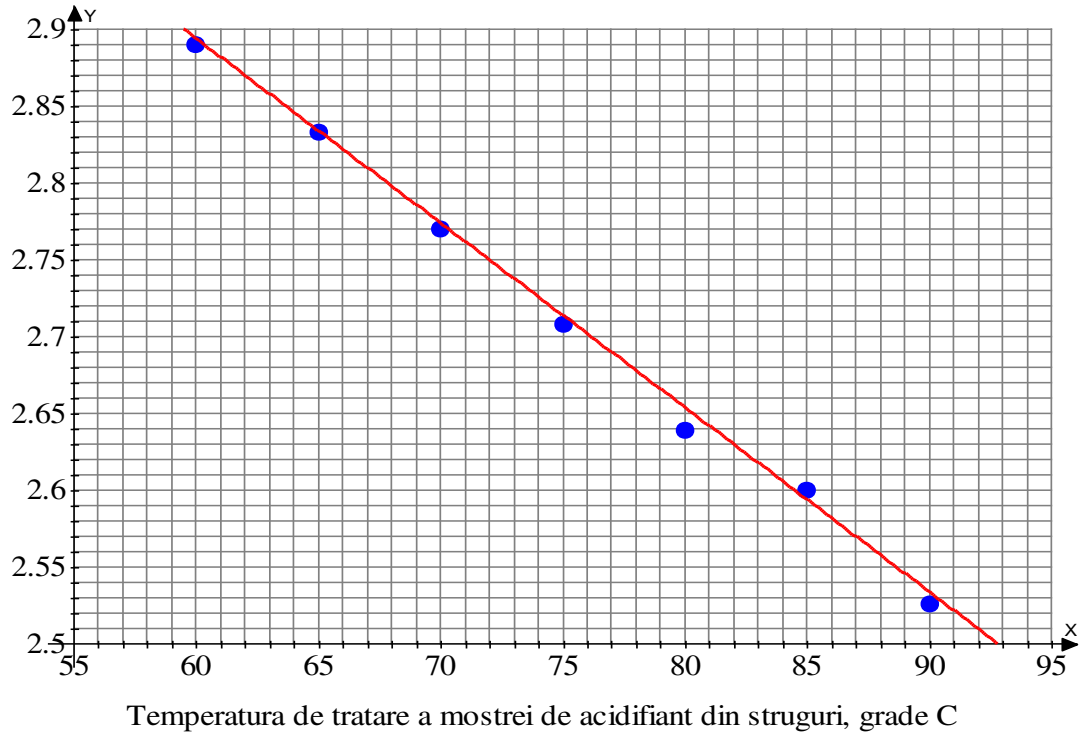


Figura 4. Dependența timpului letal al speciei de mușcăi *Asp. versicolor* în funcție de valorile temperaturii de tratate a acidifiantului din struguri, în coordonate $\ln \tau_{letal} - t$

S-a efectuat pasteurizarea acidifiantului din struguri nematurați în 2 variante de regimuri: 1) la temperatură de 80°C timp de 10 min. și 2) la temperatură de 60°C timp de 20 min. Pentru fiecare regim aparte s-a calculat efectul letal **real** (valoarea de pasteurizare reală) cu $\Delta\tau=1$ min. :

$$\begin{aligned}
 A_{S\ 80} &= \Delta\tau \times (K_{A\ 60} + K_{A\ 65} + K_{A\ 70} + K_{A\ 75} + 10 \times K_{A\ 80} + K_{A\ 75} + K_{A\ 70} + K_{A\ 65} + K_{A\ 60}) = \\
 &= 1 \times (2 \times K_{A\ 60} + 2 \times K_{A\ 65} + 2 \times K_{A\ 70} + 2 \times K_{A\ 75} + 10 \times K_{A\ 80}) = 2 \times (K_{A\ 60} + K_{A\ 65} + \\
 &+ K_{A\ 70} + K_{A\ 75}) + 10 \times K_{A\ 80} = 2 \times (0,7874 + 0,8333 + 0,8849 + 0,9433) + 10 \times 1 = \\
 &= 2 \times 3,4489 + 10 = 6,8978 + 10 = 16,8978 \text{ min} \sim \mathbf{17 \text{ minute} > 14 \text{ minute}}
 \end{aligned}$$

$$A_{S\ 60} = \Delta\tau \times 20 \times K_{A\ 60} = 1 \times 20 \times 0,7874 = 15,75 \text{ min.} \sim \mathbf{15 \text{ min. } 45 \text{ sec.} > 14 \text{ min.}}$$

Ariile suprafețelor celor 2 regimuri de pasteurizare se prezintă pe figurile 5 și 6.

Ambele valori ale efectului real depășesc valoarea efectului teoretic 14 min.; totuși, se consideră optimal regimul 2 de pasteurizare, deoarece temperatura de tratare 60°C timp de 20 min. nu implică modificări fizico-chimice profunde în produs, comparativ cu regimul ce prevede temperatură de tratare 80°C timp de 17 min. Regimul 2 are rezervă de 8% efect letal față de efectul teoretic și este suficient de stabil microbiologic, a vedea figura 6.

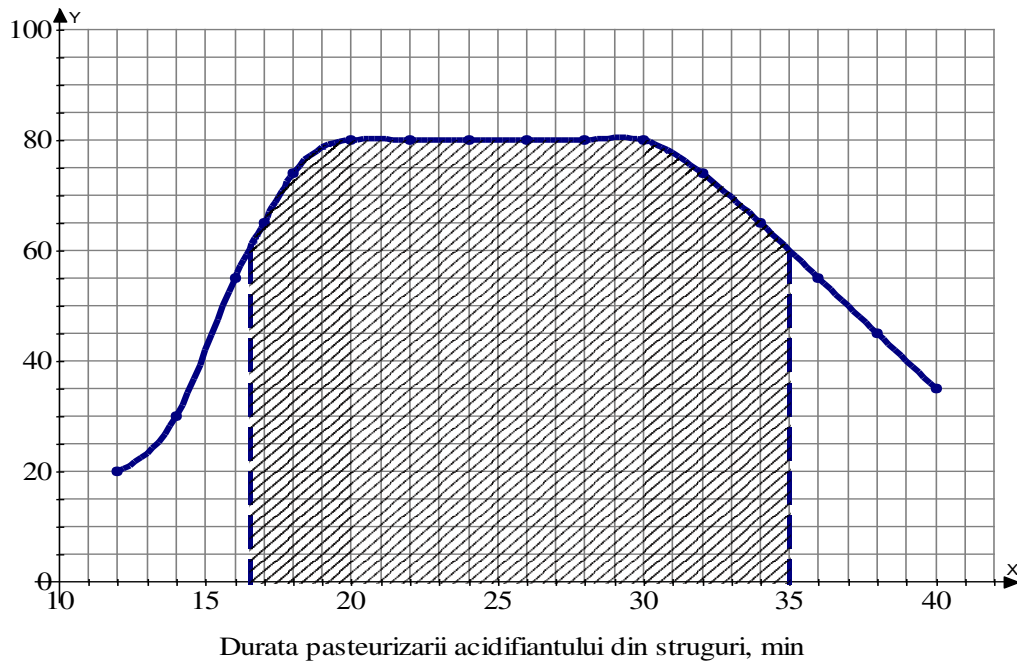


Figura 5. Evoluția temperaturii acidifiantului din struguri în timpul pasteurizării conform variantei 1

