

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

privind implementarea proiectului

“METODE ELECTROMAGNETICE PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA PROCEDEELOR VINICOLE”

PN-II-PT-PCCA-2013-4-2225/

170 din 01/07/2014

Etapa II /2015

REZUMAT

**REALIZARE ECHIPAMENT DE LABORATOR
PENTRU TRATAREA MUSTUELII/BOSTINĂ.
EXPERIMENTĂRI ȘI MĂSURĂTORI DE
PARAMETRI.**

**PROGRAME DE SOLUȚIONARE ȘI PROIECTARE A
INSTALAȚIILOR
CU EFECT PEF.**

DISEMINARE REZULTATE

Cuprins

| | Pag. |
|---|-------------|
| Etapa II. Realizare echipament de laborator pentru tratarea mustuelii/bostina. Experimentări și măsurători de parametri. Programe de soluționare și proiectare a instalațiilor cu efect PEF. Diseminare rezultate..... | 3 |
| Act. II.1. Realizare echipament de laborator pentru tratarea mustuelii/bostina prin electroplasmoliză..... | 3 |
| II.1.1. Introducere..... | 3 |
| II.1.2. Realizare echipament de laborator WINETECH..... | 3 |
| Act. II.2. Experimentări tratare a mustuelii/ bostină la diferite forme de undă a curentului electric și intervale de expunere..... | 4 |
| II.2.1. Introducere..... | 5 |
| II.2.2. Tratarea mustuelii/ boștinei la diferite forme de undă ale curentului electric..... | 6 |
| II.2.3. Analize fizico-chimice..... | 11 |
| II.2.4. Analize biochimice..... | 9 |
| II.2.4.1. Analiza amprentei UV-VIS a probelor de vin tratate/netratate în câmp de înaltă frecvență (MW)/câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)..... | 9 |
| Concluzii..... | 10 |
| Bibliografie..... | 10 |
| Act. II.3 Programe de soluționare și proiectare a instalațiilor cu efect PEF..... | 10 |
| Act. II.4. Analiza mustuelii/boștinei comparativ tratată-netratată. Stabilirea contribuției factorilor care concură la apariția fenomenului electroplasmotic (parțial)..... | 12 |
| II.4.1. Analiza comparativă a conținutului de pigmenți antocianici din amprenta spectrală VIS..... | 12 |
| II.4.2. Analiza de culoare..... | 17 |
| II.4.4. Analiza senzorială..... | 23 |
| Concluzii..... | 25 |
| Bibliografie..... | 26 |
| Act. II.5. Algoritmi eficienți de soluționare a problemei de câmp electromagnetic în mustuală/boștină cuplate cu problema de difuzie termică (parțial)..... | 26 |
| Diseminare rezultate..... | 38 |

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
la contractul de finanțare nr. 170/2014,
Cod proiect: PN-II-PT-PCCA-2013-4-2225

“Metode electromagnetice pentru îmbunătățirea procedeelor vinicole” WINETECH

ETAPA II: REALIZARE ECHIPAMENT DE LABORATOR PENTRU TRATAREA MUSTUELII/BOSTINA. EXPERIMENTĂRI ȘI MĂSURĂTORI DE PARAMETRI. PROGRAME DE SOLUȚIONARE ȘI PROIECTARE A INSTALAȚIILOR CU EFECT PEF. DISEMINARE REZULTATE

Activitatea II.1: Realizare echipament de laborator pentru tratarea mustuelii/bostină prin electroplasmoliză

II.1.1. Introducere

Calitatea vinului depinde în mare măsură de tehnologia de fabricație. Schema tehnologică de prelucrare a strugurilor este determinată de tipul de vin ce urmează să-l obținem, de respectarea cerințelor oenologice specifice vinificației, cât și de factorii economici.

Cele mai optime scheme sunt cele scurte, care transformă strugurii în must în minimum de timp, care dau musturi suficient de limpezi cu burbă puțină și rezistență la oxidare. Ținând seama de aceste considerente, la obținerea vinurilor de consum curent, apare rațională schema: zdrobirea - desciorchinarea - pomparea (ZDP) - scurgerea mecanică (SM) - presarea continuă (Pc), iar pentru vinurile de calitate superioară: zdrobirea - desciorchinarea - pomparea (ZDP) - presarea discontinuă (PMR, PP) – presarea continuă.

Metodele electromagnetice permit a fi cele mai eficiente proceduri de îmbunătățire a separării lichid-solid. Injectarea unui curent continuu, a fost studiată în literatură, conducând la concluzia unei eficiențe crescute, datorită combinației dintre efectul presiunii și electroosmoză.

Identificarea unor oportunități tehnologice a căror utilitate a fost demonstrată în diferite ramuri ale cunoașterii științifice în vederea îmbunătățirii proceselor de prelucrare a strugurilor, condiționare a mustului și obținerea vinului. Din păcate, curentul continuu poate produce efecte nedorite de electroliză care degradează calitatea produsului.

Aplicarea unei tensiuni alternative de diferite forme (cel mai adesea în impulsuri) înlătură acest dezavantaj și are ca efect spargerea celulei, fenomen numit ELECTROPLASMOLIZĂ. Este de așteptat ca eficiența aplicării impulsurilor de câmp electric (PEF) să depindă de: tipul celulei, amplitudinea impulsului, durata impulsului, numărul impulsurilor etc. Rezultatele preliminare arată că:

- Utilizarea câmpurilor electrice la procesarea mustuelii a demonstrat oportunitatea acestei tehnici în obținerea unor rezultate optime prin creșterea randamentului în must, creșterea extractivității și reducerea vâscozității mustului.
- Aplicarea câmpurilor electrice pulsatile la procesarea strugurilor și a mustului asigură posibilitatea păstrării în vinul obținut a unor cantități apreciabile de componente valoroase de tipul polifenolilor, flavonelor, catechinelor dar și de valori mari cu efect benefic ale puterii antiradicalice și antioxidante, elemente ce configurează profilul valoros al vinului.

II.1.2. Realizare echipament de laborator WINETECH

Echipamentul de laborator (**Figura II.1**) realizat în cadrul acestei etape se compune din următoarele părți principale:

Sursa de alimentare - asigurarea condițiilor pentru electroplasmoliza strugurilor definite în etapa 1 (tensiune continuă de 240V și un curent maxim de 5A) a fost efectuată prin realizarea unei surse de alimentare formată prin inserierea a 5 surse de tensiune continua de tip SP-240-48. Sursa de alimentare astfel realizată permite reglajul tensiunii în intervalul 0 ... 240 Vcc. Pentru a evita apariția arderilor (degradări ale materiei prime – boștina), curentul stabilit între cei 2 tamburi aflați la o distanță de 2 mm unul față de altul nu trebuie să depășească valoarea de 2A. Pentru aceasta, sursa permite reglajul tensiunii în intervalul 0-240 V, curentul fiind monitorizat cu un ampermetru înseriat în circuitul electric.

Aparate de măsură - asigură măsurarea și indicarea principalilor parametrii electrici (curent, tensiune) aplicați celor 2 două role de strivire (tamburi) printre care trece boștina supusă procesului de electroplasmoliză.

Cadru susținere - este realizat din profil rectangular din oțel 40x40x2 și constituie baza de fixare a principalelor elemente ale echipamentului (lagare, axe, carcasa, suportii port perii, elemente de protecție).

Distanța între suportii port perii este 100 ± 1 mm. Lagărele axelor se fixează pe suport cu șuruburi M8x40 și permit reglajul distanței dintre cei 2 tamburi în intervalul 0 - 3 mm.

Colector (ansamblu perie - inel) - asigură conectarea la circuitul electric a roților de strivire (tamburi) aflate în mișcare de rotație. Inelul colector se fixează pe ax prin lipire în dreptul periei colectoare.

Ansamblul perie-inel colector montate pe suport permite rotația celor două axe angrenate de roți dințate în sensuri diferite de rotație.

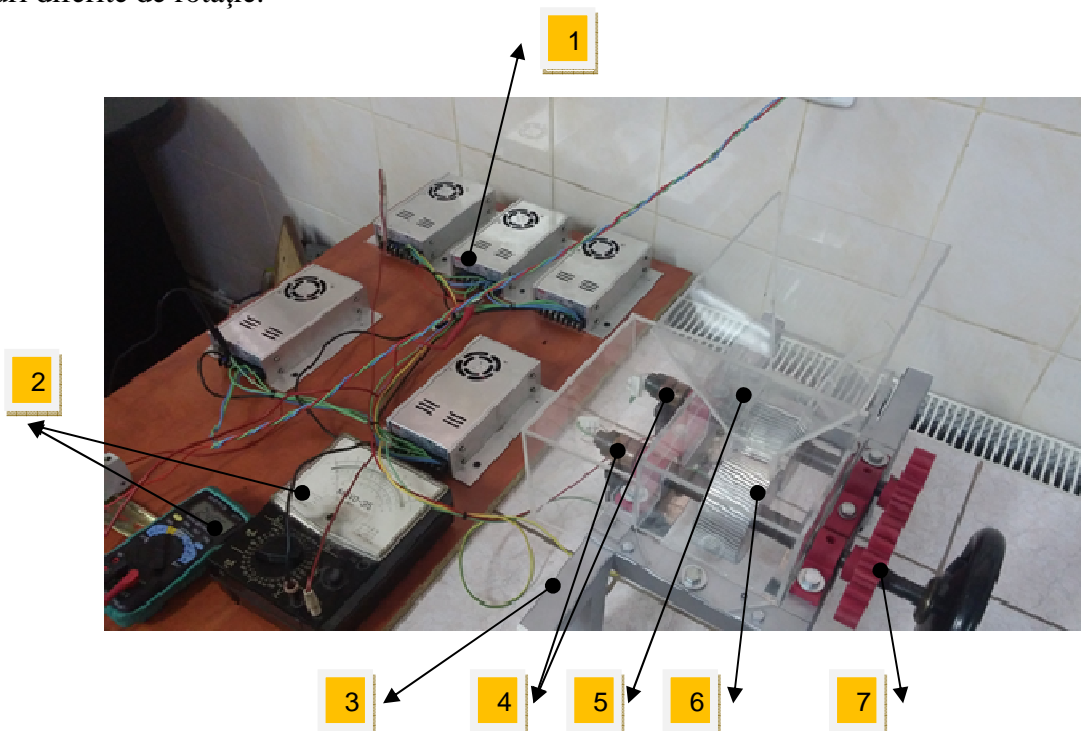


Figura II.1. Echipamentul de laborator:

- 1 - Sursa de alimentare; 2 - Aparate de măsură (tensiune, curent); 3 - Cadru susținere;
- 4 - Colector (ansamblu perie –inel colector); 5 – Carcasa; 6 - Role de strivire (Tamburi);
- 7 - Mecanismul de acționare tamburi (axe, lagare, roți dințate, manivelă)

Carcasa - este fixată pe cadrul de susținere și permite conducerea și ghidarea materiei prime (boștina) între rolele de strivire (tamburi) alimentate la sursa de curent continuu pentru declanșarea procesului de electroplasmoliză. Prin rotația manuală a manivelei, cele două axe sunt puse în mișcare, tamburii se rotesc în sens contrar și boștina trece printre cei 2 tamburi alimentați la sursa de alimentare și astfel are loc procesul de electroplasmoliză. Pentru vizualizarea procesului carcasa este realizată din plexiglas transparent și are o formă specială pentru ușurarea procesului tehnologic (respectiv aducerea boștinei în contact cu cei doi tamburi).

Role de strivire (Tamburi) - sunt realizate dintr-un aliaj de Aluminiu au construcție specială: diametru de 95 mm și 72 de canale pe generatoare decalate la 5 grade și înclinate la 5 grade față de orizontală. Adâncimea canalelor este de 5 mm. Forma dinților astfel obținută este ascuțită la capăt.

Mecanismul de acționare tamburi (axe, lagare, roți dințate, manivelă) - fiecare tambur este montat pe un ax, fixat pe cadru prin intermediul lagarelor. Lagarele sunt executate dintr-un material nemetalic (poliamidă), pentru a asigura izolația față de sursa de alimentare. Pe ax este fixat deasemenea și colectorul. Cele două axe sunt puse în mișcare de rotație cu ajutorul unui sistem de angrenare cu roți dințate (diametru exterior 104 mm, număr de dinți 19).

Activitatea II.2: Experimentări tratare a mustuieli/ bostină la diferite forme de undă a curentului electric și intervale de expunere

Tehnologiile tradiționale de prelucrare a diferitelor produse alimentare se bazează pe procesele termice care au rolul de a inactiva/altera diferite microorganisme pentru a mări durata de conservare a produsului și pentru a îmbunătăți diferiți parametri ai acestuia.

În multe cazuri procesul termic are efecte negative asupra proprietăților fiziologice, nutriționale, senzoriale și uneori funcționale ale produsului.

În ultimele decenii procesarea în câmp electric pulsatoriu (PEF) a primit o atenție considerabilă datorită potențialului său de a îmbunătăți calitatea produselor alimentare sau pentru a crea alternative la metodele convenționale cu privire la prelucrarea acestora. Este recunoscut faptul că procesarea în câmp electric pulsatoriu (PEF) poate livra sucuri de fructe în condiții de siguranță, cu proprietăți senzoriale și nutritive proaspete. Studiile prezentate în literatura științifică arată că utilizarea diferitelor forme de undă ale curentului electric (efectul PEF) contribuie la inactivarea microorganismelor, la perturbarea materialului celular. Efectul PEF poate fi utilizat pentru a crește eficacitatea de extracție a diversilor compuși bioactivi.

O primă aplicație comercială a procesării în câmp electric pulsatoriu (PEF) a sucurilor de fructe a fost lansată în 2006 în Statele Unite ale Americii. De atunci, echipamentele de procesare la scară industrială pentru produse lichide și solide au fost dezvoltate și în Europa. În 2009 a fost instalată o linie industrială de conservare a sucului folosind impulsuri de 20 kV/cm, rezultând o temperatură cuprinsă între 40...50 °C pentru sucuri și pireuri de citrice. Costurile de transformare PEF sunt în intervalul de 0.02...0.03 \$/l și sunt justificate ca urmare a accesului la noi piețe.

Cu toate acestea, în ciuda succesului comercial, există încă mulți factori necunoscuți asociați procesării în câmp electric pulsatoriu (PEF) a sucurilor de fructe și citrice și multe rapoarte contradictorii în literatura de specialitate.

II.2.1. Tratarea mustuiei/ boștinei la diferite forme de undă ale curentului electric

Dezvoltarea unor produse viniviticole de calitate superioară reprezintă o mare provocare a tehnologiilor actuale, cele mai importante componente care duc la implementarea de noi tehnologii de prelucrare a produselor viticole îl reprezintă costul și rentabilitatea, reflectată în primul rând în calitatea produselor finale. Ținând cont de aceste considerente, pătrunderea vinurilor românești pe piața internațională și mai ales pe cea a Uniunii Europene reprezintă o mare provocare, țara noastră având podgorii întinse cultivate cu soiuri alese de struguri. Găsirea unor tehnologii cât mai eficiente de prelucrare a strugurilor prin extragerea cât mai completă a compușilor utili în produsele viniviticole reprezintă o abordare actuală pentru cercetători.

Sensibilitatea microorganismelor la procesarea în câmp electric pulsatoriu (PEF) depinde de caracteristicile celulelor, cum ar fi structura și mărimea [6]. În plus factori cum ar fi: pH-ul produsului, prezența apei, conductivitatea electrică pot influența eficiența acestei tehnologii asupra unor reacții biochimice care contribuie la inactivarea microorganismelor [3].