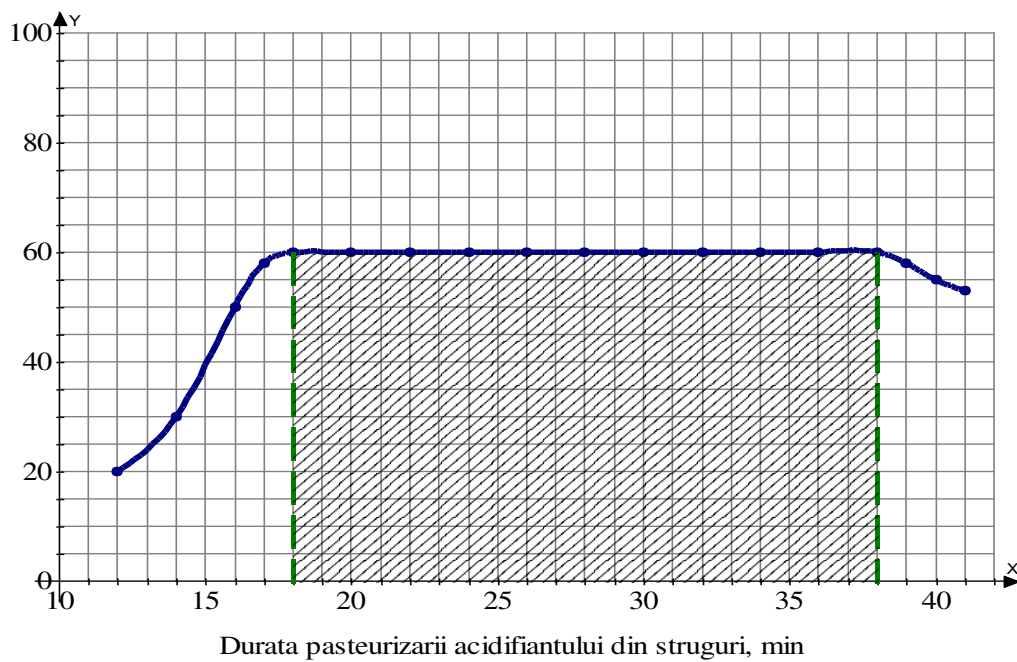


Figura 6. Evoluția temperaturii acidifiantului din struguri în timpul pasteurizării conform variantei 2 (regim optimal de tratare termică)

Astfel, s-a confirmat ipoteza că acidifiantul din struguri ce posedă valori de pH cuprinse între 2,8-3,2 și un conținut de substanțe uscate hidrosolubile 10-14°Brix, poate fi tratat conform unui regim de pasteurizare mai lejer. În baza argumentelor aduse, s-a propus un procedeu optimizat de tratare termică al acidifiantului la temperatura de 60°C pe o durată de 20 min.

S-a elaborat procedeul de tratare a sucului cu rășina Purolite A-400, similar separării pe rășină a acizilor carboxilici, în baza unui plan central compus rotabil (a vedea tabelul 5). Pentru obținerea rezultatelor parametrului de ieșire *masa cristalelor tartrice* formate, s-a efectuat 13 experiențe, fiecare în 2 repetări, unde parametrii de intrare *cantitatea rășinii* și *durata de tratare* au avut valori maxime, minime și de centru. Media răspunsului \bar{y} a constituit media celor două experimente paralele y_1 și y_2 , ce reprezintă masele cântărite de cristale tartrice formate în suc pe durata menținerii la temperaturi scăzute cu valori de 0...+1°C.

Tabel 5. Plan central compus rotabil de planificare a experimentului la tratarea sucului cu rășină ionică

C rășină, g/dm ³		Durata τ , min		x0	x1	x2	x1*x2	(x1') ²	(x2') ²	y1	y2	\bar{y}
Z1 min	5	Z2 min	5	1	-1	-1	1	1	1	2,880	2,900	2,890
Z1 max	15	Z2 min	5	1	1	-1	-1	1	1	2,100	2,080	2,090
Z1 min	5	Z2 max	15	1	-1	1	-1	1	1	0,900	0,920	0,910
Z1 max	15	Z2 max	15	1	1	1	1	1	1	0,080	0,060	0,070
Z1 - α	3	Z2 0	10	1	-1,414	0	0	2	0	2,330	2,320	2,325
Z1 + α	17	Z2 0	10	1	1,414	0	0	2	0	0,225	0,235	0,230
Z1 0	10	Z2 - α	3	1	0	-1,414	0	0	2	2,880	2,920	2,900
Z1 0	10	Z2 + α	17	1	0	1,414	0	0	2	0,110	0,120	0,115
Z1 0	10	Z2 0	10	1	0	0	0	0	0	0,940	0,920	0,930
Z1 0	10	Z2 0	10	1	0	0	0	0	0	0,930	0,910	0,920
Z1 0	10	Z2 0	10	1	0	0	0	0	0	0,915	0,935	0,925
Z1 0	10	Z2 0	10	1	0	0	0	0	0	0,900	0,920	0,910
Z1 0	10	Z2 0	10	1	0	0	0	0	0	0,940	0,910	0,925

Ecuția de regresie a procesului de tratare cu rășină de schimb ionic a sucului de struguri, a obținut următoarea formă: $y = 0,9220 - 0,5753 \cdot x_1 - 0,9922 \cdot x_2 + 0,1096 \cdot x_{22}$

După decodificare și transformare în factorii reali, ecuația de regresie obține forma unei funcții polinomiale de gradul 2, ce conține 2 factori variabili :

$$M = f(R; \tau) = 4,6500 - 0,0930 \cdot R - 0,2824 \cdot \tau + 0,044 \cdot \tau^2$$

unde M – masa cristalelor tartrice formate în sucul de struguri răcit pînă la 0...+1°C, g;

R – cantitatea de rășină folosită la tratare, g/dm³; τ – durata tratării cu rășină, min.

$$\text{A fost calculat criteriul Fisher } F_{\text{calculat}} = \frac{0,001520/8}{0,000230/4} = 3,30$$

În dependență de gradele de libertate și de nivelul de incertitudine q ales a fi 0,05, s-a găsit valoarea tabelară a criteriului Fisher $F_{\text{tab}}(q; m_3; m_2)$; valorile obținute au fost următoarele: $m_3=8$; $m_2=4$; $q=0,05$; $F_{\text{tab}}(0,05;8;4) = 3,63$

Deoarece a fost stabilită condiția $3,30 < 3,63$, respectiv $F_{\text{calculat}} < F_{\text{tabelar}}(0,05;8;4)$ rezultă că ecuația de regresie este veridică, respectiv și modelul matematic elaborat în baza planului central compus rotabil este unul veridic.

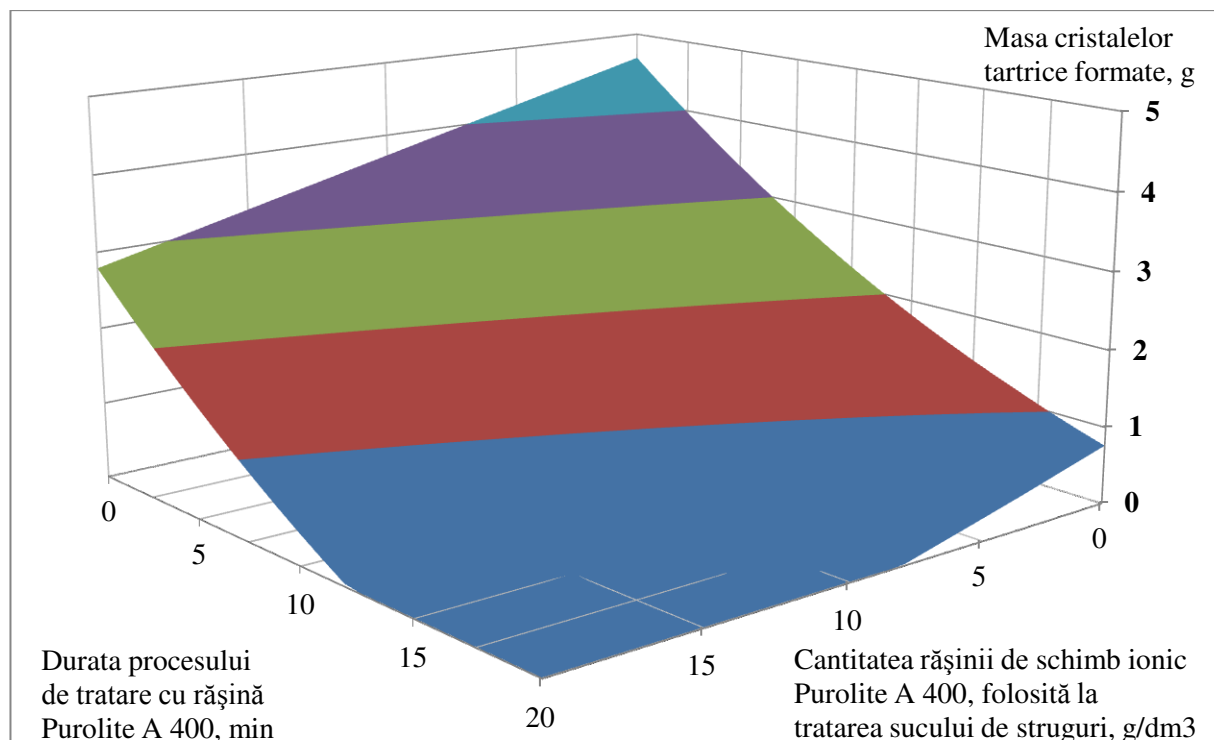


Figura 7. Reprezentarea grafică a modelului matematic de diminuare a formării cristalelor tartrice în suc de struguri tratat cu rășină de schimb ionic

S-a determinat parametrii optimi la asigurarea stabilității tartrice a sucului de struguri: cantitatea de rășină Purolite A-400 are efect de diminuare a formării sedimentelor cristaline tartrice când doza acesteia are valoare mai mare de 10g raportată la 1dm³ suc și durată minimă a tratării este de 12 min. Nu s-au format sedimente cristaline tartrice în suc de struguri când rășina Purolite A-400 de schimb ionic s-a aplicat în cantități de 16-18g/dm³ și durata de timp a tratării a avut valori cuprinse între 15-16 min. Procedul de stabilizare poate fi explicat științific în baza rezultatelor obținute la analiza cantitativă prin metoda HPLC, care arată o scădere cu cca 20% a cantității de acid tartric în acidifiant de soi Isabella de la valori de 7,7-8,0g/dm³ până la valori de 6,0-6,1g/dm³, fiindcă acidul tartric a fost adsorbit pe suprafața sferelor rășinii de schimb ionic; iar cantitatea de acid malic cu valoarea de 10,9g/dm³ (scăderea acestuia a fost doar cu cca 6%) a avut efect tampon și nu s-au creat condiții favorabile pentru sedimentarea tartratului acid de potasiu, tartratului neutru de sodiu-potasiu și al tartratului de calciu.

Capitolul 4 „Fabricarea produselor non-alcoolice din struguri și studiul de fezabilitate a acestora” descrie procesul tehnologic optimizat de obținere a acidifiantului și a sucului de struguri (figura 8), respectiv indicii de calitate a acestora. Se prezintă procesul tehnologic de obținere a compozițiilor nutritive cu matrici din legume/fructe și acidifiant de struguri. Se finalizează cu studiul de fezabilitate al fabricării produselor preconizate.

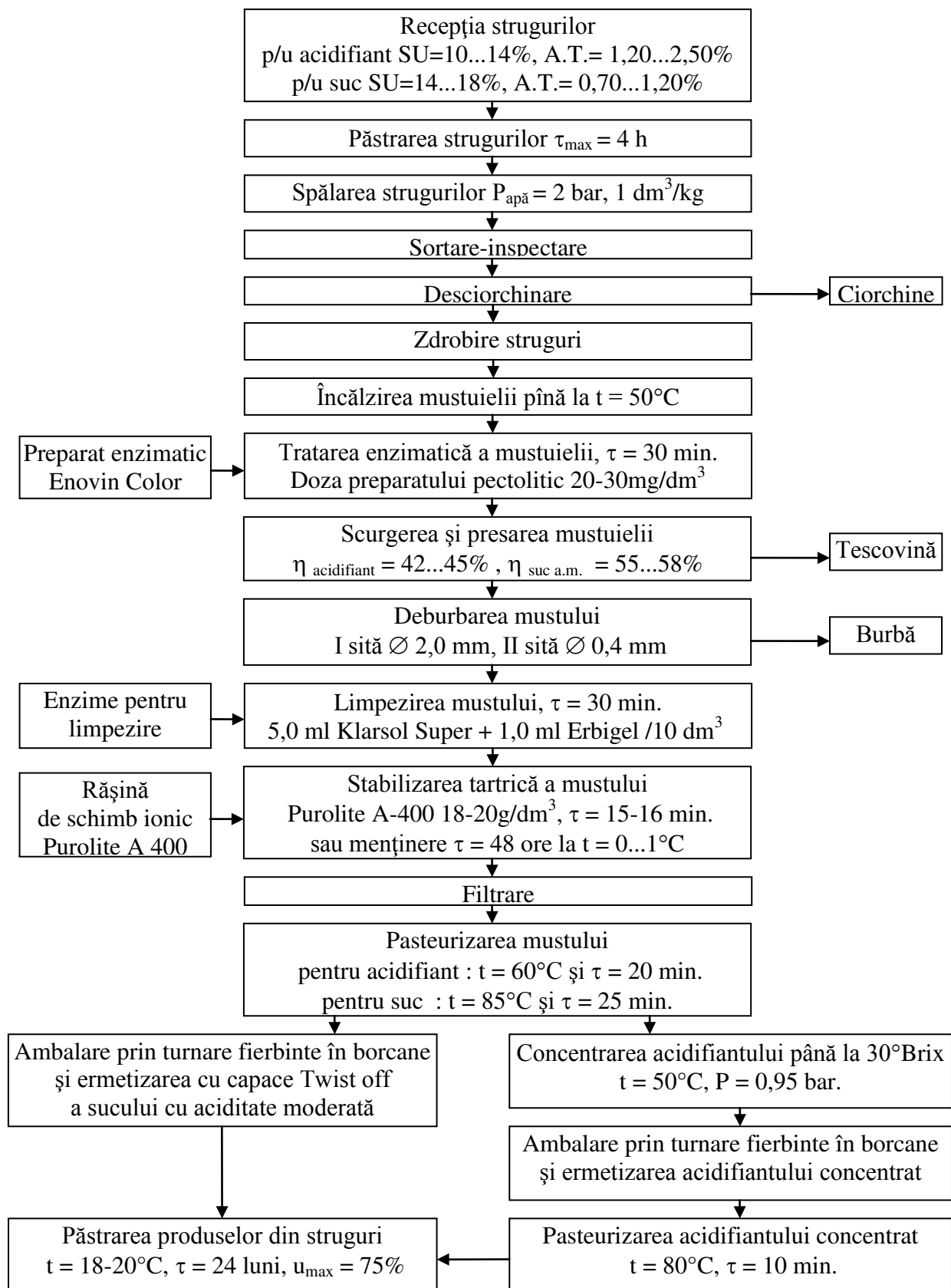


Figura 8 Schema tehnologică de obținere a acidifiantului și sucului din struguri nematurăți

Procesul tehnologic optimizat de obținere al acidifiantului și sucului din struguri. În baza rezultatelor experimentale și a încercărilor tehnologice efectuate s-a elaborat, în condiții de laborator, un proces tehnologic optimizat de obținere a acidifiantului și sucului din struguri nematurați. Particularitățile procesului tehnologic sunt următoarele:

- S-au stabilit parametrii strugurilor materie primă pentru obținerea acidifiantului : conținut de substanțe uscate hidrosolubile de la 10,0°Brix până la 14,0°Brix (după refractometru) și aciditate titrabilă de la 12,0g/dm³ până la 25,0g/dm³, exprimată în acid tartric; respectiv și parametrii strugurilor materie primă pentru obținerea sucului: conținut de substanțe uscate hidrosolubile de la 14°Brix până la 18°Brix (după refractometru) și aciditate titrabilă cu valori de la 0,7-1,2g/dm³, exprimată în acid tartric. Aceștia au fost determinați în baza cercetării evoluției compușilor biochimici (acizi organici, glucide, substanțe fenolice, substanțe aromatice) pe durata a 30 zile de maturare, începând de la pârg.
- A fost aplicat un procedeu nou de stabilizare tartrică al acidifiantului și sucului din struguri nematurați ce a prevăzut tratarea cu rășină de schimb ionic Purolite A-400 în doze de 18-20g/dm³ timp 15-16 min. Procedeuul constă în scăderea cu cca 20% a cantității de acid tartric în suc pe contul adsorbției acestuia pe suprafața sferelor rășinii, și sinergia efectului tampon al acidul malic, factori ce împiedică sedimentarea tartratului acid de potasiu, tartratului de sodiu-potasiu și al tartratului de calciu. Elaborarea procedeuului s-a bazat pe crearea unui model matematic, având factorii de influență cantitatea aplicată a rășinii de schimb ionic și durata de interacțiune a acesteia cu acidul tartric al sucului de struguri.
- Regimul de pasteurizare al acidifiantului de struguri nematurați a prevăzut tratare termică timp de 20min. la temperatura de 60°C și este mai lejer și mai econom, comparativ cu cel al sucului ce a prevăzut tratare termică timp de 25min. la temperatura de 85°C. Acidifiantul a fost tratat conform regimului nou elaborat, deoarece cantitatea de 70-135g/dm³ glucide este moderată, iar conținutul de 12,0-25,0g/dm³ acizi organici crează un mediu pH cu valori de 2,5...3,2 ce asigură efect de conservare suficient.

Evaluarea indicilor de calitate a mostrelor de acidifianți și sucuri de struguri. Mostrele de acidifiant și suc de struguri s-au analizat senzorial pentru identificarea aplicării acestora în compoziții nutritive. Analiza senzorială a mostrelor de acidifiant și suc, obținute din struguri nematurați de soiuri *Vitis labrusca* și *intraspecifice de selecție autohtonă* a fost efectuată de echipa degustatorilor ai Direcției „Tehnologii Alimentare” din cadrul IȘPHTA.