Deși mecanismele care stau la baza procesării în câmp electric pulsatoriu (PEF) nu sunt încă pe deplin explicate pe bază moleculară, rezultatele obținute arată schimbări importante în ceea ce privește permeabilitatea membranei celulelor [5]. Acest efect poate contribui la inactivarea microorganismelor și la transferul de masă în procesul de extracție și uscare.

De obicei produsul este plasat între 2 electrozi și sunt expuși unui câmp electric pulsatoriu. Intensitatea câmpului electric E generată de perechea de electrozi este dată de relația:

$$E = \frac{U}{d} \quad (\text{II.1})$$

Puterea câmpului electric, temperatura, durata tratamentului și consumul specific de energie sunt principalii parametri care afectează gradul de inactivare microbiană [1]. Pentru a asigura o inactivare microbiană eficientă, intensitatea câmpului electric se recomandă să fie în domeniul 20...50 kV/cm, durata de impuls între 1...10 μ s iar energia specifică între 50...1000 kJ/kg [7]. Cu toate acestea multitudinea de parametri variabili produși de aplicarea procesării în câmp electric pulsatoriu (PEF), precum și caracteristicile produselor alimentare necesită un studiu sistematic al influenței individuale al acestor parametri privind reacțiile care apar.

În cadrul studiului nostru am considerat 3 soiuri de struguri: Muscat Ottonel, Merlot, Pinot Noir, aplicând 2 metode neconvenționale, câmp electric pulsatoriu (PEF) I_{I^*} și respectiv câmp de înaltă frecvență (MW), în prima etapă din fluxul tehnologic de producere a vinului.

Pentru obținerea vinului pornind de la cele trei soiuri de struguri au fost parcurse următoarele etape:

1. Boabele de struguri au fost dezinfectate și zdrobite cu ajutorul unui dezinfectant-zdrobitor, rezultând mustuiala, care a fost împărțită în trei părți. O parte a fost tratată în câmp electric pulsatoriu (PEF) I , centrifugare urmată de tratatrea în câmp electric pulsatoriu (PEF) I^* , o altă parte a fost tratată în câmp de înaltă frecvență iar a treia parte a rămas netratată. Din această etapă s-au colectat probe

pentru analize fizico chimice (pH, aciditate titrabilă, indice de refracție Brix) și analize biochimice (determinarea polifenolilor totali, determinarea flavonoidelor totale, determinarea antocianilor totali și capacitatea antioxidantă determinată prin 3 metode diferite, DPPH, ABTS și FRAP). (Figura II.2.)

2. Mustuiala provenită de la boabele de struguri atât tratați cât și netratați în câmp electric pulsatoriu (PEF)/în câmp de înaltă frecvență a fost apoi presată cu ajutorul unei prese manuale cu șurub, după care mustul a fost însămânțat cu drojzii selecționate [2].
3. Drojdiile utilizate au fost Lallemand cu putere mare alcooligenă și rezistență la temperaturi scăzute. Fermentarea a fost protejată fără temperatură controlată. Durata fermentației a fost între 11 și 14 zile. După fermentare am procedat la pritor deschis, separând drojdia. După fermentare am procedat la protejarea cu metabisulfid de potasiu 150 mg/l și tratament cu bentonită de un g/l. După 12 zile de limpezire vinurile aproape toate au reacționat pozitiv, în final fiind limpezi și stabile.



Figura II.2. Tratarea mustuiei/boștinei în câmp electric pulsatoriu

II.2.2. Analize fizico-chimice

Boabele de struguri conțin o cantitate mare de fitochimicale care contribuie la caracteristicile senzoriale ale vinului, cum sunt: culoarea, aroma, brunificarea și astringența. Acești compuși bioactivi prezintă și efecte benefice asupra sănătății. Cel mai studiat grup din categoria fitochimicalelor sunt polifenolii, metaboliții secundari cu structuri chimice și funcții diverse, care sunt biosintetizate de-a lungul creșterii plantei sau ca răspuns la diverse forme de stres provenite din mediu. Una din proprietățile biologice ale polifenolilor este activitatea antioxidantă, astfel aceștia pot acționa prin îndepărtarea radicalilor liberi, chelatarea metalelor prevenind astfel peroxidarea lipidelor, distrugerea AND-ului.

Pentru cele trei soiuri de struguri (Muscat Ottonel, Merlot, Pinot Noir) am efectuat analize fizico-chimice și biochimice în diferite etape ale procesului de producere ale vinului. Analizele fizico-chimice realizate atât în cazul mustuiei tratate/netratate cât și a vinului obținut au fost: **determinarea pH-ului, determinarea acidității titrabile, determinarea indicelui de refracție/ grade Brix (%)**.

Determinarea pH-ului

Cunoașterea pH-ului în tehnologia vinului, prezintă o importanță deosebită, deoarece influențează direct proprietățile gustative ale vinului, limpiditatea, culoarea vinurilor roșii și condițiile de dezvoltare a microorganismelor utile dar și patogene ale vinului. Rezultatele cu privire la pH-ul obținut din cele patru probe netratate/ tratate în câmp de înaltă frecvență, respectiv în câmp electric pulsatoriu (PEF)/ sunt prezentate în **Tabelul II.1.**

Determinarea acidității titrabile

Determinarea acidității, este una din determinările cele mai importante, pentru că aciditatea determină calitatea mustului și mai târziu a vinului. Aciditatea din struguri și must este formată în principal din acizii tartric, malic și într-o proporție mai mică din acidul citric. În vin se regăsesc acizii prezenți în struguri la care se mai adaugă și acizii care se formează în urma sau în timpul fermentațiilor, cum ar fi acidul carbonic, acidul acetic, acidul propionic, acidul lactic, acidul succinic. Aciditatea probelor s-a realizat prin metodă titrimetrică, prin neutralizarea acidității probelor cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,1M cu factor cunoscut ($F= 1,0018$). Rezultatele obținute sunt exprimate în g/L acid tartric, conform relației (2.2.) și sunt prezentate în **Tabelul II.2.a.b.**

Tabelul II.1.

Determinarea pH-ului probelor de mustială și vin netratate sau tratate în câmp de înaltă frecvență (MW)/câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

| MUST | | media pH | sd |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------|
| MUSCAT OTTONEL | Netratat | 3.48 | 0.04 |
| | MW | 3.58 | 0.02 |
| | I | 3.76 | 0.02 |
| | I* (centrifuga) | 3.67 | 0.03 |
| PINOT NOIR | Netratat | 3.50 | 0.08 |
| | MW | 3.30 | 0.03 |
| | I | 3.36 | 0.05 |
| | I* (centrifuga) | 3.38 | 0.02 |
| MERLOT | Netratat | 3.47 | 0.04 |
| | MW | 3.36 | 0.04 |
| | I | 3.41 | 0.07 |
| VIN | | media pH | sd |
| MUSCAT OTTONEL | Netratat | 2.90 | 0.07 |
| | MW | 3.37 | 0.03 |
| | I | 2.96 | 0.03 |
| | I* (centrifuga) | 3.43 | 0.02 |
| PINOT NOIR | Netratat | 2.95 | 0.07 |
| | MW | 2.86 | 0.03 |
| | I | 2.88 | 0.05 |
| | I* (centrifuga) | 2.99 | 0.02 |
| MERLOT | Netratat | 2.94 | 0.14 |
| | MW | 2.79 | 0.02 |
| | I | 2.83 | 0.02 |

$$\text{Aciditate totală} = \frac{V_p \cdot F \cdot 0.0075}{10} \cdot 1000 \text{ g/l acid tartric} \quad (\text{II.2})$$

unde: V_p – reprezintă volumul de NaOH 0,1M folosit la titrarea probelor; F - factorul soluției de NaOH 0,1M (1,0018); 10 - reprezintă ml de probă folosită la titrare; 1000 – convertirea rezultatelor în litru.

Tabelul II.2.a

Determinarea acidității titrabile a probelor de mustială netratate/ tratate în câmp de înaltă frecvență (MW)/câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

| MUST | | g acid tartric/L | sd |
|-----------------------|-----------------|-------------------------|-----------|
| MUSCAT OTTONEL | Netratat | 5.72 | 0.65 |
| | MW | 5.48 | 0.11 |
| | I | 5.03 | 0.11 |
| | I* (centrifuga) | 5.26 | 1.06 |
| PINOT NOIR | Netratat | 6.01 | 0.21 |
| | MW | 9.02 | 0.48 |
| | I | 7.89 | 2.44 |
| | I* (centrifuga) | 8.90 | 1.65 |
| MERLOT | Netratat | 5.86 | 0.21 |
| | MW | 6.54 | 0.32 |
| | I | 6.39 | 7.25 |

Tabelul II.2.b

Determinarea acidității titrabile a probelor de vin netratate/ tratate în câmp de înaltă frecvență (MW)/câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

| VIN | | g acid tartric/L | sd |
|-----------------------|-----------------|------------------|------|
| MUSCAT OTTONEL | Netratat | 5.76 | 0.17 |
| | MW | 4.66 | 0.00 |
| | I | 5.11 | 0.26 |
| | I* (centrifuga) | 4.61 | 0.74 |
| PINOT NOIR | Netratat | 3.71 | 0.38 |
| | MW | 3.61 | 1.04 |
| | I | 3.41 | 0.35 |
| | I* (centrifuga) | 3.16 | 0.26 |
| MERLOT | Netratat | 4.31 | 0.68 |
| | MW | 5.26 | 1.65 |
| | I | 4.31 | 0.57 |

Determinarea indicelui de refracție/ grade Brix (%)

Determinarea glucidelor din probe s-a realizat cu ajutorul refractometrului de tip Abbe, prin determinarea indicelui de refracție. Citirea se face în Brix (unitatea de măsurare a glucidelor dintr-o soluție apoasă), iar conversia se face cu ajutorul unui tabel de transformare în grame glucide/L (1 Brix = 10,04g/L la 20°C). Rezultatele obținute sunt prezentate în **Tabelul II.3**.

Tabel II.3

Determinarea indicelui de refracție Brix (%) a probelor de mustuală și vin netratate/tratate în câmp de înaltă frecvență (MW)/câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

| MUST | | nD | | Bx(%) | |
|-----------------------|-----------------|----------|----------|--------|--------|
| | | MD | SD | MD | SD |
| MUSCAT OTTONEL | Netratat | 1.364371 | 0.000696 | 20.367 | 0.7843 |
| | MW | 1.364542 | 0.000782 | 19.900 | 0.1261 |
| | I | 1.359492 | 0.000996 | 17.475 | 0.5311 |
| | I* (centrifuga) | 1.364708 | 0.000642 | 20.600 | 0.5135 |
| PINOT NOIR | Netratat | 1.361992 | 0.000536 | 18.183 | 0.3433 |
| | MW | 1.363225 | 0.001320 | 19.717 | 0.7849 |
| | I | 1.363063 | 0.000322 | 19.550 | 0.2067 |
| | I* (centrifuga) | 1.364900 | 0.000295 | 20.892 | 0.2843 |
| MERLOT | Netratat | 1.361917 | 0.000229 | 18.925 | 0.1485 |
| | MW | 1.361917 | 0.000229 | 18.925 | 0.1485 |
| | I | 1.363525 | 0.000241 | 19.800 | 0.1314 |
| VIN | | nD | | Bx(%) | |
| | | MD | SD | MD | SD |
| MUSCAT OTTONEL | Netratat | 1.340533 | 0.000058 | 5.217 | 0.0289 |
| | MW | 1.341183 | 0.000161 | 5.633 | 0.1155 |
| | I | 1.340533 | 0.000058 | 5.217 | 0.0289 |
| | I* (centrifuga) | 1.340933 | 0.000115 | 5.433 | 0.1155 |
| PINOT NOIR | Netratat | 1.340633 | 0.000058 | 5.233 | 0.0289 |
| | MW | 1.340600 | 0.000173 | 5.333 | 0.0577 |
| | I | 1.341167 | 0.000289 | 5.483 | 0.0289 |
| | I* (centrifuga) | 1.340933 | 0.000115 | 5.483 | 0.0289 |
| MERLOT | Netratat | 1.341283 | 0.000104 | 5.673 | 0.0681 |
| | MW | 1.341833 | 0.000289 | 5.933 | 0.1155 |
| | I | 1.342217 | 0.000029 | 6.250 | 0.0500 |

Notă: colorarea celulelor s-a realizat pentru nD și Bx separat simultan pentru probele MUST și VIN – gradientul de culoare este de la verde (valori minime) la roșu (valori maxime) cu trecere prin galben (pentru mediana).

II.2.3. Analize biochimice

II.2.3.1. Analiza amprentei UV-VIS a probelor de vin tratate/ netratate în câmp de înaltă frecvență (MW)/câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

Înainte de efectuarea analizelor biochimice s-a realizat un screening UV-VIS a tuturor probelor din cele trei etape, cu scopul de a observa absorbțiile maxime specifice diferiților compuși bioactivi. Spectrele UV-VIS a problemelor de vin sunt prezentate în **Figura II.3 (A, B, C)**.

Notă: colorarea celulelor s-a realizat pentru Aria și Intensitate maximă separat simultan pentru probele MUST și VIN – gradientul de culoare este de la verde (valori minime) la roșu (valori maxime) cu trecere prin galben (pentru mediana).