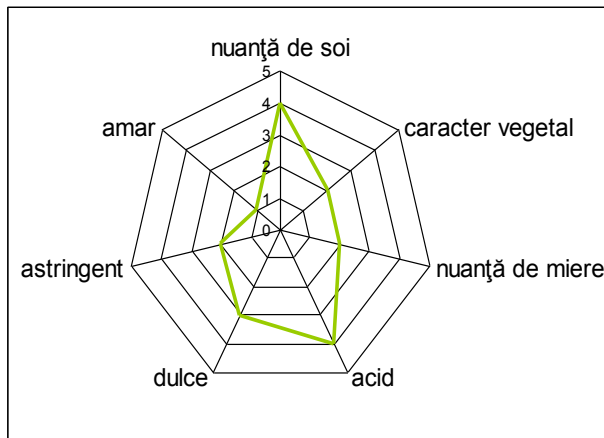


Figura 9. Diagrama indicilor organoleptici ai acidifiantului din struguri de soi Noah

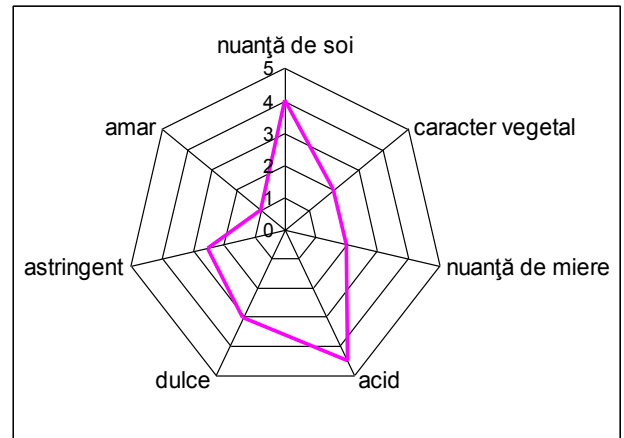


Figura 10. Diagrama indicilor organoleptici ai acidifiantului din struguri de soi Isabella

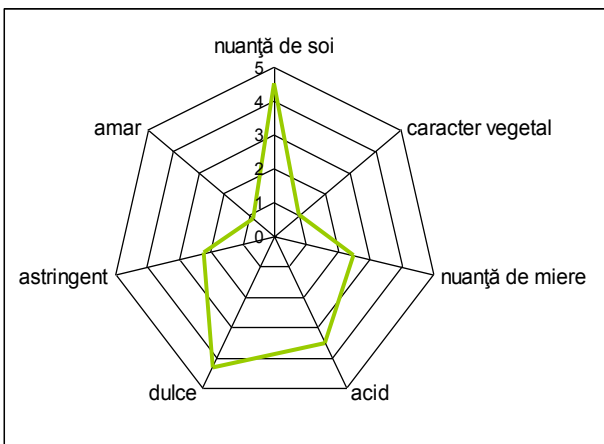


Figura 11. Diagrama indicilor organoleptici ai sucului din struguri nematurați de soi Noah

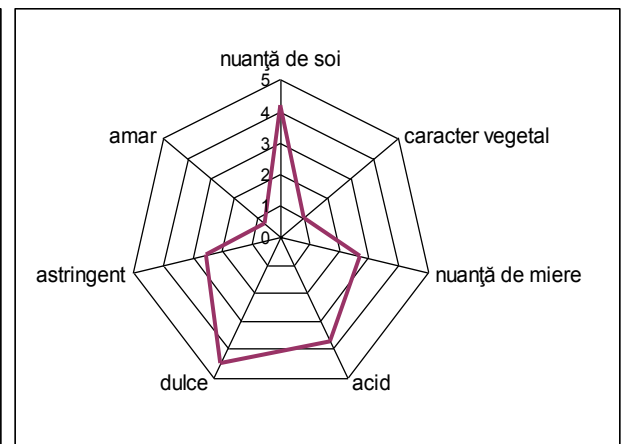


Figura 12. Diagrama indicilor organoleptici ai sucului din struguri nematurați de soi Isabella

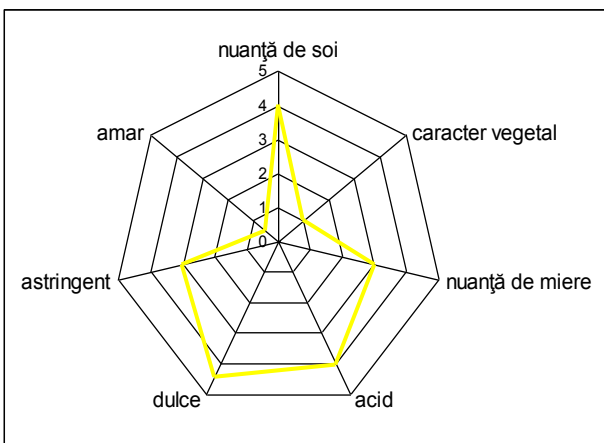


Figura 13. Diagrama indicilor organoleptici ai sucului din struguri de soi Riton

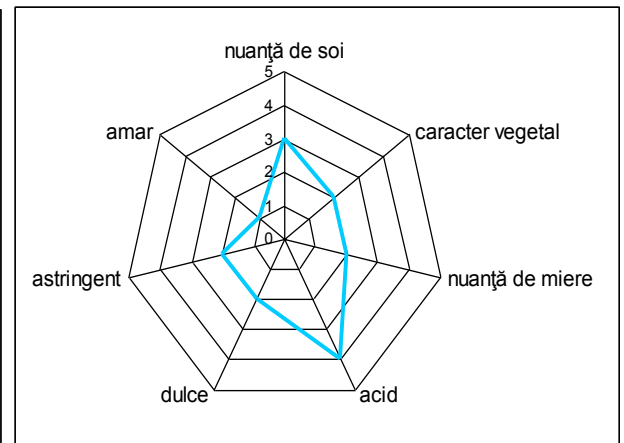


Figura 14. Diagrama indicilor organoleptici ai sucului din struguri de soi Legenda

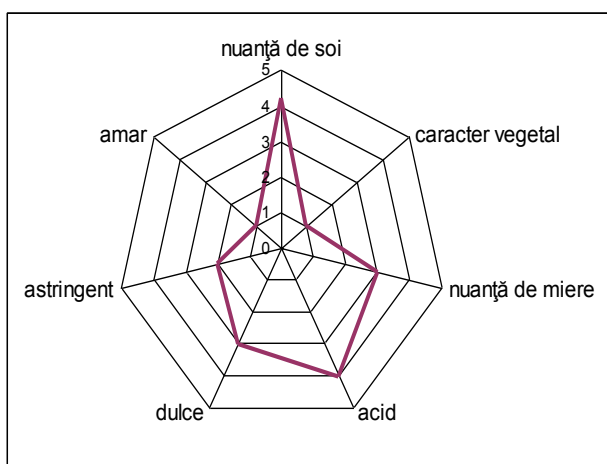


Figura 15. Diagrama indicilor organoleptici ai sucului din struguri de soi Muscat de Ialoveni

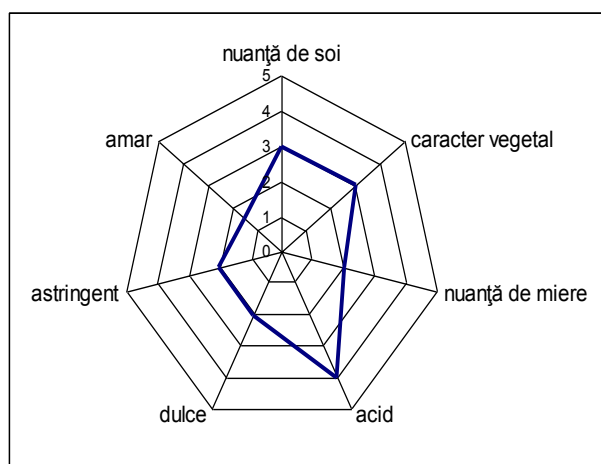


Figura 16. Diagrama indicilor organoleptici ai sucului din struguri de soi Negru de Ialoveni

Analiza indicilor fizico-chimici a mostrelor de acidifiant și suc de struguri nematurați

Concentrația glucidelor în acidifianți variază în limitele 112,3-125,5 g/dm³, în sucuri variază în limitele 144,0-162,0 g/dm³. Conținutul total de acizi organici în acidifianți are valori cuprinse între 14,80g/dm³-19,15g/dm³, respectiv în sucuri valorile sînt cuprinse între 10,59g/dm³-17,50g/dm³. Substanțele polifenolice se află preponderent în produsele soiurilor roșii de struguri (674mg/dm³-675mg/dm³ în acidifianți și 1100mg/dm³-1600mg/dm³ în sucuri), comparativ cu cele albe (290mg/dm³-360mg/dm³ în acidifianți și 592mg/dm³-635mg/dm³ în sucuri).

Tabelul 6. Conținutul de acizi organici, glucide și substanțe fenolice în acidifianți din struguri

Soi de struguri materie primă	Glucide, g/100g suc			Acizi organici, g/dm ³ suc				*IFC, mg/L	K _{molar} G/A
	Glucoză	Fructoză	Total	Malic	Tartric	Citric	Total		
Noah	5,86	4,98	11,23	9,35	8,89	0,83	19,15	290	2,44
Isabella	6,10	6,20	12,39	7,05	6,27	1,48	15,92	674	3,24
Riton	6,05	6,25	12,55	7,15	6,40	1,29	15,00	360	3,48
Legenda	4,88	6,47	11,50	7,10	6,82	1,08	15,20	330	3,16
Muscat de Ialoveni	5,09	6,55	12,00	7,95	6,90	0,85	16,00	352	3,12
Negru de Ialoveni	5,11	6,48	12,11	7,27	6,31	0,92	14,80	675	3,41

Tabelul 7. Conținutul de acizi organici, glucide și substanțe fenolice în sucuri de struguri

Soi de struguri materie primă	Glucide, g/100g suc			Acizi organici, g/dm ³ suc				*IFC, mg/L	K _{CM} G/A.
	Glucoză	Fructoză	Total	Malic	Tartric	Citric	Total		
Noah	6,98	7,72	15,20	7,56	8,30	0,49	17,50	592	3,62
Isabella	6,75	8,15	15,90	3,24	5,44	0,35	10,59	1100	6,26
Riton	8,10	7,95	16,20	4,25	6,50	0,37	11,40	610	5,92
Legenda	7,56	7,21	15,10	4,65	7,89	0,45	13,50	620	4,66
Muscat de Ialoveni	7,00	7,10	14,40	6,25	7,36	0,49	14,50	635	4,20
Negru de Ialoveni	7,04	7,75	15,20	6,16	6,52	0,32	13,40	1600	4,68

*Notă: IFC – indice Folin-Ciocalteu, exprimă conținutul total de substanțe fenolice

S-a determinat raportul molar dintre compușii biochimici prezenți în acidifianți și sucuri din struguri, conținutul cărora s-a exprimat în concentrații molare ale echivalenților acestora.

Raport molar dintre compușii biochimici și substanțe minerale în acidifianți din struguri

glucide : acizi organici : substanțe fenolice : potasiu : sodiu : calciu
3,000 moli : 1,000 mol : 0,013 moli : 0,105 moli : 0,018 moli : 0,012 moli

Raport molar dintre compușii biochimici și substanțe minerale în sucuri din struguri

glucide : acizi organici : substanțe fenolice : potasiu : sodiu : calciu
4,700 moli : 1,000 mol : 0,022 moli : 0,133 moli : 0,022 moli : 0,166 moli

Acidifiantul de struguri are gust *intens acid* și *suficient de astringent* când raportul molar **glucide : acizi : substanțe fenolice** este de **3 : 1 : 0,013**; respectiv, sucul de struguri posedă gust *acid moderat* și *astringență slabă* când raportul molar **glucide : acizi : substanțe fenolice** este de **4,7 : 1 : 0,022**. Aici trebuie de concretizat că valoarea 0,022 a substanțelor fenolice este datorată preponderent cantităților mari de antociani în sucul strugurilor de soiuri roșii Isabella și Negru de Ialoveni, iar astringența sucurilor este slabă deoarece cantitativ în sucuri taninuri sunt în concentrație mai mică decât în acidifianți. Raporturile molare sunt necesare la elaborarea compozițiilor nutritive din matrici de legume și fructe cu aplicarea acidifianților și sucurilor.

Activitatea antioxidantă a acidifianților din struguri de soi Noah este de 2 ori mai mică decât cea a acidifianților din struguri de soi Isabella, aceștia respectiv au valori cu 40-60% mai mici decât vinurile roșii din struguri de soi Isabella și Cabernet-Sauvignon. Sucul din struguri de soi Isabella are activitate antioxidantă mai mare cu 0,037 unități decât vinul obținut din același soi, iar folosirea preparatului enzimatic Enovin Color favorizează extracția substanțelor colorante în must cu mărirea de 2,5 ori a activității antioxidante; se observă un impact semnificativ pentru valoarea biologică a produsului.

Tabelul 8. Activitate antioxidantă a produselor din struguri

Nr.	Denumirea mostrelor	Activitate antioxidantă, exprimată în mg quercetină/g suc de struguri
	<i>Acidifianți</i>	
1	din struguri de soi Noah	0,045±0,002
2	din struguri de soi Isabella	0,091±0,003
	<i>Sucuri</i>	
3	din struguri de soi Isabella	0,177±0,004
4	din struguri de soi Isabella	0,361±0,005*
	<i>Vinuri</i>	
5	din struguri de soi Isabella,	0,140±0,004
6	din struguri de soi Cabernet-Sauvignon	0,150±0,004

* - sucul a fost obținut cu folosirea preparatului enzimatic Enovin cu activitate pectolitică







		
Acidifiant natural	Suc natural din struguri	
Produse noi din struguri nematurați		
		
Ardei dulci conservați	Tomate conservate	
Conserve din legume cu acidifiant din struguri nematurați		
		
Piureu de piersici	Dulceață din nuci verzi	Compot din cireșe
Conserve din fructe cu acidifiant din struguri		
		
Compoziția: morcov, mere, acidifiant de struguri soi Noah	Compoziția: sfeclă roșie, suc de struguri soi Isabella	Compoziția: ardei, mere, suc de struguri soiNoah
Sucuri multicompoziționale produse pe bază de legume și fructe cu acidifianți și sucuri din struguri nematurați		

Figura 17. Produse noi din struguri nematurați (acidifiant, suc) și compoziții nutritive obținute cu aplicarea acestora

Studiu de fezabilitate al fabricării produselor non-alcoolice din struguri și a compozițiilor nutritive cu utilizarea acestora. S-au efectuat calcule pentru estimarea prețurilor de realizare a acidifianților și sucurilor din struguri nematurați, astfel prețul pentru acidifiant natural constituie 3000 lei/tonă, pentru acidifiant concentrat 7500 lei/tonă, iar pentru suc prețul ajunge la 8000 lei/tonă. S-a constatat că costurile de producere a acestora ar fi accesibile întreprinderilor de procesare a strugurilor și pot fi utile la întocmirea unui plan de afaceri.

Tabelul 9. Estimarea costurilor și prețurilor pentru acidifianții și sucurile din struguri

Nr. d/o	Denumirea indicilor economici	Produse preconizate spre fabricare		
		Acidifiant natural	Acidifiant concentrat	Suc natural
1.	Cost direct, lei/tonă	1766,8	4483,8	6400,0
2.	Cost indirect, lei/tonă	870,3	2175,7	688,3
3.	Cost total, lei/tonă	2637,1	6658,7	7088,3
4.	Rentabilitate, lei/tonă	362,9 (12%)	841,2 (11,2%)	911,7 (10,7%)
5.	Preț total, lei/tonă	3000,0	7500,0	8000,0

S-au estimat și costurile totale de fabricare a legumelor conservate cu acidifiant din struguri, comparativ cu prețurile legumelor marinate și s-a stabilit care pot fi prețurile de vânzare.

Tabelul 10. Estimarea costurilor și prețurilor legumelor conservate

Nr. d/o	Denumirea indicilor economici	Produse preconizate spre fabricare			
		Tomate marinate	Tomate conservate *	Ardei marinați	Ardei conservați *
1.	Cost direct, lei/tonă	7950	7840	10210	10100
2.	Cost indirect, lei/tonă	1000	1000	1000	1000
3.	Cost total, lei/tonă	8950	8840	11210	11100
4.	Rentabilitate, lei/tonă	2050 (18,16%)	2160 (19,63%)	2790 (19,93%)	2900 (20,71%)
5.	Preț total, lei/tonă	11000	11000	14000	14000

* - tipuri de legume conservate cu acidifianți din struguri nematurați.