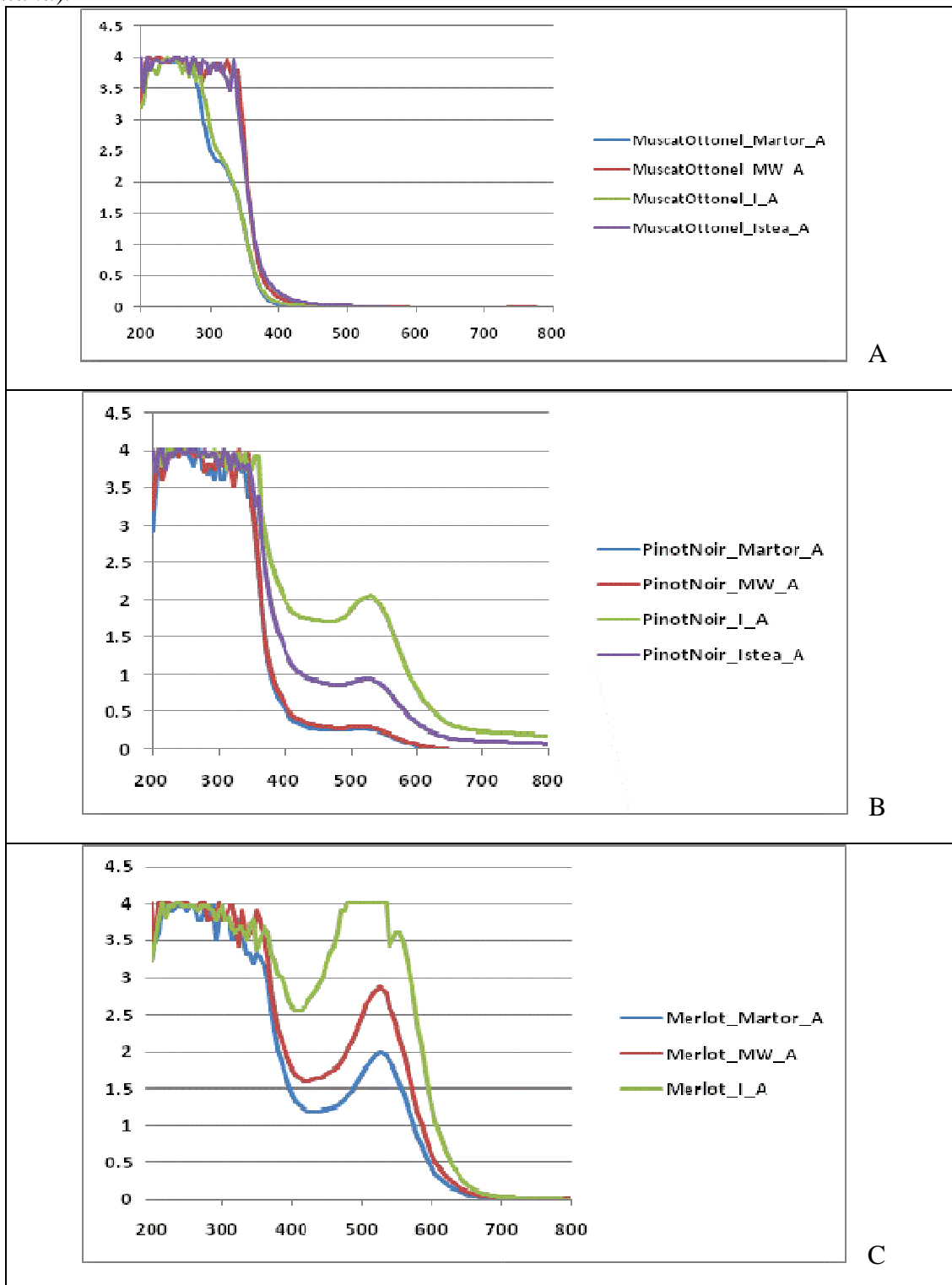


Figura II.3. Spectrul UV-VIS a probelor de vin netratate sau tratate în câmp în câmp de înaltă frecvență (MW)/câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*):

A - Muscat Ottonel; B - Pinot Noir; C - Merlot

Concluzii

Studiul întreprins în cadrul acestei etape își propune să ofere o imagine de ansamblu cuprinzătoare a cunoștințelor științifice actuale, a efectelor procesării în câmp electric pulsatoriu (PEF), respectiv în câmp de înaltă frecvență, asupra aspectelor microbiene, enzimatic, nutritive, senzoriale și stabilirea unui flux tehnologic pentru procesarea strugurilor.

Prin aplicarea câmpului electric pulsatoriu (PEF), se obține o inactivare microbiană în vin și o creștere a calității produsului final.

Bibliografie

1. Alvarez I., Condon S., Raso J., (2006) - *Microbial inactivation by pulsed electric fields*. Pulsed electric fields technology for the food industry. New York: Springer. p. 97–130.
2. Anghel și colab (1991)- *Biologia și tehnologia drojdiilor*. Editura Tehnică București.
3. Aronsson K., Rönner U., (2001) - *Influence of pH, water activity and temperature on the inactivation of Escherichia coli and Saccharomyces cerevisiae by pulsed electric fields*. Innov Food Sci Emerg Technolgies, 2:105–12.
4. Bukow R., Sieh Ng., and Toepfl S., (2013) - *Pulsed Electric Field Processing of Orange Juice: A Review on Microbial, Enzymatic, Nutritional, and Sensory Quality and Stability*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety Volume 12, Issue 5, pages 455–467.
5. Gásková D., Sigler K., Janderová B., Plásek J., (1996) - *Effect of high-voltage electric pulses on yeast cells: factors influencing the killing efficiency*. Bioelectrochem Bioenerget, 39:195–202.
6. Toepfl S., Heinz V., Knorr D., (2006) - *Applications of pulsed electric fields technology for the food industry*. In: Raso J, Heinz V, editors. Pulsed electric fields technology for the food industry. New York: Springer. p.197–222.
7. Toepfl S., Heinz V., Knorr D., (2007) - *High intensity pulsed electric fields applied for food preservation*. Chem Eng Process 46:537–46.

Activitatea II.3. Programe de soluționare și proiectare a instalațiilor cu efect PEF. UPB

O direcție importantă a cercetărilor din cadrul acestui contract este realizarea unui sistem format din 2 tamburi conductori, care se rotesc în sensuri contrare și care antrenează boștina. Dispozitivul cu cei doi tamburi a fost realizat de partenerul P2_ ICPE București. Tensiunea dintre tamburi conduce la producerea tensiunii de străpungere pe membrana celulelor cojilor boabelor de struguri.

A fost necesară soluționarea unor probleme deosebit de complicate. Prezintăam în continuare aceste probleme și modul în care au fost rezolvate.

1. În momentul în care membranele sunt străpunse, curentul crește foarte mult și boștina începe să fiarbă între tamburi. Fenomenul a fost confirmat experimental.

Soluții:

- 1.1. Aplicăm pe tamburi tensiune în impulsuri, având frecvența corelată cu turația tamburilor. Dezavantajul: este greu să fie realizată această corelare, deoarece proprietățile boștei pot să difere foarte mult.
- 1.2. Inserierea unui reostat între sursă și tamburi, care să confere o caracteristică u-i scăzătoare, de tip transformator de sudură (evident, în cazul nostru, avem tensiune continuă). Dezavantaj: randamentul instalației este redus.
2. “Pata” descărcării rămâne fixată într-o zonă aflată la o anumită distanță pe lungimea tamburilor. Doar boasca care trece prin zona petei este tratată.

Soluții:

- 2.1. Suprafețele tamburilor au striații înclinate (asemănător dinților înclinați ai mașinilor electrice). Unghiul de înclinare al dinților de-a lungul axei tamburului este astfel ales încât sfârșitul unui dinte corespunde începutului dintelui următor. În echipamentul de laborator realizat, se opun dinții celor doi tamburi. Dezavantajul soluției constă în faptul că în șanțurile tamburilor se adună boștina ce nu poate fi tratată și, în plus, transportul boștinei prin rotația tamburilor se îngruzează.
- 2.2. Cuplarea tamburilor cu striații înclinate astfel încât dinții unui tambur să se învecineze cu șanțurile tamburului opus (asemănător roților dințate).

În **Figura II.2.** sunt prezentate, intensitățile câmpului magnetic în momentul în care vârful dintelui unei roți (cea de jos, în fig.) se află în dreptul mijlocului creștăturii celeilalte roți, iar în **Figura II.4.** sunt desenate

echipotențialele. In **Figurile II.5. și II.7** sunt prezentate aceleași mărimi, după rotirea celor două roți cu o jumătate de pas dentar (unghiular).

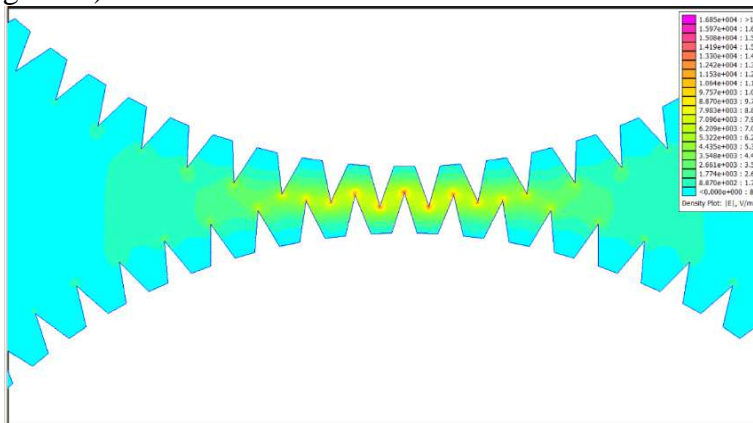


Figura II.4. Intensitatea câmpului electric la un unghi de referință inițial

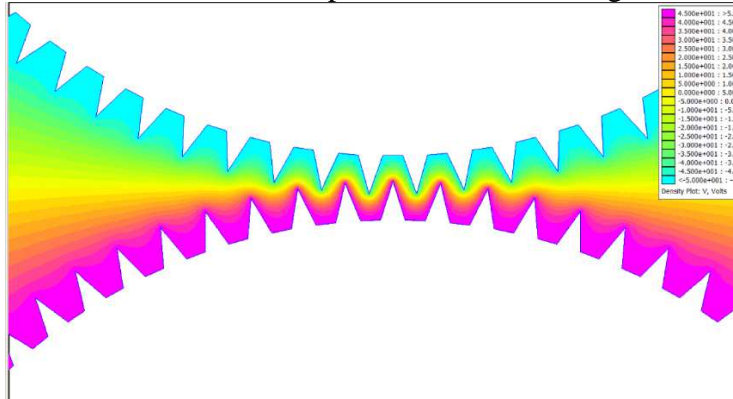


Figura II.5. Potențialul electric la un unghi dereferință inițial

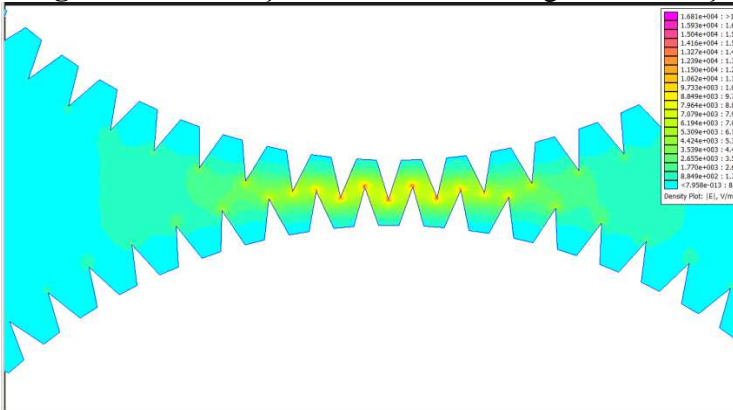


Figura II.6. Intensitatea câmpului electric după rotirea celor 2 roți cu o jumătate de pas dentar

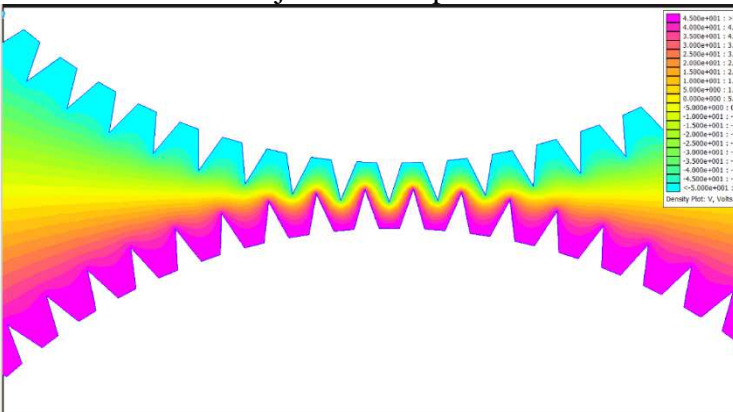


Figura II.7. Potențialul electric după rotirea celor 2 roți cu o jumătate de pas dentar

Obiective.

1) Este evident faptul că vârful dintelui produce o concentrare mare a intensității câmpului electric, favorabilă inițierii descărcării electrice.

2) Pentru realizarea modelului funcțional (Etapa III) este utilă analiza unei forme cât mai eficiente pentru cele 2 roți: număr de dinți, de unde rezultă înclinarea lor; adâncimea dinților; forma dinților.

Concluzie. In ultima etapă se va încerca realizarea soluției 2.2, adaptată la dispozitivul deja realizat.

Activitatea II.4. Analiza mustuielii/boștinei comparativ tratată-netratată. Stabilirea contribuției factorilor care concură la apariția fenomenului electroplasmotic (parțial)

II.4.1. Analiza comparativă a conținutului de pigmenți antocianici din amprenta spectrală VIS

Pigmenții antocianici prezintă un maxim de absorbție în domeniul vizibil (VIS) în jurul lungimii de undă de 520 nm, pot exista shift-ri ale acestei poziții datorate concentrațiilor diferite de compuși bioactivi și a pH-ului diferit al probelor de vin.

Concentrația unui component biochimic este caracterizată de aria și intensitatea maximului caracteristic. Rezultatele acestor parametrii spectrali (Aria și Intensitatea maximului) sunt prezentate în **Tabelul II.4** pentru probele de vin Pinot Noir și **Tabelul II.5** pentru probele de vin Merlot.

Notă: colorarea celulelor s-a realizat pentru Aria și Intensitate maximă separat simultan pentru probele de vin – gradientul de culoare este de la verde (valori minime) la roșu (valori maxime) cu trecere prin galben (pentru mediana).

Tabelul II.4

Proprietățile spectrale ale maximelor caracteristice pigmenților polimerici antociani din probele de vin Pinot Noir

| Probe | Start (nm) | Sfârșit (nm) | Aria | Poziție maxim (nm) | Intensitate maxim (u.a.) |
|----------------------------|------------|--------------|-------|--------------------|--------------------------|
| Antociani_PinotNoir_MW | 421 | 631 | 10.13 | 507 | 0.3 |
| Antociani_PinotNoir_Martor | 424 | 659 | 10.43 | 511 | 0.27 |
| Antociani_PinotNoir_I* | 437 | 637 | 30.54 | 517 | 0.92 |
| Antociani_PinotNoir_I | 420 | 640 | 89.56 | 524 | 1.98 |

Tabelul II.5

Proprietățile spectrale ale maximelor caracteristice pigmenților polimerici antociani din probele de vin Merlot

| Probe | Start (nm) | Sfârșit (nm) | Aria | Poziție maxim (nm) | Intensitate maxim (u.a.) |
|-------------------------|------------|--------------|--------|--------------------|--------------------------|
| Antociani_Merlot_Martor | 428 | 621 | 116.78 | 523 | 1.88 |
| Antociani_Merlot_MW | 430 | 640 | 173.87 | 521 | 2.71 |
| Antociani_Merlot_I | 415 | 648 | 305.1 | 511 | 4.07 |

Proba de vin PinotNoir_I, tratată în câmp electric pulsatoriu (PEF), este cea care prezintă valorile cele mai mari ale parametrilor spectrali și este urmată de proba PinotNoir_I* tratată tot în câmp electric pulsatoriu (PEF) (dar în varianta probelor pre-centrifugate). Probele PinotNoir_MW, tratată în câmp de înaltă frecvență și cea Martor prezintă parametri spectrali foarte apropiați.

În concluzie putem spune că în cazul probelor tratate în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I și I*) conținutul de pigmenți antocianici este mult mai mare decât în probele Martor și tratată în câmp de înaltă frecvență (MW). Aceste efecte indică faptul că utilizarea impulsurilor electrice duce la eliberarea pronunțată, la nivel celular, a compușilor bioactivi (antociani), față de cazul tratamentului cu unde electromagnetice, atât în cazul probelor de vin din soiul Merlot cât și Pinot Noir.