Estimativ, s-a propus stabilirea valorilor egale pentru prețurile de vânzare ale legumelor conservate conform rețetei tradiționale (zahăr, acid acetic, sare alimentară, verdețuri) și ale legumelor conservate conform rețetei noi (acidifiant de struguri nematurați, ½ din cantitatea de sare, verdețuri). Dat fiind faptul, că costurile directe de fabricare ale tipurilor de legume conservate cu acidifiant de struguri nematurați, sînt mai mici cu cca 110lei/tonă în raport cu cele conservate în baza rețetei tradiționale, rezultatele calculelor prezentate în tabelul de sinteză 10. arată că rentabilitatea legumelor conservate cu acidifianți din struguri este mai mare cu 0,78% - 1,47%. Costurile indirecte au fost stabilite la nivel de 1000lei/tonă.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Realizarea cercetărilor și analiza rezultatelor obținute în cadrul tezei de doctor au condus la formularea următoarelor **concluzii**:

1. A fost cercetată teoretic și experimental evoluția principalilor compuși biochimici (acizi organici, glucide, substanțe fenolice) pe durata maturării strugurilor [16].
2. S-au identificat tipurile de produse non-alcoolice ce pot fi obținute din struguri nematurați (acidifiant și suc) și procedeele tehnologice aplicabile pentru asigurarea calității acestora : tratarea enzimatică cu preparat pectolitic pentru randament sporit de must, stabilizarea tartrică cu rășină de schimb ionic, pasteurizarea conform unui regim lejer de temperatură.
3. Perioada optimă de recoltare a strugurilor nematurați pentru obținerea acidifiantului constituie faza când aceștia acumulează 10,0-14,0°Brix substanțe uscate hidrosolubile și 12,0-25,0g/dm³ aciditate titrabilă, iar pentru obținerea sucului – când strugurii au 14,0-18,0°Brix substanțe uscate hidrosolubile și 7,0-12,0g/dm³ aciditate titrabilă [18].
4. Preparatele enzimatică cu activitate pectolitică și de extracție a culorii favorizează creșterea randamentului la presare de la 5% până la 12% și dublează capacitatea antioxidantă până la valoarea de 361 mg quercetină/dm³ suc obținut din struguri roșii (Isabella).
5. Acidifianții de struguri pot fi tratați termic la temperatura de 60°C pe o durată de 20 min., datorită valorilor pH de 2,8...3,2 și 10%...14% conținut de substanțe uscate hidrosolubile.
6. Aplicarea rășinei de schimb ionic Purolite A-400 a manifestat evitarea depunerilor cristaline în sucuri de struguri în doză de 16-18g/dm³ pe durata de expunere 15-16 min, fapt stabilit prin aplicarea modelului matematic elaborat [17].
7. S-a elaborat schema optimizată de obținere a acidifianților naturali și sucurilor din struguri nematurați, respectiv a compozițiilor nutritive cu matrici din fructe/legume și acidifianți de struguri: conserve și sucuri multicompoziționale [18].

În baza cercetărilor efectuate și documentației tehnice elaborate **se recomandă**:

- *Pentru fabrici de conserve* – elaborarea procedeele de fabricare a acidifiantului și sucului din struguri nematurați, respectiv crearea de noi produse rețeta cărora să fie substituiți acizii organici acetic, citric și parțial zahărul cu acidifianți de struguri nematurați, ce conțin acizi nativi și glucide, compuși fenolici cu valoare biologică vădit superioară.
- *Pentru companii de producere a băuturilor răcoritoare* – elaborarea unor sortimente de băuturi cu folosirea acidifiantului și sucului de struguri, deoarece poate fi ameliorată valoarea nutritivă și biologică a produselor, de asemenea pot fi armonizați și indicii organoleptici – gust și aromă.

- Pentru cercetări ulterioare – crearea unor acidifianți din mere, respectiv acidifianți cupajați din mere-struguri și lărgirea sortimentului de alimente cu aplicarea acestora.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Kasper Rossetto Lynne. Verjuice, the (sometimes volatile) beverage from immature grapes. Talk show with Randall Gram, winemaker and owner of Bonny Doon Vineyard. The Splendid Table. www.splendidtable.org/story/verjuice-the-sometimes-volatile-beverage-from-immature-grape.
2. Ojeda H. ș. a. Raisins verts: de la récolte à la transformation. Application à l'élaboration de verjus. Le Progrès Agricole et viticole № 8 2007.
3. Ojeda H. ș. a. Diversification des produits de la vigne: Creation d'une filiere «Jus de raisin» https://www4.inra.fr/cepia/content/.../article+jus+raisin_presse.
4. Троян З. А. и др. Алыча - ценное универсальное сырье для производства разнообразных консервов. Достиж. науки и техн. АПК. 2002, N 3, с. 28-30. Рус.
5. Suprafața plantațiilor de vii, Producția strugurilor de masă în întreprinderile agricole, [Producția globală și producția medie la hectar de fructe, pomușoare și struguri pe anii 2006-2013](http://www.statistica.md/pageview.php?l=ro&idc=315&id=2279) <http://www.statistica.md/pageview.php?l=ro&idc=315&id=2279>.
6. BNS al Republicii Moldova. Statist. pe dom. – Ind. – [Prod. princip. prod. ind \(2005-2012\)](http://www.statistica.md/category.php?l=ro&idc=127&), [Online] Disp.: <http://www.statistica.md/category.php?l=ro&idc=127&> p. 11 (7.08.2014)
7. BNS al Republicii Moldova. Activitatea industriei Rep. Moldova în ianuarie-mai 2014, [Online] Disp.: www.statistica.md/newsview.php?l=ro&idc=168&id=4463 (07.08. 2014)
8. BNS al Republicii Moldova. Statistica pe domenii - Industrie - [Numărul de întreprinderi și unități de producție, pe tipuri de activități \(2005-2012\)](http://www.statistica.md/category.php?l=ro&idc=127&), [Online] Disponibil : <http://www.statistica.md/category.php?l=ro&idc=127&> pozitia 2 (7 august 2014)
9. Iorga E.; Golubi R.; Achimova T. Calitatea produselor agroalimentare procesate. „Akademos”, 2014, Nr. 3 (34), ISSN 1857-0461, p. 73-75.
10. Gaina B. Strugurii, vinul și proprietățile lor nutritive și curative. Biotehnologie alimentară: lucrare metodică-didactică, Chișinău, 1999, 56 p.
11. Правила размещения виноградников для создания оптимальных условий для фотосинтеза. Информация об исследованиях виноградников предоставлена специалистами института INRA (Монпелье, Франция). Напитки. Технологии и Инновации. Научно-аналитическое издание. № 1-2 (30-31) 2014, стр. 51-53.
12. Таран А. О новых требованиях к виноградникам технических сортов в Молдове., Журнал Lider Agro, HI-Tech, Октябрь 2016 № 10 (72), стр. 22-25.
13. Țirdea Constantin, Chimia și analiza vinului, Editura „Ion Ionescu de la Brad”, Iași, 2007.
14. Ribéreau-Gayon P. Les composés phénoliques des végétaux. Dunod, Paris, 1998, p. 410.
15. Технологическая инструкция по производству натурального осветленного пастеризованного виноградного сока (разработана и утверждена НПО «Нектар» 29 марта 1990 г.), Сборник технологических инструкций по производству консервов, том 2, Москва, Пищевая промышленность, ВНИИКОП, 1992., стр. 223-260.
16. Golubi R. Evoluția acizilor organici și a glucidelor în struguri. *Pomicultura, Viticultura și Vinificația*. Nr. 1 (55) 2015, pag. 32-35. ISSN 1857-3142.
17. Iorga E; Achimova T.; Golubi R. Natural acidulants from grape. In: Technical University of Moldova. *Proceedings of the International Conference Modern Technologies in the Food Industry-2014* (2014, Chisinau, 16-18 october). Ch.: S. n., „Bons Offices”, 2012, ISBN 978-9975-80-840-8., p. 210-215.

18. Golubi R., Iorga E., Linda L., Achimova T., Arnăuț S., Fiodorov S. Technologie de fabrication et opportunités d'implémentation des acidifiants à la production des conserves. Proceedings of the International Conference "Modern Technologies in the Food Industry-2016" 20-22 october, 2016, Chisinau, p. 412-416, ISBN 978-9975-87-138.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE LA TEMA TEZEI

Articole în reviste de circulație națională, categoria B

1. IORGA, E.; GOLUBI, R.; ACHIMOVA T. Calitatea produselor agroalimentare procesate. „Akademos”, 2014, Nr. 3 (34), ISSN 1857-0461, p. 73-75.
2. GAINA, B.; COBIRMAN, G.; GOLUBI, R. Produse secundare de origine vitivinicolă și utilizarea lor (studiu informativ). „Akademos”, 2018, nr 1 (48), ISSN 1857-0461, p. 70-74.

Articole în reviste de circulație națională, categoria C

3. IORGA, I.; ACHIMOVA, T.; GOLUBI, R.; FIODOROV, S.; NOJAC, E.; VLĂDICESCU, M. Alternative de valorificare a strugurilor de soiurile Vitis Labrusca. „Pomicultura, Viticultura și Vinificația”. 2012, nr. 2 [38], ISSN 1857-3142, p. 23-24.
4. LAZARIUC, A.; GOLUBI, R.; NEZALZOVA, I. Opțiune alternativă de valorificare a strugurilor de selecție autohtonă. „Pomicultura, Viticultura și Vinificația”. 2014, nr. 5 [53], ISSN 1857-3142, p. 20-21.
5. GOLUBI R. Evoluția acizilor organici și a glucidelor în struguri. *Pomicultura, Viticultura și Vinificația*. Nr. 1 (55) 2015, ISSN 1857-3142, p. 32-35.
6. GOLUBI R. Dinamica acizilor organici și glucidelor pe durata coacerii a strugurilor de soiuri Vitis Labrusca. *Agricultura Moldovei*, Nr. 5-6/2015, p. 34-38.
7. GOLUBI, R. Dinamica acumulării resveratrolilor și antranilatului de metil pe durata coacerii strugurilor de soiuri Vitis Labrusca. *Pomicultura, Viticultura și Vinificația*, 2018, nr. 1-2 [73-74], ISSN 1857-3142, p. 22-25.

Teze ale comunicărilor la congrese, conferințe, simpozioane (naționale/internaționale)

8. IORGA, E.; GOLUBI, R.; ACHIMOVA, T.; FIODOROV, S.; NOJAC, E.; VLĂDICESCU, M. Use of grape of Vitis Labrusca variety in the Republic of Moldova. In: Technical University of Moldova. *Proceedings of the International Conference Modern Technologies in the Food Industry-2012* (2012, Chisinau, 1-3 november). Ch.: S. n., „Bons Offices”, 2012, ISBN 978-9975-80-646-6., p. 259-263.
9. GOLUBI, R. Oportunitatea fabricării produselor non-alcoolice din struguri nematurizați. *Conferința Științifică Internațională a doctoranzilor „Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători”*, Teze, secțiunea Științe biologice și agricole, UnAȘM, Chișinău, 10 martie 2014, p. 43, ISBN 978-9975-4257-2-8.
10. IORGA, E.; ACHIMOVA, T.; GOLUBI, R. Natural acidulants from grape. In: Technical University of Moldova. *Proceedings of the International Conference Modern Technologies in the Food Industry-2014* (2014, Chisinau, 16-18 october). Ch.: S. n., „Bons Offices”, 2012, ISBN 978-9975-80-840-8., p. 210-215.
11. GOLUBI, R. The metabolism of nutrients in grapes Vitis Labrusca varieties during ripening. *Papers of the International Symposium EuroAliment 2015*. Faculty of Food Science and Engineering, Dunarea de Jos University of Galați, Romania, 24-26 september 2015. p. 43-45

12. GOLUBI, R., IORGA, E., ACHIMOVA, T., ARNAUT, S., FIODOROV, S., RABOTNICOVA, L. Non-alcoholic products from immature grapes of Vitis Labrusca varieties. *Papers of the International Symposium EuroAliment 2015*. Faculty of Food Science and Engineering, Dunarea de Jos University of Galați, Romania, 24-26 september 2015. p. 40-42.
13. GOLUBI, R., IORGA, E., GAINA, B. Fabrication des produits non-alcooliques obtenus du raisin immature. *Conferința națională cu participare internațională „Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective”*, 25-26 sept. 2015, Bălți/col. red.: Capcelea Valeriu [et al.]- Bălți : S. n., 2015 (Tipogr. „Indigo Color”), p. 64-68., ISBN 978-9975-3054-5-7.
14. GOLUBI, R.; IORGA E., ACHIMOVA T. Processes for producing acidifier and juice from Vitis Labrusca varieties. *Proceedings of the 8th edition of European exhibition of creativity and Innovation EUROINVENT*, 19-21 May 2016, Iași, România, p. 211, ISBN 978-606-775-212-0.
15. GOLUBI, R., IORGA, E., LINDA, L., ACHIMOVA, T., ARNĂUT, S., FIODOROV, S. Technologie de fabrication et opportunités d’implémentation des acidifiants à la production des conserves. *Proceedings of the International Conference “Modern Technologies in the Food Industry-2016”* 20-22 october, 2016, p. 412-416, ISBN 978-9975-87-138-9.
16. GOLUBI R., IORGA E., ACHIMOVA T. Procedee de producere a acidulantului și sucului din struguri de soiuri Vitis Labrusca. *Salonul Inovării și Cercetării UGAL INVENT-2017*, Ediția a III-a, 19-20 Octombrie 2017, Editor Cătălin Fetecău, Categoria invenției 6, Univ. „Dunărea de Jos” din Galați, p. 92.
17. GOLUBI R., IORGA E., ACHIMOVA T. Procedee de producere a acidulantului și sucului din struguri de soiuri Vitis Labrusca. INFOINVENT 2017, ediția XV-a, 15-18 noiembrie 2017, Catalog oficial, Secțiunea D, p. 172-173.
18. GOLUBI R., IORGA E., FIODOROV S., ARNAUT S., CRUCIRESCU D. The metabolism of organic acids and sugars in grapes. *Materialele Simpozionului Științific Internațional „Horticultura modernă – realizări și perspective”*, dedicat aniversării a 85 de ani de la fondarea Universității Agrare de Stat din Moldova Vol. 47 : Horticultură, Viticultură și vinificație, Silvicultură și grădini publice, Protecția plantelor. – 2018 : fig., tab.- Texte: lb. rom., engl., rusă.-Rez.: lb. rom., engl.-Referințe bibliogr. la sfârșitul art.-250 ex.-ISBN 978-9975-64-296-5, p. 262-266.
19. GOLUBI R. Economic perspectives of grape acidifiers production. *Conferința științifico-practică internațională „Dezvoltarea inovativă, colaborativă, incluzivă a cooperativelor: teorie, practică, perspective”*, Universitatea Cooperatist-Comercială din Moldova – 25 de ani în serviciul societății, 13-14 septembrie 2018 : Vol. 2, p. 169-173.
20. GOLUBI R., COBIRMAN G., FEDORCIUCOVA S. Indices phisico-chimiques et sensoriels de verjus. *Actes du Colloque Francophone interdisciplinaire „Sécurité alimentaire, nutrition et agriculture durable”*, 19-20 octobre 2018, Université Technique de Moldova, Chisinau, République de Moldova, ISBN 978-9975-87-428-1, p. 31-32.

Brevete de invenții:

21. GOLUBI, R.; IORGA, E.; ACHIMOVA, T. *Procedeu de producere a acidulantului și sucului din struguri de soiuri Vitis Labrusca*. Brevet de invenție MD 913 Z din 2016.01.31.

ADNOTARE

GOLUBI Roman: „Valorificarea strugurilor nematurați la obținerea compozițiilor nutritive”, teză de doctor în științe tehnice, Chișinău, 2019.

Structura tezei: teza de doctor constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, lista lucrărilor citate, anexe. Lucrarea conține (text de bază) 102 pagini, 42 tabele, 52 figuri, 10 anexe. Bibliografia cuprinde 151 de referințe. Rezultatele obținute sunt publicate în 21 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: struguri nematurizați, acizi organici, glucide, rășină de schimb ionic, stabilizare tartrică, acidifianți obținuți din struguri, sucuri, compoziții nutritive.

Domeniul de studiu: 253.01 – Tehnologia produselor alimentare de origine vegetală (Tehnologia produselor conservate).

Scopul tezei este cercetarea strugurilor nematurați cu aplicarea procedeelor moderne de procesare a acestora, pentru a obține compoziții nutritive pe baza matricilor din fructe și legume.

Obiectivele lucrării: studiul proceselor biochimice în struguri cu stabilirea perioadelor de recoltare pentru obținerea mostrelor de acidifianți și sucuri; cercetarea teoretică și practică a procedeelor ce permit mărirea randamentului de must, asigură stabilizarea tartrică și identificarea tipurilor de conserve pentru substituirea acizilor acetic și citric cu acidifianți din struguri, elaborarea proceselor tehnologice de obținere a acidifianților, sucurilor din struguri și a compozițiilor nutritive (legume și fructe conservate, sucuri) cu aplicarea acestora.