Determinarea polifenolilor totali

Determinarea polifenolilor totali s-a realizat utilizând metoda Folin – Ciocâltău. Curba de calibrare s-a realizat cu ajutorul acidului galic, coeficientul de corelație fiind $R^2 = 0,982$ (**Figura II.8**). Cantitatea de

compuși fenolici totali a fost exprimată în mg echivalenți acid galic (GAE)/L probă și sunt prezentate în **Figura II.9.**

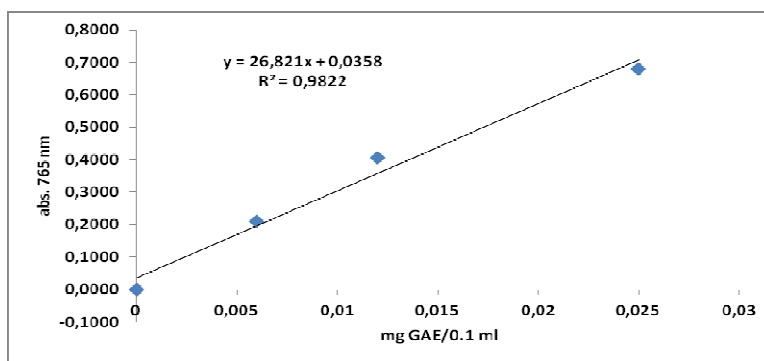


Figura II.8. Curba de calibrare cu acid galic pentru determinarea compușilor polifenolici totali prin metoda Folin- Ciocăltău

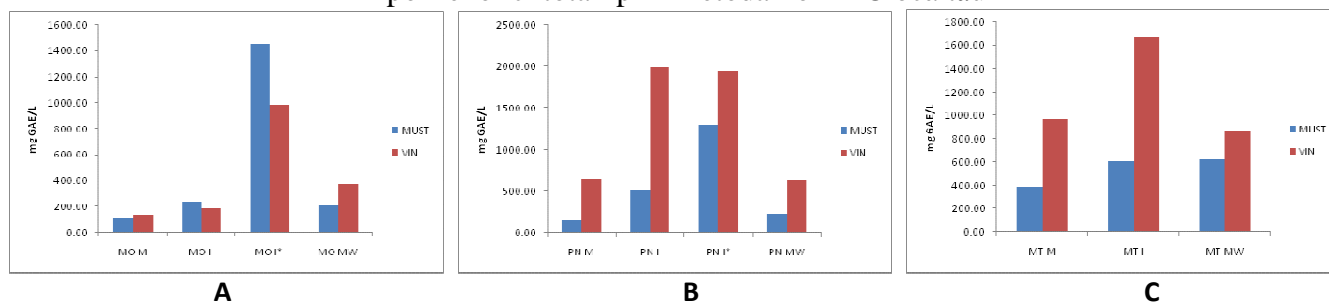


Figura II.9. Conținutul în compuși polifenolici totali (mg GAE/L) din mustuală și vinul obținut din struguri: **A - Muscat Ottonel, B - Pinot Noir, C - Merlot**, netratate/tratate în câmp de înaltă frecvență (MW) și în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

Determinarea flavonoidelor totale

Determinarea flavonoidelor totale s-a realizat prin metoda spectrofotometrică. Determinarea conținutului total de flavonoide s-a realizat într-un balon cotat de 10 ml în care s-a introdus 1 ml probă, 2 ml apă distilată și 3 ml NaNO₂ (5%). Probele au fost lăsate în repaus pentru 5 minute după care s-a adăugat 0,3 ml AlCl₃ (10%), și din nou s-au menținut probele în repaus de 6 minute. În final s-a adăugat 2 ml NaOH 1M, s-a completat până la semn balonul cotat iar după exact 15 minute, s-a citit absorbanta la 510 nm. Curba de calibrare (**Figura II.10**) s-a realizat cu quercetină, ca și standard, realizându-se diluții în intervalul de 0-500 ppm, rezultatele fiind exprimate sub formă de mg quercetin echivalent (QE)/L probă și sunt prezentate în **Figura II.11.**

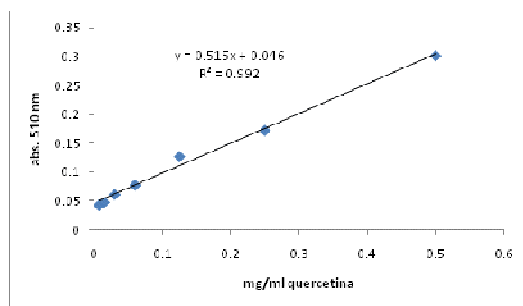


Figura II.10. Curba de calibrare cu quercetină pentru determinarea flavonoidelor totale

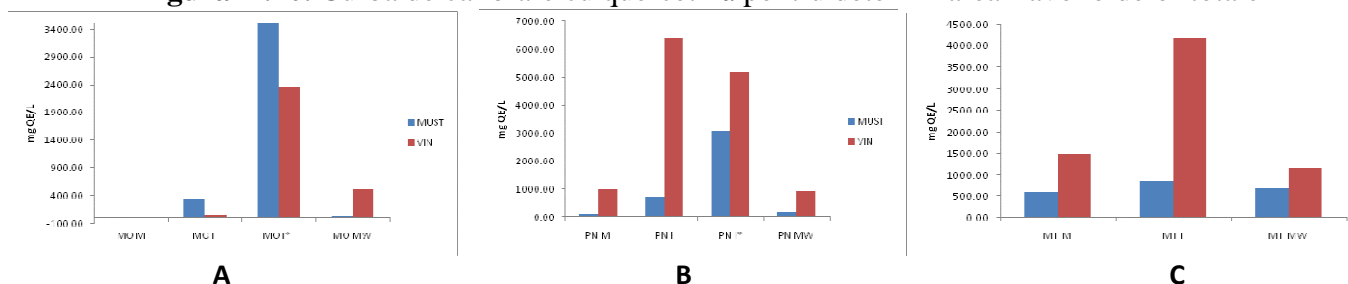


Figura II.11.a. Conținutul în flavonoide totale (mg QE/L) din mustuală și vinul obținut din struguri: **A - Muscat Ottonel, B - Pinot Noir, C - Merlot**, netratate/tratate în câmp de înaltă frecvență (MW) și în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

În cadrul probelor de mustuală și vin provenite de la toate soiurile de struguri luate în studiu (Muscat Ottonel, Pinot Noir și Merlot), în urma realizării raportului relativ, conținutul în flavonoide totale, în funcție de tratamentul folosit au prezentat o dinamică variată (**Figura II.11.b**). În cazul mustuielii, la toate probele de struguri cantitatea în compuși polifenolici totali a crescut semnificativ, comparativ cu probele netratate. Cea mai mare difuzie de flavonoide din matricea vegetală în mustuală s-a înregistrat în cazul tratamentului în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I* (95,95 în cazul strugurilor Pinot Noir și 99,77 la strugurii Merlot). Și aplicarea tratamentului (PEF)_I fără centrifugare a avut un rezultat foarte bun în ceea ce privește transferul flavonoidelor din matrice în fluid (de 82,88 și 97,09 în cazul strugurilor Pinot Noir, respectiv Merlot). Și în cazul tratamentului în câmp de înaltă frecvență s-au înregistrat (MW) difuzii bune ale flavonoidelor comparativ cu martorul, 11,54 Pinot Noir; 30,11 Merlot și respectiv 72,97 la Muscat Ottonel. În schimb în cazul vinului (**Figura II.11.b**) tratat în câmp de înaltă frecvență, se observă o scădere în conținutul de flavonoide totale comparativ cu martorul. Tratamentul în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I, I*, a avut ca rezultat o creștere semnificativă de flavonoide totale în probele de vin provenite de la strugurii Pinot Noir și Merlot.

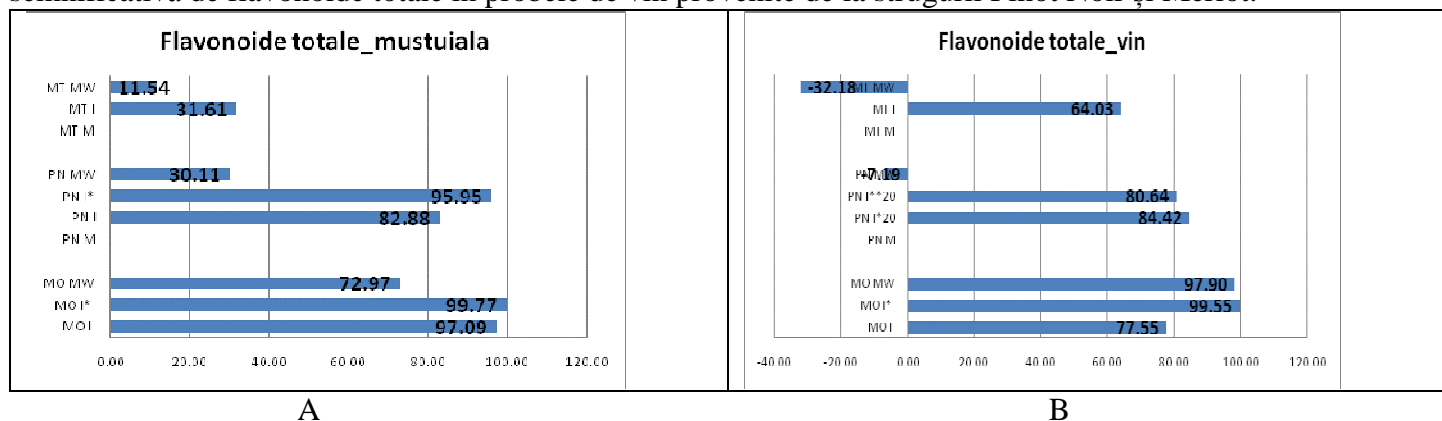


Figura II.11.b. Raportul relativ ((cantitate flavonoide totale probe tratate – cantitate flavonoide totale netratate/cantitatea de flavonoide totale netratate)*100); **A – mustuală; B - vin**

Determinarea conținutului în pigment antocianic monomeric total

Pe baza spectrelor UV-VIS se poate observa că doar vinurile provenite de la strugurii Pinot Noir și Merlot conțin antociani. Această metodă se bazează pe proprietatea antocianilor de a-și schimba culoarea în funcție de pH. Conținutul total de antociani monomerici (echivalenți ciani din 3-glucozida/L probă) a fost calculat conform relației (2.3), și sunt prezentate în **Figura II.12.a**.

$$\text{Conținutul de antociani (mg/L)} = (A \times MM \times DF \times 1000) / \epsilon \times L \quad (II.3)$$

unde: A - (A520 nm pH 1.0-A700 nm pH 1,0) - (A520 pH 4.5 nm - A700 nm pH 4,5); MM - Masa moleculară a cianidin 3-glucozida (449.2); DF - factorul de diluție; ϵ - absorbivitatea molară a ciani din 3-glucozida în soluție apoasă acidă (26,900 M⁻¹cm⁻¹); L - drumul optic (1 cm).

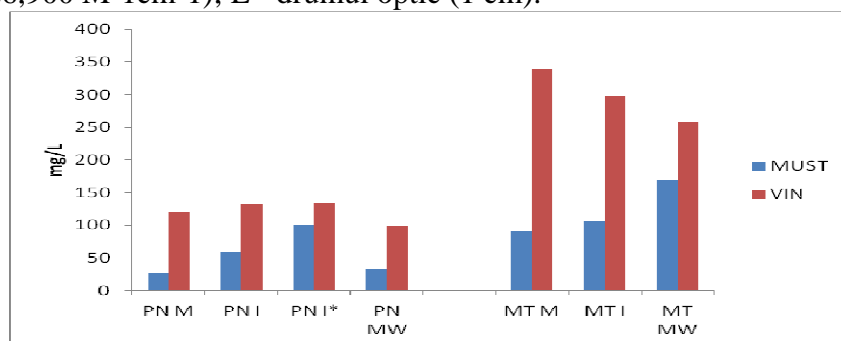


Figura II.12.a. Conținutul în pigment antocianic monomeric total din mustuala și vinul obținut din strugurii Pinot Noir și Merlot netratate/tratate în câmp de înaltă frecvență (MW) și în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

Aplicarea câmpului electric induce electroporarea membranei celulare și astfel mărește difuzia soluțiilor și inactivarea microbiană. Unii autori (López *et al.*, 2008a, 2008b; Puértolas *et al.*, 2000a, 2010b, 2010c) susțin că aplicarea câmpului electric (PEF) în industria oenologică îmbunătățește randamentul de extracția a polifenolilor, având ca rezultat producerea de vinuri roși de înaltă calitate.

În cadrul proiectului am luat spre studiu trei soiuri de struguri, care după etapa de dezciorchinare și zdrobire (mustuala) au fost tratate fie în câmp electric pulsatoriu (PEF) I, I*, fie în câmp de înaltă frecvență

(MW). În paralel s-a constituit și o probă martor care nu a fost supusă tratamentului PEF sau MW. Toate probele au urmat apoi fluxul tehnologic de obținere a vinului, și s-a determinat conținutul în compuși bioactivi totali de tipul polifenolilor, flavonoidelor și antocianinelor.

În cadrul probelor (mustuală și vin) provenite de la strugurii *Muscat Ottonel*, în urma realizării raportului relativ, conținutul în compuși polifenolici, în funcție de tratamentul folosit prezintă o dinamică variată (**Figura II.12.b.**):

- în cazul *mustuielii*, tratamentul în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I*, a avut ca rezultat o extragere a polifenolilor din mustuală în cantitatea cea mai mare (raport relativ de 92,31). Aplicarea doar a câmpului electric pulsatoriu (PEF)_I a avut ca rezultat un raport relativ de 53,64, iar în cazul câmpului de înaltă frecvență (MW), s-a obținut un raport relativ de 45,64;

- în cazul *vinului*, tratamentul în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I*, a avut ca rezultat o extragere a polifenolilor din mustuală în cantitatea cea mai mare (raport relativ de 86,81). În schimb o cantitate mai mare de polifenoli s-a obținut în vinul în care strugurii au fost tratați tratat câmp de înaltă frecvență (MW) (64,81), comparativ cu cei tratați în câmpului electric pulsatoriu (PEF)_I (28,20). De la etapa de mustuală până la etapa finală de obținere a vinului, au loc diferite procese biochimice, care depind și de procesul de fermentare și clarificare a vinului, procese care influențează conținutul în compuși polifenolici.

În cazul probelor (mustuală și vin) provenite de la strugurii *Pinot Noir*, în urma realizării raportului relativ, conținutul în compuși polifenolici, în funcție de tratamentul folosit prezintă o dinamică variată (**Figura II.10.b.**):

- în cazul *mustuielii*, tratamentul în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I*, a avut ca rezultat o extragere a polifenolilor din mustuală în cantitatea cea mai mare (raport relativ de 87,61). Aplicarea doar a câmpului electric pulsatoriu (PEF)_I a avut ca rezultat un raport relativ de 68,52, iar în cazul câmpului de înaltă frecvență (MW), s-a obținut un raport relativ de 30,71;

- în cazul *vinului*, tratamentul în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I* și a tratamentului în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I, rapoartele relative sunt aproximativ egale (66,71 respectiv 67,43). În schimb, tratamentul în câmp de înaltă frecvență (MW), a avut ca rezultat o cantitate mai mică de polifenoli totali comparativ cu martorul.

În cazul probelor (mustuală și vin) provenite de la strugurii *Merlot*, în urma realizării raportului relativ, conținutul în compuși polifenolici, în funcție de tratamentul folosit prezintă o dinamică variată (**Figura II.10.b.**):

- în cazul *mustuielii*, atât tratamentul în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I cât și cel în câmp de înaltă frecvență (MW) a avut ca rezultat o extragere a compușilor polifenolici aproximativ egală (38,98 respectiv 37,61), în timp ce în cazul vinului, cea mai mare cantitate de compuși polifenolici totali raportată la martor s-a obținut doar în cazul probelor tratate în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I.

Având în vedere acest comportament diferit, se poate concluziona că matricea vegetală și conținutul în compuși bioactivi (de exemplu, prezența sau absența antocianilor) influențează capacitatea de extragere a acestora, dar pot surveni în urma tratamentelor diferite modificări ale compuși bioactivi (de exemplu, izomerizări sau descompuneri).