Noutatea și originalitatea științifică. Pentru prima dată în Republica Moldova s-au stabilit parametrii strugurilor nematurați pentru obținerea acidifianților și sucurilor, ulterior în aceste produse s-a determinat raportul molar dintre acizi organici, glucide, substanțe fenolice și substanțe minerale. S-a argumentat științific avantajul substituirii prin acidifianții din struguri a acizilor acetic și citric în compoziții nutritive pe baza matricilor din legume și fructe.

Problema științifică soluționată constă în elaborarea și argumentarea științifică a procesului tehnologic de obținere a produselor noi din struguri (acidifiant și suc) unde au fost aplicate procedee inovative (pasteurizare cu sarcină termică diminuată și stabilizare tartrică cu rășină de schimb ionic), care a avut ca efect valorificarea strugurilor nematurați de soiuri *Vitis labrusca* și cele intraspecifice autohtone; produsele obținute au contribuit la ameliorarea calității compozițiilor nutritive pe bază de matrici din legume și fructe.

Semnificația teoretică. S-au obținut rezultate științifice ce demonstrează posibilitatea implementării în procesul de obținere al acidifianților și sucului de struguri a procedeelor de stabilizare tartrică cu rășină de schimb ionic și a unui regim lejer de pasteurizare, respectiv aceste produse pot fi utilizate ca sursă nativă de acizi organici și glucide în compoziții nutritive.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în elaborarea procesului tehnologic de prelucrare a strugurilor nematurați de soiuri *Vitis labrusca* și intraspecifice de selecție autohtonă, cu obținerea acidifianților și sucurilor destinate creării compozițiilor nutritive din fructe și legume.

Implementarea rezultatelor științifice: Rezultatele cercetărilor au fost aprobate la diferite conferințe, simpozioane naționale și internaționale. Principiile de bază sunt incluse în instrucțiunea tehnologică de producere a acidulantului natural și sucului din struguri de soiuri *Vitis labrusca*. S-a propus tehnologii de producere a acidifianților din struguri la Fabrica de Conserve din Călărași și la Fabrica de conserve „Orhei-Vit” S.A. din or. Orhei.

АННОТАЦИЯ

ГОЛУБЬ Роман: «Использование незрелого винограда для получения пищевых композиций», диссертация на соискание ученой степени док. техн. наук, Кишинев, 2019.

Структура диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и рекомендации, списка цитируемой литературы, приложений. Работа содержит 102 страниц текста, 42 таблиц, 52 рисунка, 10 приложений. Список литературы включает 151 источника. Полученные результаты опубликованы в 21 научных работ.

Ключевые слова: виноград, органические кислоты, сахара, ионообменная смола, виннокаменная стабилизация, подкислители из винограда, соки, пищевые композиции.

Область исследования: 253.01 – Технология пищевых продуктов растительного происхождения (Технология консервированных продуктов).

Цель работы: исследование незрелого винограда с использованием современных способов их переработки, для получения пищевых композиций на основе матриц из овощей и фруктов.

Задачи исследований: изучение биохимических процессов, установление периода сбора винограда для производства безалкогольных продуктов, получение опытных партий подкислителей и соков, исследование и применение современных способов в производстве безалкогольной продукции из винограда, разработка способа стабилизации винного камня, подбор вида консервов для замещения уксусной и лимонной кислот натуральными виноградными подкислителями, разработка технологий производства подкислителей, соков, консервов из фруктов и овощей с подкислителем.

Научная новизна и оригинальность: Впервые в Молдове были получены безалкогольные продукты из незрелого винограда сортов *Vitis labrusca*, научно были обоснованы оптимальные соотношения основных питательных веществ в их составе.

Решенная научная проблема состоит в разработке и научном обосновании технологического процесса получения новых продуктов из незрелого винограда (подкислитель и сок), с применением инновативных способов (пастеризация с пониженным термическим эффектом и стабилизация винного камня с помощью ионно-обменной смолы), что привело к использованию незрелого винограда сортов *Vitis labrusca* и местных межвидовых; полученные продукты способствовали улучшению качества пищевых композиций на основе матриц из овощей и фруктов.

Теоретическая значимость. Получены научные результаты демонстрирующие возможность внедрения в процессе получения виноградных подкислителей и соков – стабилизации винного камня ионно-обменной смолой и пастеризации с пониженным термическим эффектом, соответственно использование этих продуктов из винограда в качестве натурального источника органических кислот и сахаров в пищевых композициях.

Практическая значимость состоит в разработке технологического процесса переработки винограда сортов *Vitis labrusca* и местных межвидовых, с получением подкислителей и соков для составления пищевых композиций из плодов и фруктов.

Внедрение научных результатов: Результаты исследования были утверждены на различных симпозиумах, национальных и международных конференциях. Основные принципы включены в технологическую инструкцию по производству виноградного подкислителя и сока из сортов *Vitis labrusca*. Были предложены технологии получения виноградного подкислителя для консервных заводов в Кэлэрашь и АО «Орхей-Вит» в Оргееве.

ANNOTATION

GOLUBI Roman: „Recovery of immature grapes in obtainment of nutritional compositions”, Doctoral thesis in technical sciences, Chisinau, 2019.

Thesis structure: the thesis consists of Introduction, four Chapters, Conclusions and Recommendations, Bibliography, Annexes; contains 101 basic text pages, 41 Tables, 50 Figures, 10 Annexes and 144 References. The obtained results are published in 21 scientific works.

Key words: immature grapes, organic acids, carbohydrates, ion exchange resin, tartar stabilization, acidifiers from grapes, juices, nutritional compositions.

Field of science: 253.01 - Technology of vegetable origin food products (Technology of canned products).

Research goal: The research of immature grape with modern processes application for obtention of nutritiv compositions, based on fruit and vegetables matrices.

Research objectives: the study of the biochemical processes, determination of the grape harvesting period for the non-alcoholic products obtaining, the production of the experimental batch of acidifiers and juices, the research and the application of modern processes for the non-alcoholic grape products obtaining, the elaboration of the procedure for avoiding tartar sediments, identification of types of canned for acetic and citric acid substitution with natural grapes acidifiers, the technologies developing for the production of grape acidifiers and juices, fruit and vegetable canned with their application.

Scientific novelty and originality: For the first time in Republic of Moldova parameters immature grapes were established for acidifiers and juices obtaining, further these products were determinate molar ratio between organic acids, carbohydrates, phenolic and mineral substances. Advantage of acetic and citric acids substitution to grape acidifiers in nutritive composition based on fruit and vegetables matrices was argumented scientifically.

The main scientific problem solved: elaboration and scientific argumentation a technology process of new grapes products obtaining (acidifier and juice) with applied innovative methods (pasteurization with reduced thermal effect and tartaric stabilization), which going to immature grapes recovery of *Vitis labrusca* and intraspecific autochthonous varieties; obtained products going to improving quality of nutritious compositions based on fruits and vegetables matrices.

Theoretical value: Obtained scientific results showed opportunities of tartaric stabilization and mild pasteurization methods implementation in acidifiers and juices obtaining process, further these products can be used like source of organic acids and carbohydrates in nutritious compositions.

Applicative value: Elaboration of processing immature grapes of *Vitis labrusca* and intraspecific autochthonous varieties technology process and obtaining acidifiers and juices for nutritious compositions from fruits and vegetables creation.

Implementation of scientific results: Research results have been approved at various national and international conferences and symposiums. The basic principles are included in the technological instruction for the production of natural acidulant and juice from *Vitis labrusca* varieties. The technologies for the production of grape acidifiers had been proposed to the Factory in Calarasi and the "Orhei-Vit" S.A. in Orhei.

GOLUBI ROMAN

**VALORIFICAREA STRUGURILOR NEMATURAȚI
LA OBȚINEREA COMPOZIȚIILOR NUTRITIVE**

**253.01. TEHNOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE
DE ORIGINE VEGETALĂ**

Autoreferatul tezei de doctor în științe tehnice

Aprobat spre tipar: data	Formatul hîrtiei 60x84 1/16
Hîrtie ofset. Tipar RISO.	Tiraj 50 ex.
Coli de tipar: 2,0	Comanda nr.

U.T.M. 2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare, 168

Editura „Tehnica-UTM”

2045, Chișinău, str. Studenților, 9/9.