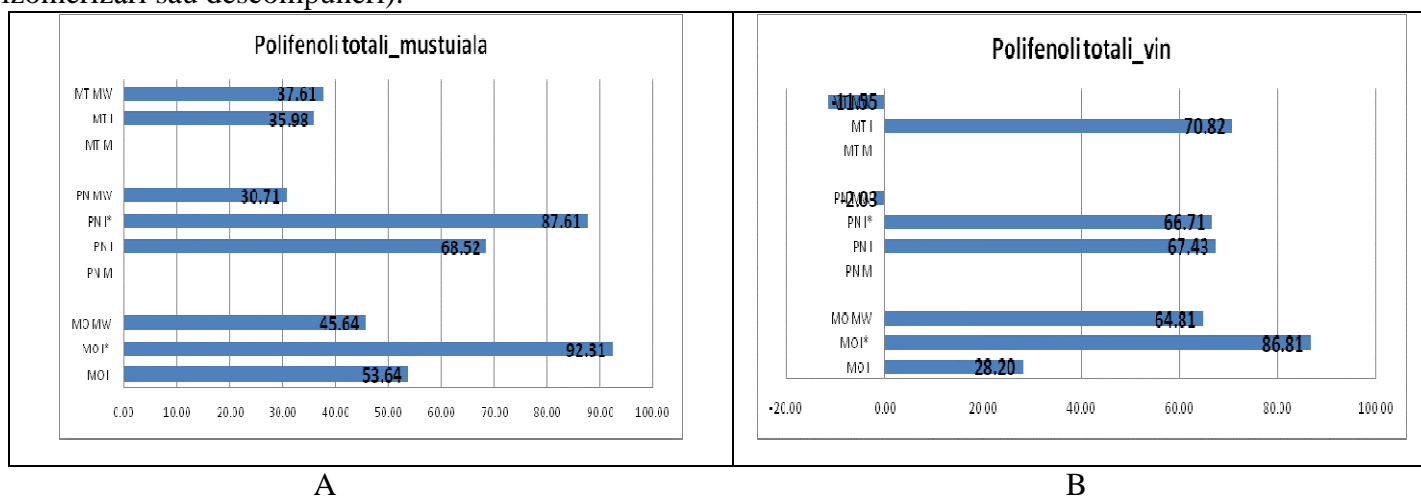


Figura II.12.b. Raportul relativ ((cantitate polifenoli totali tratați - cantitate polifenoli netratați/ cantitate polifenoli netratați)*100); **A** – mustuală; **B** - vin

Determinarea capacității antioxidante

Determinarea capacității antioxidante a probelor, a fost realizată folosind următoarele metode:

✓ **Metoda DPPH** (*2,2 Diphenylpicrylhydrazil Radical Scavenging Capacity*) este o metodă spectrofotometrică, larg utilizată pentru a testa abilitatea compușilor de a îndepărta radicalii liberi sau capacitatea lor de a dona hidrogen. Este utilizată pentru cuantificarea antioxidanților în sisteme biologice complexe. Protocolul de lucru folosit a fost conform metodei descrise de Brand-Williams și colab., (1995). Procentul de inhibiție a DPPH-ului a fost calculat conform relației (2.4), iar rezultatele au fost exprimate ca mmol TE/L. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Figura II.13**.

$$\% \text{ Inhibiție} = [(\text{Absorbanta blanc} - \text{Absorbanta proba}) \times 100] / \text{Absorbanta blanc} \quad (\text{II.4})$$

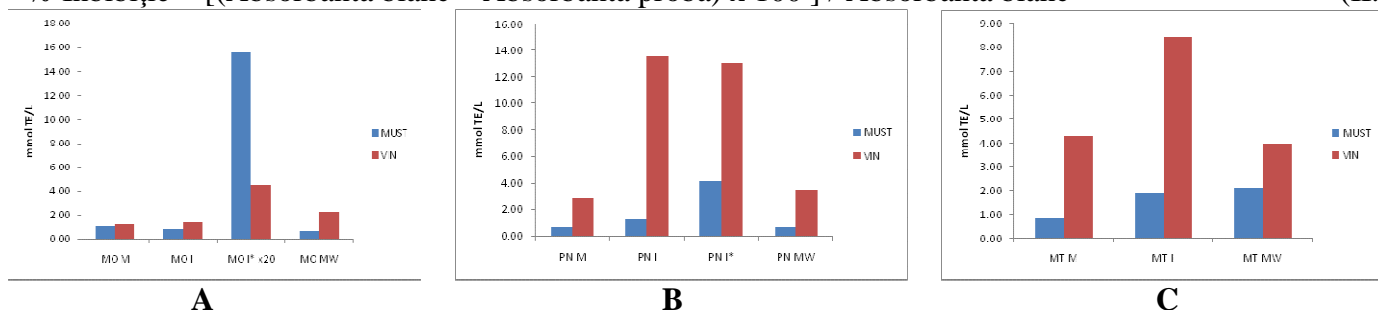


Figura II.13. Capacitatea antioxidantă determinată prin metoda DPPH a probelor de mustuală și vin provenite de la strugurii: A - Muscat Ottonel, B - Pinot Noir, C - Merlot, netratate/tratate în câmp de înaltă frecvență (MW) și în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

✓ **Metoda FRAP** (*Ferric Reducin Antioxidant Power*), metoda simplă spectrofotometrică care testează puterea antioxidantă a probelor luate în studiu, și se bazează pe reducerea complexului tripiridiltriazina ferică (Fe(III)-TPTZ) la complexul tripiridiltriazina feroasă (Fe(II)-TPTZ) de către un reductant la pH acid. Soluția FRAP de lucru se prepară proaspătă prin amestecarea a 50 ml tampon acetat 300 mM cu 5 ml soluție $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și 5 ml TPTZ. Probele (100 μl) au constat din mustuală și vin (au fost lăsate să reacționeze cu 500 μl soluție FRAP și 2 ml apă distilată pentru o oră, la întuneric, după care citirile la spectrofotometru s-au realizat la 595 nm. Ca și standard s-a folosit Trolox, curba standard s-a realizat între concentrații cuprinse între 0,5-0,03 și 400 mM, având un coeficient de corelație $R^2 = 0,988$. Rezultatele au fost exprimate în mmol echivalenți TE/L probă. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Figura II.14**.

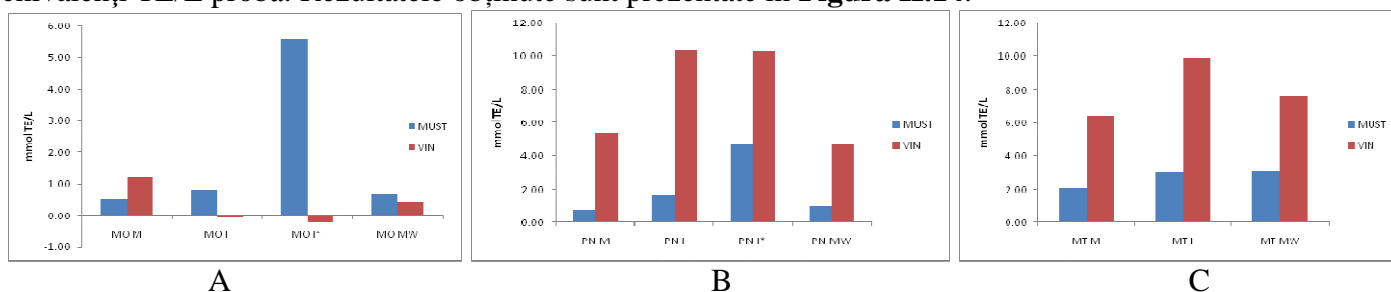


Figura II.14. Capacitatea antioxidantă determinată prin metoda FRAP a probelor de mustuală și vin provenite de la strugurii: A - Muscat Ottonel, B - Pinot Noir, C - Merlot, netratate/tratate în câmp de înaltă frecvență (MW) și în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

✓ **Metoda TEAC** (*Trolox Equivalents Antioxidant Capacity*) se bazează pe abilitatea antioxidanților de a diminua viața radicalului cation (ABTS^+), un cromofor albastru verde care absoarbe la 734 nm, comparativ cu Trolox. ABTS^+ se produce prin reacția dintre soluția stoc de ABTS (7mM) cu persulfatul de potasiu (2,45 mM) timp de 12-16 ore. Pentru studiul activității antioxidante, soluția ABTS^+ se diluează cu apă distilată până când se obține o absorbantă de $0,70 \pm 0,02$ la 734 nm. După adăugarea a 25 μl probă la 2500 μl soluție ABTS^+ , amestecul se vortexează timp de 30 de secunde, iar absorbanta se citește la exact 1 minut la 734 nm. Rezultatele au fost exprimate ca % de decolorare a soluției radical-cation ABTS folosind ca și standard Trolox-ul. Curba de calibrare față de Trolox a prezentat un coeficient de corelație de $R^2=0,998$. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Figura II.15**.

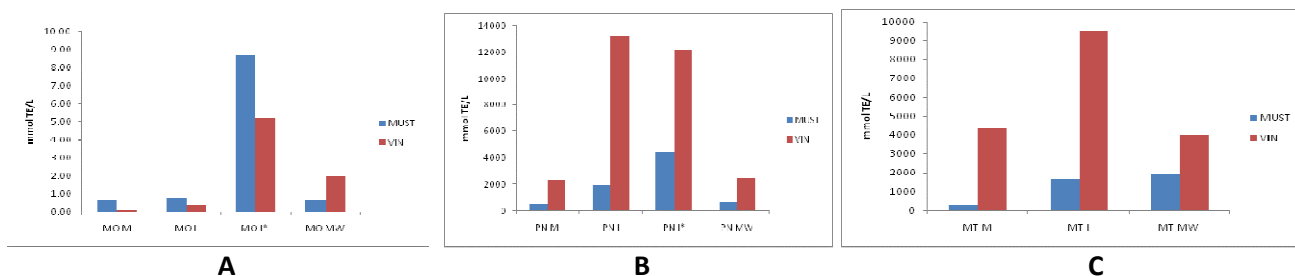


Figura II.15. Capacitatea antioxidantă determinată prin metoda TEAC a probelor de mustuală și vin provenite de la strugurii: A - Muscat Ottonel, B - Pinot Noir, C – Merlot, netratate/tratate în câmp de înaltă frecvență (MW) și în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I, I*)

II.4.2. Analiza de culoare

Analiza spectrală de culoare

Culoarea vinului se determină în mod standard prin ridicarea spectrelor VIS de reflectanță sau transmitanță cu cuve de 1mm, 2mm sau 10mm grosime – în această fază a proiectului s-a utilizat cuva QS de 10mm pentru toate probele de vin Muscat Ottonel, Pinot Noir și Merlot. Spectrele VIS (380-720 nm) pentru aceste probe de vin sunt prezentate în **Figurile II.16, II.22** și respectiv **II.30**.

Din spectrele VIS ale probelor de vin au fost determinate coordonatele în spațiile tricromatice: RGB, CIE L*a*b* și CIE L*C*h* și prezentate în **Tabelele II.6.a, b, c**, pentru probele de vin Muscat Ottonel, **Tabelele II.7.a, b, c**, pentru probele de vin Pinot Noir și **Tabelele II.8.a, b, c**, pentru probele de vin Merlot. Cu aceste rezultate s-au calculat diferențele de culoare: ΔE (CIE L*a*b*) și ΔE (CIE L*C*h*), prezentate în **Tabelele II.6.b, c**, (pentru Muscat Ottonel), **Tabelele II.7.b, c**, (pentru Pinot Noir) și **Tabelele II.8.b, c**, (pentru Merlot) - *colorarea celulelor din aceste tabele s-a realizat simultan pentru probele de vin – gradientul de culoare este de la verde (valori minime) la roșu (valori maxime) cu trecere prin galben (pentru mediana).*

Analiza spectrală de culoare a probelor de vin Muscat Ottonel

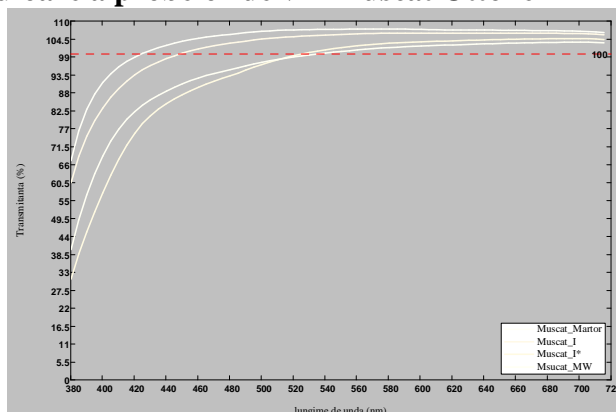


Figura II.16. Spectrele în transmitanță ale probelor de vin Muscat Ottonel

Din **Tabelul II.6** se observă că proba Martor a vinului Muscat Ottonel este cea care prezintă cea mai mare luminanță (L*) și cromaticitate galbenă (a*), dar cea mai mică cromaticitate albastră (b*). Urmează în ordine descrescătoare pentru L* și a* pentru probele tratate în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I/tratate în câmp de înaltă frecvență (MW) și apoi în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I*, și crescătoare pentru b* în cazul probelor tratate în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I/ tratate în câmp de înaltă frecvență (MW), și apoi în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I*. Aceste rezultate duc la concluzia că tratamentul în câmp de înaltă frecvență (MW) produce o mică creșterea a cromaticității albastre (b*) adică se ajunge la o nuanță (RGB) mai închisă de ocru-galben pentru probele în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I* și tratate în câmp de înaltă frecvență (MW). Acest fapt indică o creștere a conținutului de zaharuri caramelizate de temperatura ridicată generată de tratamentul în câmp de înaltă frecvență MW și în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I*. În acest ultim tratament, temperatura mai ridicată se datorează umidității mai mici și deci a căldurii specifice mai mici a probei.

Tabelul II.6.a

Rezultatele conversiei datelor spectrale în spațiile de culoare RGB, CIE L*a*b* și CIE L*C*h* pentru probele de vin Muscat Ottonel

| Proba | R | G | B | Culoare | L* | a* | b* | C* | h* |
|--------------------|-----|-----|-----|---------|--------|------|-------|-------|-------|
| 1. Muscat O_Martor | 255 | 255 | 247 | | 102.71 | 7.77 | 8.26 | 11.34 | 46.75 |
| 2. Muscat O_I | 255 | 255 | 243 | | 102.09 | 7.66 | 9.66 | 12.33 | 51.60 |
| 3. Muscat O_I* | 255 | 250 | 226 | | 100.32 | 7.21 | 15.63 | 17.21 | 65.24 |
| 4. Muscat O_MW | 255 | 249 | 231 | | 100.08 | 7.74 | 12.58 | 14.77 | 58.42 |

Tabelul II.6.b

Diferențele de culoare dintre probele de vin Muscat Ottonel pe baza componentelor tricromatice CIE L*a*b*

| Proba | ΔE (CIE L*a*b*) | Muscat_Martor | Muscat_I | Muscat_I* | Muscat_MW |
|-------|-------------------------|---------------|----------|-----------|-----------|
| 1 | Muscat_Martor | 0.000 | 1.540 | 7.770 | 5.066 |
| 2 | Muscat_I | 1.540 | 0.000 | 6.241 | 3.550 |
| 3 | Muscat_I* | 7.770 | 6.241 | 0.000 | 3.103 |
| 4 | Muscat_MW | 5.066 | 3.550 | 3.103 | 0.000 |

Tabelul II.6.c

Diferențele de culoare dintre probele de vin Muscat Ottonel pe baza componentelor tricromatice CIE L*C*h*

| Proba | ΔE (CIE L*C*h*) | Muscat_Martor | Muscat_I | Muscat_I* | Muscat_MW |
|-------|-------------------------|---------------|----------|-----------|-----------|
| 1 | Muscat_Martor | 38.662 | 37.278 | 31.487 | 34.461 |
| 2 | Muscat_I | 43.586 | 42.196 | 36.375 | 39.337 |
| 3 | Muscat_I* | 57.814 | 56.424 | 50.613 | 53.507 |
| 4 | Muscat_MW | 50.715 | 49.311 | 43.451 | 46.371 |

Rezultatele din **Tabelele II.6.a, b, c** validează concluzia enunțată anterior prin faptul că probele Muscat Ottonel tratat în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I*/în câmp de înaltă frecvență (MW) sunt cele care prezintă diferențele de culoare cele mai ridicate, ΔE (CIE L*a*b*) și ΔE (CIE L*C*h*), față de proba Martor.

Figurile II.17-II.19, prezintă coordonatele RGB, CIE L*a*b* și CIE L*C*h* ale probelor de vin Muscat Ottonel, cu scopul de a surprinde variația 1D a acestor parametri în funcție de tipul tratamentului. Se validează astfel, concluzia anterioară cu privire la probele de vin Muscat Ottonel tratat în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I*/în câmp de înaltă frecvență (MW) și anume coordonatele cromatice B, b* și h* au variațiile cele mai pronunțate. Aceste variații au ca efect diferențele mai mari de culoare și implicit de biocomponenți față de proba Muscat Ottonel_Martor.

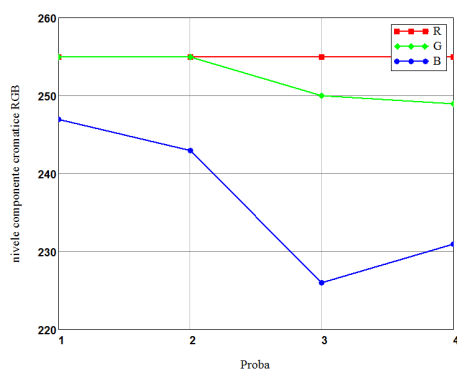


Figura II.17. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice RGB a probelor de vin Muscat Ottonel

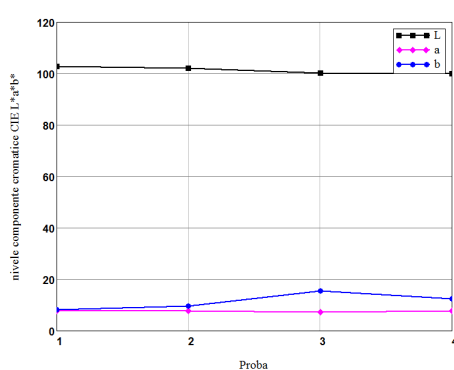


Figura II.18. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice CIE L*a*b* a probelor de vin Muscat Ottonel

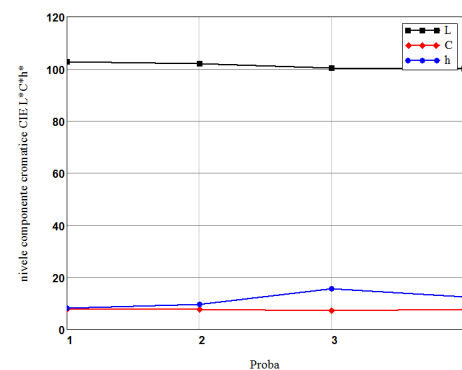


Figura II.19. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice CIE L*C*h* a probelor de vin Muscat Ottonel

În **Figurile II.20 - II.22** sunt graficele reprezentărilor în spațiile tricromatice RGB, CIE L*a*b* și CIE L*C*h* ale probelor de vin Muscat Ottonel, cu scopul de a surprinde poziția 3D relativă a acestor probe în funcție de tipul tratamentului.

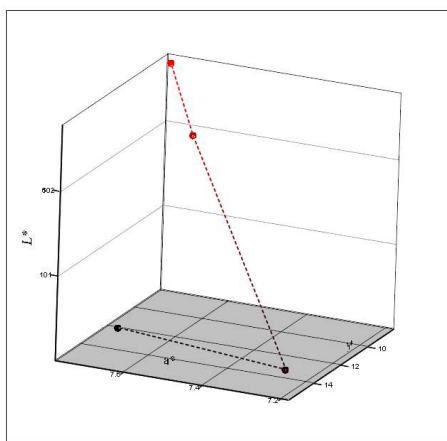


Figura II.20. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Muscat Ottonel în coordonate cromatice CIE $L^*a^*b^*$

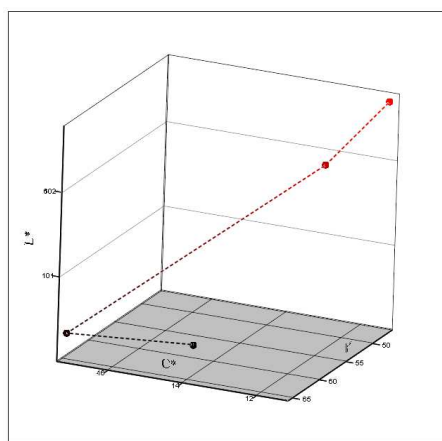


Figura II.21. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Muscat Ottonel în coordonate cromatice CIE $L^*C^*h^*$

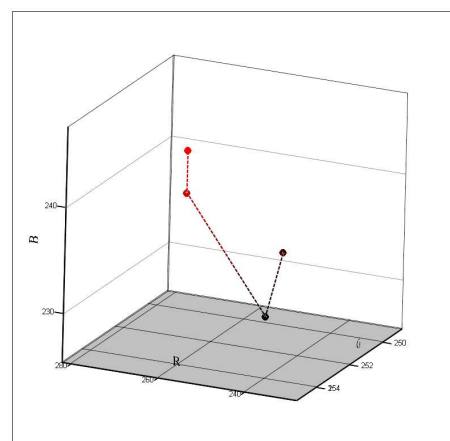


Figura II.22. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Muscat Ottonel în coordonate cromatice RGB

Analiza spectrală de culoare a probelor de vin Pinoit Noir

Din **Tabelul II.7**, se observă că proba Martor a vinului PinotNoir este cea care prezintă cea mai mare luminanță (L^*), dar cele mai mici valori ale componentelor galbene (a^*) și componenteii albastre (b^*), ale cromaticității (C^*) și nuanței (h^*). Urmează în ordine descrescătoare pentru L^* și crescătoare pentru restul componentelor cromatice pentru probele MW, I^* și I. Aceste rezultate duc la concluzia că tratamentul în câmp de înaltă frecvență (MW) produce cele mici creșteri ale componentelor cromatice față de proba Martor. Ca urmare proba de vin cu acest tratament prezintă o nuanță (RGB) mai deschisă de roze, foarte apropiată de cea Martor.

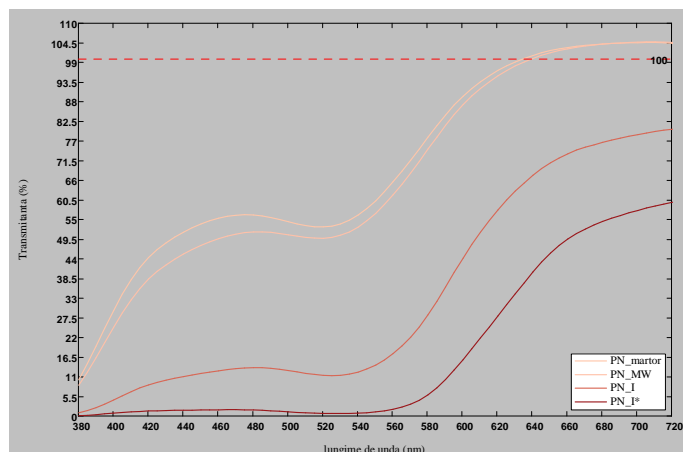


Figura II.23. Spectrele în transitanță ale probelor de vin Pinot Noir

În contrast cu proba PinotNoir_MW, probele de vin tratate în câmp electric pulsatoriu (PEF) (PinotNoir_ I^* și PinotNoir_I) prezintă valori mult mai mari ale parametrilor cromatici a^* , b^* , C^* și h^* , ceea ce duce, în combinație cu luminanța mai mică, la o culoare mult mai închisă a probelor de vin. Acest fapt indică o creștere a conținutului de antociani (pigmenți polimerici) care sunt eliminați din celule datorită tratamentului în câmp electric pulsatoriu (PEF). Acest efect este dominant celui de încălzire din proba tratată în câmp de înaltă frecvență PinotNoir_MW.

Tabelul II.7.a

Rezultatele conversiei datelor spectrale în spațiile de culoare RGB, CIE $L^*a^*b^*$ și CIE $L^*C^*h^*$ pentru probele de vin Pinot Noir

| Proba | R | G | B | Culoare | L^* | a^* | b^* | C^* | h^* |
|---------------------|-----|-----|-----|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. PinotNoir_Martor | 255 | 198 | 179 | | 86.53 | 25.51 | 20.43 | 32.68 | 38.69 |
| 2. PinotNoir_MW | 255 | 193 | 169 | | 84.93 | 26.23 | 23.53 | 35.24 | 41.89 |
| 3. PinotNoir_ I^* | 216 | 103 | 85 | | 57.05 | 42.72 | 31.02 | 52.80 | 35.98 |
| 4. PinotNoir_I | 154 | 23 | 27 | | 32.95 | 51.45 | 33.55 | 61.43 | 33.11 |

Diferențele de culoare dintre probele de vin Pinot Noir pe baza
componetelor tricromatice CIE L*a*b*

| Proba | ΔE (CIE L*a*b*) | PinotNoir_Martor | PinotNoir_MW | PinotNoir_I* | PinotNoir_I |
|-------|-------------------------|------------------|--------------|--------------|-------------|
| 1 | PinotNoir_Martor | 0.000 | 3.567 | 35.749 | 60.963 |
| 2 | PinotNoir_MW | 3.567 | 0.000 | 33.248 | 58.636 |
| 3 | PinotNoir_I* | 35.749 | 33.248 | 0.000 | 25.753 |
| 4 | PinotNoir_I | 60.963 | 58.636 | 25.753 | 0.000 |

Tabelul II.7.c.

Diferențele de culoare dintre probele de vin Pinot Noir pe baza
componetelor tricromatice CIE L*C*h*

| Proba | ΔE (CIE L*C*h*) | PinotNoir_Martor | PinotNoir_MW | PinotNoir_I* | PinotNoir_I |
|-------|-------------------------|------------------|--------------|--------------|-------------|
| 1 | PinotNoir_Martor | 0.000 | 4.401 | 35.798 | 61.062 |
| 2 | PinotNoir_MW | 4.401 | 0.000 | 33.475 | 58.860 |
| 3 | PinotNoir_I* | 35.798 | 33.475 | 0.000 | 25.755 |
| 4 | PinotNoir_I | 61.062 | 58.860 | 25.755 | 0.000 |

Rezultatele din **Tabelele II.7.a,b,c**, validează concluzia enunțată anterior prin faptul că probele PinotNoir_I* și PinotNoir_I sunt cele care prezintă diferențele de culoare cele mai ridicate, ΔE (CIE L*a*b*) și ΔE (CIE L*C*h*), față de proba PinotNoir_Martor și chiar față de proba PinotNoir_MW.

Figurile II.24 - II.26 prezintă coordonatele RGB, CIE L*a*b* și CIE L*C*h* ale probelor de vin Pinot Noir, cu scopul de a surprinde 1D variația acestor parametrii în funcție de tipul tratamentului. Se validează concluzia anterioară cu privire la probele de vin tratat în câmp electric pulsatoriu: PinotNoir_I* și în câmp de înaltă frecvență PinotNoir_MW, și anume coordonatele cromatice B, b* și h* au variațiile cele mai pronunțate. Aceste variații au ca efect diferențele mai mari de culoare și implicit de biocomponenți față de proba PinotNoir_Martor.

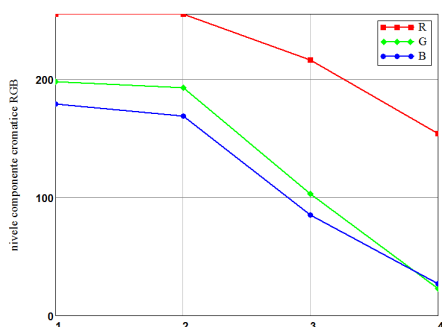


Figura II.24. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice RGB a probelor de vin Pinot Noir

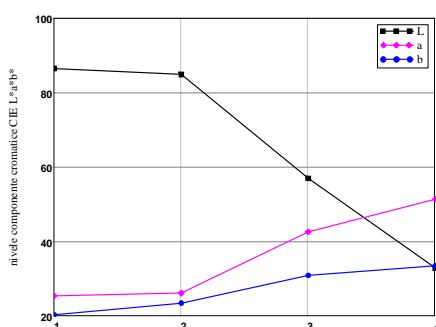


Figura II.25. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice CIE L*a*b* a probelor de vin Pinot Noir

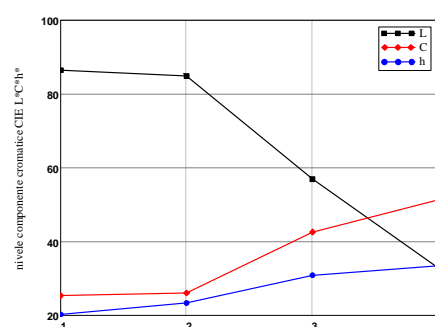


Figura II.26. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice CIE L*C*h* a probelor de vin Pinot Noir

Figurile II.27 - II.29, sunt graficele reprezentărilor în spațiile tricromatice RGB, CIE L*a*b* și CIE L*C*h* ale probelor de vin Pinot Noir, cu scopul de a surprinde poziția 3D relativă a acestor probe în funcție de tipul tratamentului și diferențele cromatice dintre acestea.

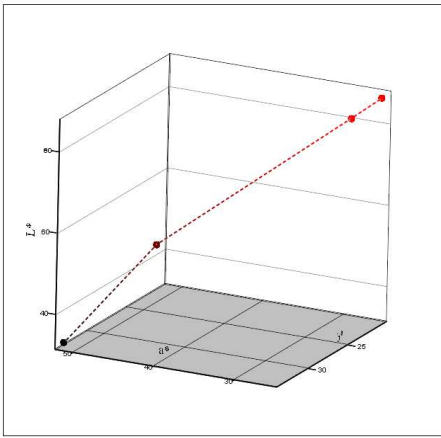


Figura II.27. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Pinot Noir în coordonate cromatice CIE $L^*a^*b^*$

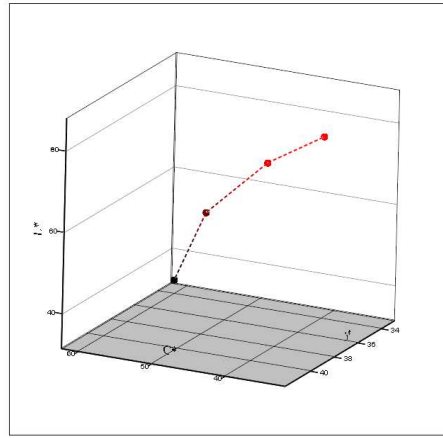


Figura II.28. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Pinot Noir în coordonate cromatice CIE $L^*C^*h^*$

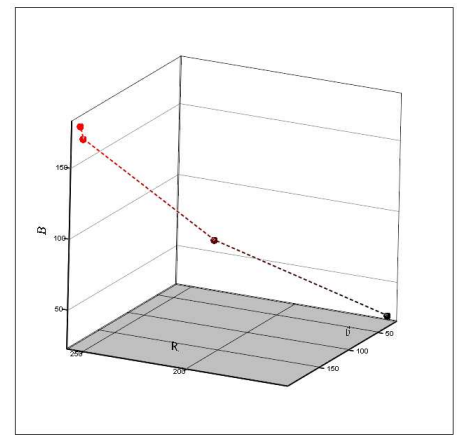


Figura II.29. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Pinot Noir în coordonate cromatice RGB

Analiza spectrală de culoare a probelor de vin Merlot

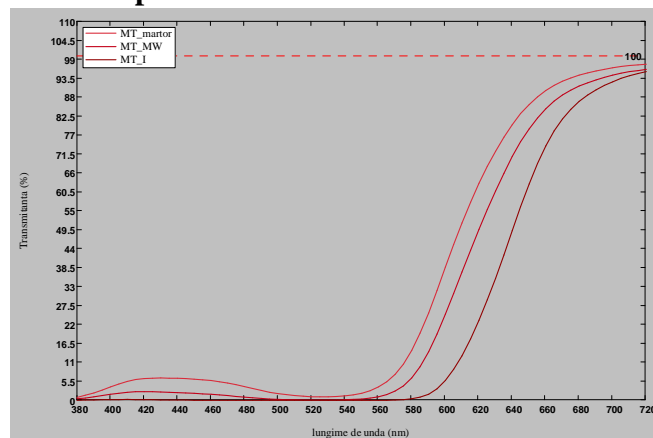


Figura II.30. Spectrele în transmitanță ale probelor de vin Merlot

Din **Tabelul II.8.a**, se observă că proba Martor a vinului Merlot este cea care prezintă cea mai mare luminanță (L^*) și componentei galbene (a^*), dar cele mai mici valori ale componentei albastre (b^*) și ale nuanței (h^*). Urmează în ordine descrescătoare pentru L^* și a^* , dar crescătoare pentru componentele b^* și h^* , pentru probele MW și I. Aceste rezultate duc la concluzia că procesarea în câmp de înaltă frecvență (MW) produce cele mici creșteri ale componentelor cromatice față de proba Martor. Ca urmare proba de vin cu acest tratament prezintă o nuanță (RGB) mai deschisă de roșu, dar diferită de cea Martor.

În contrast cu proba Merlot_MW, proba de vin Merlot tratată în câmp electric pulsatoriu (Merlot_I) prezintă valori mai mari ale parametrilor cromatici b^* și h^* , ceea ce duce, în combinație cu luminanța (L^*) mai mică, la o culoare mult mai închisă a probelor de vin. Acest fapt indică o creștere a conținutului de antociani (pigmenți polimerici) care sunt eliminați din celule datorită tratamentului în câmp electric pulsatoriu (I). Acest efect este dominant celui tratat în câmp de înaltă frecvență din proba Merlot_MW.

Tabelul II.8.a

Rezultatele conversiei datelor spectrale în spațiile de culoare RGB, CIE $L^*a^*b^*$ și CIE $L^*C^*h^*$ pentru probele de vin Merlot

| Proba | R | G | B | Culoare | L^* | a^* | b^* | C^* | h^* |
|------------------|-----|----|----|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. Merlot_Martor | 217 | 32 | 58 | | 47.17 | 68.04 | 34.53 | 76.30 | 26.91 |
| 2. Merlot_MW | 194 | 0 | 25 | | 39.50 | 67.94 | 44.12 | 81.01 | 33.00 |
| 3. Merlot_I | 144 | 0 | 0 | | 26.48 | 60.60 | 44.33 | 75.08 | 36.18 |

Diferențele de culoare dintre probele de vin Merlot pe baza componentelor tricromatice CIE L*a*b*

| Proba | ΔE (CIE L*a*b*) | Merlot_Martor | Merlot_MW | Merlot_I |
|-------|-------------------------|---------------|-----------|----------|
| 1 | Merlot_Martor | 0.000 | 12.283 | 24.073 |
| 2 | Merlot_MW | 12.283 | 0.000 | 14.951 |
| 3 | Merlot_I | 24.073 | 14.951 | 0.000 |

Tabelul II.8.c

Diferențele de culoare dintre probele de vin Merlot pe baza componentelor tricromatice CIE L*C*h*

| Proba | ΔE (CIE L*C*h*) | Merlot_Martor | Merlot_MW | Merlot_I |
|-------|-------------------------|---------------|-----------|----------|
| 1 | Merlot_Martor | 0.000 | 10.868 | 22.708 |
| 2 | Merlot_MW | 10.868 | 0.000 | 14.660 |
| 3 | Merlot_I | 22.708 | 14.660 | 0.000 |

Rezultatele din Tabelele II.8.a, b, c, validează concluzia enunțată anterior prin faptul că proba Merlot_I este cea care prezintă diferențele de culoare cele mai ridicate, ΔE (CIE L*a*b*) și ΔE (CIE L*C*h*), față de proba Merlot_Martor și chiar față de proba Merlot_MW.

Figurile II.31 - II.33, prezintă coordonatele RGB, CIE L*a*b* și CIE L*C*h* ale probelor de vin Merlot, cu scopul de a surprinde variația 1D al acestor parametrii în funcție de tipul tratamentului. Se validează concluzia anterioară cu privire la proba de vin tratată în câmp electric pulsatoriu, Merlot_I, adică toate coordonatele cromatice au variații pronunțate. Aceste variații au ca efect diferențele mai mari de culoare și implicit de biocomponenți față de probele Merlot_Martor și Merlot_MW.

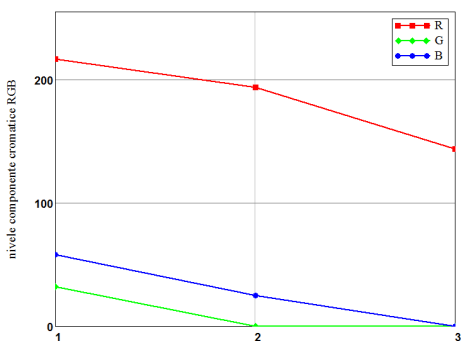


Figura II.31. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice RGB a probelor de vin Merlot

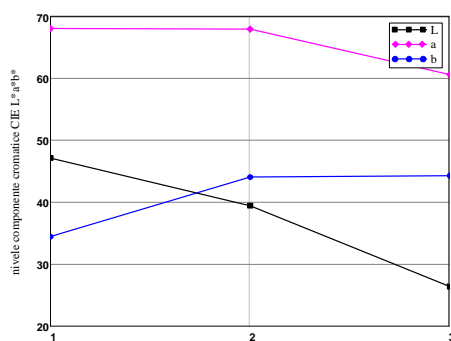


Figura II.32. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice CIE L*a*b* a probelor de vin

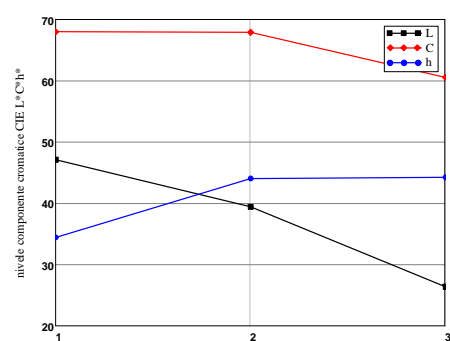


Figura II.33. Reprezentarea grafică a componentelor cromatice CIE L*C*h* a probelor de vin Merlot

În Figurile II.34- II.36, sunt prezentate graficele reprezentărilor în spațiile tricromatice RGB, CIE L*a*b* și CIE L*C*h* ale probelor de vin Merlot, cu scopul de a surprinde poziția 3D relativă a acestor probe în funcție de tipul tratamentului, în scopul de a surprinde diferențele cromatice dintre acestea.

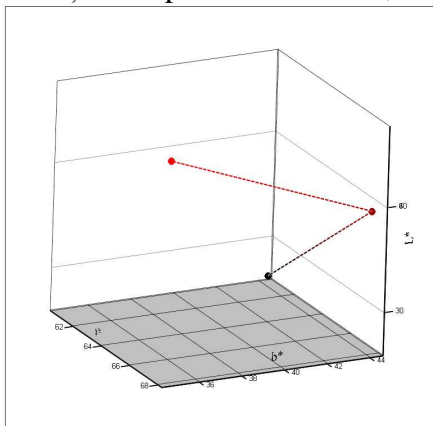


Figura II.34. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Merlot în coordonate cromatice CIE L*a*b*

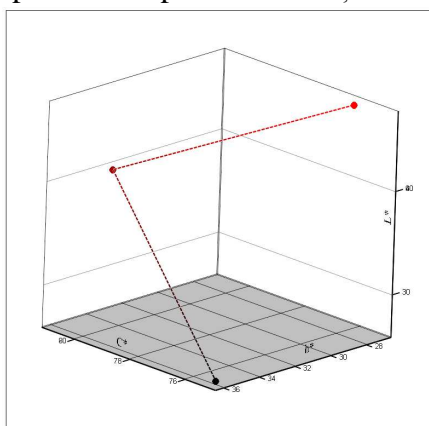


Figura II.35. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Merlot în coordonate cromatice CIE L*C*h*

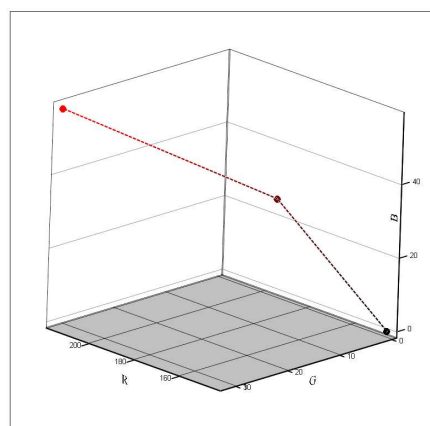


Figura II.36. Reprezentarea grafică 3D a culorilor probelor de vin Merlot în coordonate cromatice RGB

Analiza imagistică de culoare

Metoda imagistică presupune scanarea unui microplate (o matrice de microcuve de 10mm adâncime) cu 340 de μL din fiecare probă de vin Muscat Ottonel, Pinot Noir și Merlot. Pentru scanare s-a utilizat scannerul Canon modelul CanoScan 9000F la o rezoluție de 600dpi, 48bit adâncimea de culoare, în varianta PositiveFilm (cu iluminare LED).

Figura II.37. prezintă imaginea rezultată prin scanare a microplate-ului și indecșii probelor de vin studiate. Culorile RGB rezultate prin această metodă sunt foarte apropiate de cele rezultate prin metoda spectrală, validându-se și prin această metodă concluziile enunțate anterior.













| Nr. Crt. | Proba | Culoare determinată imagistic |
|----------|--------------|--|
| 1 | Muscat_M |  |
| 2 | Muscat_MW |  |
| 3 | Muscat_I |  |
| 4 | Muscat_I* |  |
| 5 | Merlot_I |  |
| 6 | Merlot_MW |  |
| 7 | Merlot_M |  |
| 8 | PinotNoir_I* |  |
| 9 | PinotNoir_I |  |
| 10 | PinotNoir_MW |  |
| 11 | PinotNoir_M |  |
| 12 | blank |  |

Figura II.37. Rezultatele scanării cu microplate-uri a tuturor probelor de vin studiate

II.4.3. Analiza senzorială

Analiza senzorială a probelor s-a făcut prin două metode:

- Metoda cu punctaj*, sistemul Uniunii Internaționale a Oenologilor cu următoarele încadrări:
 - Sub 50 de puncte, defect
 - Intre 51-60- cu deficiente
 - Intre 61-70- acceptabil
 - Intre 71-80 – bun
 - Intre 81-90 – foarte bun
 - Intre 91-100- excelent
- Metoda descriptivă* unde a fost descrisă fiecare caracteristică.

Ambele metode au avut în vedere evaluarea vizuală, olfactivă, gustativă și armonia caracteristicilor în ansamblu.

1. Soiul de struguri Muscat Ottonel

- *P0-proba martor, punctaj UIO (84 puncte)*
 - Vizual: limpiditate excelentă, culoare alb-verzui cu tente gălbui
 - Olfactiv: miros sulfitic cu tipicitate de Muscat nu foarte intens, de calitate bună
 - Gust: tipic, ușor aromat mediu persistent, sec, calitate foarte bună

- Concentrație alcoolică: 10,4% vol.
- *P1- procesare în câmp electric pulsatoriu_I (PEF), punctaj UIO (86 puncte)*
- Vizual: ușor opalescent cu o tentă mai închisă
- Olfactiv: miros de Muscat cu nuanță frolară mai prezentă și mai tipică, calitate bună
- Gust: tipic, mai intens ca proba martor, mai persistent, mai extractiv, aciditate mai bine integrată.
- Concentrație alcoolică: 10,5% vol.
- *P2- procesare în câmp electric pulsatoriu (PEF) și centrifugare_I*, punctaj UIO (78 puncte)*
- Vizual: limpede, ușor opalescent, culoare galben-verzui cu o tentă mai închisă
- Olfactiv: miros tipic, parfumat și intens
- Gust: prima impresie este de aromă după care apare nuanța de tanin ușor amăru care acoperă și aciditatea, vinul fiind în final astringent amar
- Concentrație alcoolică: 10,5% vol.
- *P3- procesare în câmp de înaltă frecvență (MW), punctaj UIO (76 puncte)*
- Vizual: limpede, ușor opalescent, culoare gălbui-auriu deschis
- Olfactiv: miros sulfitic, cu tipicitate de soi intensă elegantă și florală
- Gust: tipic aromat, intensitate medie persistentă, amăru în final, ușor plat cu un corp superior datorat taninului și aciditate scăzută.
- Concentrație alcoolică: 10,4% vol.

2. Soiul de struguri Pinot Noir

- *P0- proba martor, UIO (83 puncte)*
- Vizual: limpiditate foarte bună, culoare roșu deschis transparent cu nuanțe ușor liliachi
- Olfactiv: miros de cireșe coapte, tipic destul de intens și curat
- Gust: tipic de Pinot Noir, intensitate medie, persistent, subțire ca și corp, armonios aciditate medie
- Concentrație alcoolică: 11% vol.
- *P1- procesare în câmp electric pulsatoriu_I (PEF), UIO (85 puncte)*
- Vizual: limpede, culoare roșu vișiniu
- Olfactiv: miros de fructe roșii, tipic de cireșe, intens curat, de calitate
- Gust: tipic dar un pic prea astringent, persistența medie, aciditate evidentă, aromă medie amăru în final
- Concentrație alcoolică: 11,2% vol.
- *P2 - procesare în câmp electric pulsatoriu (PEF) și centrifugare_I*, UIO (79 puncte)*
- Vizual: opalescent, culoare roșu viu cu nuanțe liliachi
- Olfactiv: miros tipic de cireșe coapte, intens și curat
- Gust: tipic, cireșe/vișine, acid, astringent amăru remanent, consistență medie, un pic dezarmonic din cauza taninului
- Concentrație alcoolică: 11,2% vol.
- *P3- procesare în câmp de înaltă frecvență (MW) UIO (76 puncte)*
- Vizual: limpede, aspect oxidat, roșu deschis cu nuanțe maronii
- Olfactiv: miros oxidat, nuanțe ușoare de fructe roșii
- Gust: de pâine prăjită cu cireșe stafidite, destul de intens, acid, calitate medie în final ușor amăru
- Concentrație alcoolică: 11% vol.

3. Soiul de struguri Merlot

- *P0 – proba martor UIO (80 puncte)*
- Vizual: limpede, culoare roșu liliachiu deschis
- Olfactiv: miros tipic, intens de fructe roșii cu tentă de zmeură
- Gust: de fructe roșii cu corp mediu, sec, acid, astringență ușoară ce trece în fructuositate finală
- Concentrație alcoolică: 11,4% vol.
- *P1- procesare în câmp electric pulsatoriu_I (PEF) UIO (88 puncte)*
- Vizual: limpede, ușor opalescent, culoare mult mai intensă decât problemele anterioare
- Olfactiv: miros tipic de fructe roșii, intens cu nuanțe evidente de zmeură
- Gust: de fructe roșii proaspete intens, tanin mai evident, gust tactil mai corpolent, persistent armonios, savuros.

- Concentrație alcoolică: 11,2% vol.
- *P2 procesare în câmp de înaltă frecvență (MW) UIO (83 puncte)*
- Vizual: limpede ușor opalescent, culoare roșu liliachiu intens
- Olfactiv: tipic, elegant, intens cu nuanțe de zmeură
- Gust: tipic, echilibrat, intens cu aciditate bine integrată, taninul prezent dar nu deranjează se încheie armonios cu o fructuozitate în final.
- Concentrație alcoolică: 11,4% vol.

La proba de struguri albi *Muscat Ottonel*, față de proba martor, proba procesată în câmp electric pulsatoriu_I (PEF) are un miros floral mai evident mai tipic, gustativ mai persistent mai extractiv aciditatea mai bine integrată, datorate unei mai bune extracții motivată de acest utilizarea tratamentului aplicat. Varianta centrifugată și câmp electric pulsatoriu (PEF) _I* aduce multă astringență din semințe care nu este benefică în acest caz. Procesarea în câmp de înaltă frecvență (MW) afectează culoarea favorizând oxidarea prin încălzirea probei.

In concluzie utilizarea procesării în în câmp electric pulsatoriu_I (PEF) este cea mai bună opțiune.

La proba de struguri *Pinot Noir*, comparativ cu proba martor, proba procesată în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I are un miros mai consistent mai tipic, gustativ mai consistent cu un corp suplimentar. Varianta centrifugată și câmp electric pulsatoriu (PEF) _I* aduce mai mult tanin din semințe motivând gustul astringent și amarui. Procesarea în câmp de înaltă frecvență (MW) aduce o ușoară oxidare, în final gust ușor amarui. In concluzie utilizarea procesării în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I este cea mai bună opțiune.

La proba de struguri *Merlot*, față de proba martor, proba tratată în câmp de înaltă frecvență (MW), este mai extractivă, mai colorată, aroma mai expresivă, cu mult echilibru în gust. Proba procesată în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I are culoarea mai intensă miros tipic și intens, corpolent persistent armonios. In concluzie varianta cu impuls asigură o mai bună extracție.

Tratarea mustuielii, este favorabilă atât în cazul procesării în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I cât și în cazul procesării în câmp de înaltă frecvență în cazul soiului de struguri *Merlot*, mai puțin favorabilă procesarea în câmp de înaltă frecvență în cazul mustuielii albe (*Muscat Ottonel*). Varianta în câmp electric pulsatoriu și cu centrifugare (PEF)_I* aduce suplimentar tanin din semințe care nu este foarte favorabil. In concluzie macerarea pe boștină este foarte favorabilă în cazul procesării în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I (fără centrifugare).

Concluzii

In cazul probelor tratate în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I și I*) conținutul de pigmenți antocianici este mult mai mare decât în probele Martor și tratate în câmp de înaltă frecvență (MW), deoarece utilizarea impulsurilor electrice duce la eliberarea pronunțată, la nivel celular, a compușilor bioactivi (antociani), atât în cazul probelor de vin din soiul Pinot Noir cât și Merlot.

Dintre cele două tratamente folosite la tratarea strugurilor (*Muscat Ottonel*, *Pinot Noir* și *Merlot*) cu scopul de a realiza o extracție cât mai eficientă a compușilor bioactivi de tipul polifenolilor și flavonoidelor totale cea eficientă a fost tratamentul în câmp electric pulsatoriu cu sau fără centrifugare.

Tratamentul în câmp de înaltă frecvență, s-a dovedit eficace la nivelul etapei de obținere a mustuielii, urmând ca în urma procesului de fermentare, în produsul final să se regăsească o cantitate mai mică în acești biocompuși comparativ cu probele fără tratament.

Rezultatele analizei de culoare prin metodele: spectrală VIS și imagistică sunt în concordanță, atât între ele, cât și cu cele din analiza conținutului de pigmenți antocianici din amprenta spectrală VIS – acest fapt a fost de așteptat datorită pigmenților antocianici care au efect direct în culoarea vinurilor.

Coroborarea rezultatelor analizelor biochimice și de culoare, pentru vinurile Pinot Noir și Merlot, prescrie efectul mai puternic de eliberare a compușilor bioactivi la nivel celular (prin distrugerea membranei celulare) prin tratamentul în câmp electric pulsatoriu (PEF) (I și I*), față de tratamentul în câmp de înaltă frecvență (MW). Pentru vinul Muscat, efectul mai puternic de eliberare a compușilor bioactivi la nivel celular (prin distrugerea membranei celulare) este dat de tratamentul în câmp de înaltă frecvență (MW), la diferențe mici față de tratamentul în câmp electric pulsatoriu (I).

Tratamentul în câmp de înaltă frecvență (MW) produce o mică creșterea a cromaticității albastre (b*) adică se ajunge la o nuanță (RGB) mai închisă de ocru-galben decât în cazul probelor tratate în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I. Acest fapt indică o creștere a conținutului de zaharuri caramelizate de temperatura ridicată

generată de tratamentul în câmp de înaltă frecvență MW și în câmp electric pulsatoriu și centrifugare (PEF)_I*. În acest ultim tratament, temperatura mai ridicată se datorează umidității mai mici și deci a căldurii specifice mai mici a probei.

Probele PinotNoir_I* și PinotNoir_I sunt cele care prezintă diferențele de culoare cele mai ridicate, ΔE (CIE $L^*a^*b^*$) și ΔE (CIE $L^*C^*h^*$), față de proba PinotNoir_Martor și chiar față de proba PinotNoir_MW.

Probele de vin tratat în câmp electric pulsatoriu PinotNoir_I* și în câmp de înaltă frecvență PinotNoir_MW, și anume coordonatele cromatice B, b^* și h^* au variațiile cele mai pronunțate. Aceste variații au ca efect diferențele mai mari de culoare și implicit de biocomponenți față de proba PinotNoir_Martor.

În contrast cu proba Merlot_MW, proba de vin Merlot tratată în câmp electric pulsatoriu Merlot (PEF)_I, prezintă valori mai mari ale parametrilor cromatici b^* și h^* , ceea ce duce, în combinație cu luminanța (L^*) mai mică, la o culoare mult mai închisă a probelor de vin. Acest fapt indică o creștere a conținutului de antociani (pigmenți polimerici) care sunt eliminați din celule datorită tratamentului în câmp electric pulsatoriu (PEF)_I. Acest efect este dominant celui tratat în câmp de înaltă frecvență din proba Merlot_MW.

Având în vedere că din punct al vedere al compoziției biochimice, strugurii reprezintă o adevărată complexitate, urmează pe viitor să se urmărească dacă aceste tratamente, în câmp de înaltă frecvență și în câmp electric pulsatoriu, nu afectează structura chimică a flavonoidelor sau a antocianilor singulari (dacă nu se obțin anumiți izomeri ai compușilor bioactivi care pot avea un alt fel de potențial biologic).

Bibliografie

1. López N., Puértolas E., Condón S., Álvarez I., Raso J. (2008a) Application of pulsed electric fields for improving the maceration process during vinification of red wine: Influence of grape variety. *European Food Research and Technology*, 227, 1099–1107.
2. López N., Puértolas E., Condón S., Álvarez I., Raso J. (2008b) Effects of pulsed electric fields on the extraction of phenolic compounds during the fermentation of must of Tempranillo grapes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 477–482.
3. Puértolas E, Saldaña G, Álvarez I, Raso J. (2010a) Effect of Pulsed Electric Field 800 Processing of Red Grapes on Wine Chromatic and Phenolic Characteristics during Aging in Oak Barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 2351–2357.
4. Puértolas E, Saldaña G, Condón S, Álvarez I, Raso J. (2010b) Evolution of polyphenolic compounds in red wine from Cabernet Sauvignon grapes processed by pulsed electric fields during aging in bottle. *Food Chemistry*, 119, 1063–1070
5. Puértolas, E., López, N., Condón, S., Raso, J., Álvarez, I. (2009) Pulsed electric fields inactivation of wine spoilage yeast and bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, 130, 49–55.

Activitatea II.5: Algoritmi eficienți de soluționare a problemei de câmp electromagnetic în mustială/boștină cuplate cu problema de difuzie termică (parțial)

În raportul științific din anul 2014, Activitatea I.3, a fost propus modelul de câmp electromagnetic quasistationar anamagnetic din boască. În acest model se poate defini potențialul electric scalar V , care verifică ecuația:

$$\nabla \sigma \nabla V + \frac{\partial(\nabla \epsilon \nabla V)}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.4})$$

Cea mai importantă dificultate ce apare la soluționarea problemei de câmp electromagnetic este datorată grosimii foarte mici a membranei celulei, în comparație cu celelalte dimensiuni ale celulei. Din acest motiv, s-a urmărit stabilirea unor rezultate cu importanță calitativă, motiv pentru care a fost ales domeniul de calcul într-o mică zonă din vecinătatea membranei celulei (**Figura II.38**). În cele 3 zone avem: (1) lichidul din exteriorul celulei, (2) membrana, (3) lichidul din interiorul celulei.

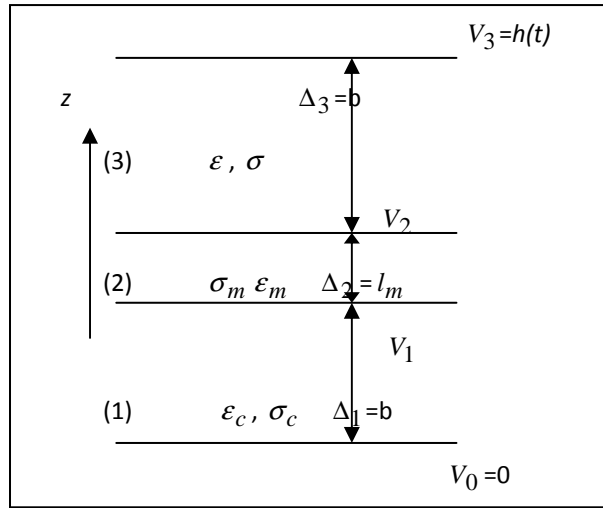


Figura II.38. Zona de calcul din vecinatatea celulei

În cele 3 zone, ecuația (2.5.1) se simplifică mult:

$$\frac{\sigma_k}{\varepsilon_k} \frac{\partial^2 V^{(k)}}{dz_k^2} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 V^{(k)}}{dz_k^2} = 0, k=1,2,3 \quad (\text{II.5})$$

unde $V^{(k)}$ este potențialul electric din zona k , iar z_k este coordonata z cu originea la începutul zonei k . În acest caz, se poate obține o soluție analitică a problemei de câmp și valoarea intensității câmpului electric din membrana celulei, răspunzător de apariția descărcării electrice.

Element finit 2D. În cadrul Activității II.5 a acestei etape, a fost propusă soluționarea numerică FEM a problemei de câmp, în cele 2 situații limită: la $t = 0$ și la $t \rightarrow \infty$, în ipoteza aplicării tensiunii treaptă pe frontieră. Integrând relația (II.5) pe un interval de timp arbitrar de mic și ținând cont de faptul că valoarea inițială a potențialului este nulă, rezultă că pentru $t = 0$, avem regimul electrostatic, descris de ecuația:

$$\nabla \varepsilon \nabla V = 0 \quad (\text{II.6})$$

Valoarea asimptotică a potențialului este constantă în timp și în ecuația (II.5) rămâne doar primul termen:

$$\nabla \sigma \nabla V = 0 \quad (\text{II.7})$$

Deci $t \rightarrow \infty$ avem regimul electrocinetic.

A fost ales domeniul 2D al unei celule sferice (**Figura II.39**), unde V_b este tensiunea pe o celulă.

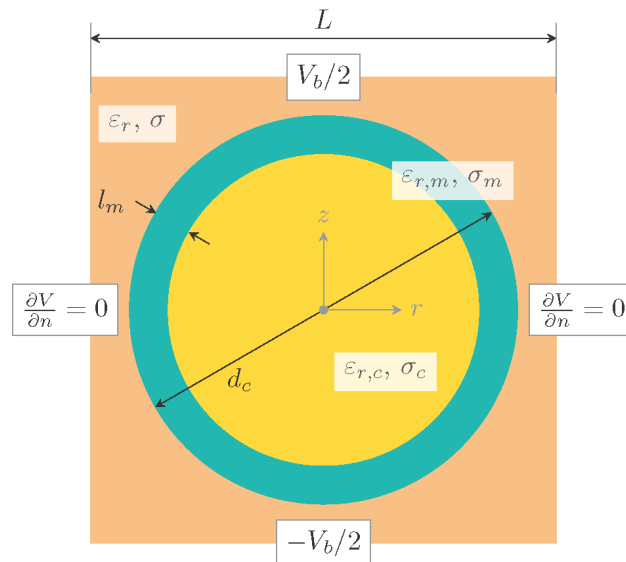


Figura II.39. Domeniul sferic

Am ales dimensiunile $d_c = 70 \mu\text{m}$ pentru diametrul unei celule, $L = 84 \mu\text{m}$ pentru dimensiunea domeniului de calcul și $l_m = 5 \text{ nm}$, grosimea membranei. Proprietățile fizice ale celor 3 medii de calcul sunt date în **Tabelul II.9**.

Proprietăți fizice

| | Extra celular | MEMBRANĂ | Intra celular |
|--------------------------|------------------------------|---|--------------------------------|
| Permitivitate relativă | $\epsilon_r = 78$ | $E_{r,m} = f \times 2 = 40$ | $E_{r,c} = 78$ |
| Conductivitate electrică | $\sigma = 1.2 \text{ mS/cm}$ | $\sigma_m = f \times 3 \cdot 10^{-6} =$ $= 6 \times 10^{-5} \text{ mS/cm}$ | $\sigma_c = 1.2 \text{ mS/cm}$ |

Deoarece grosimea membranei este foarte mică, generarea rețele FEM este deosebit de dificilă. Am ales o grosime mai mare de f ori decât grosimea reală ($f = 20$), dar au fost modificate și proprietățile fizice ale membranei (vezi coloana 2 din Tabelul II.9) Problema are simetrie axisimetrică și, în coordonate polare a fost soluționată problema de câmp electric și, respectiv electrocinetic, doar în jumătate din domeniu. Echipotențialele sunt desenate în **Figura II.40**.

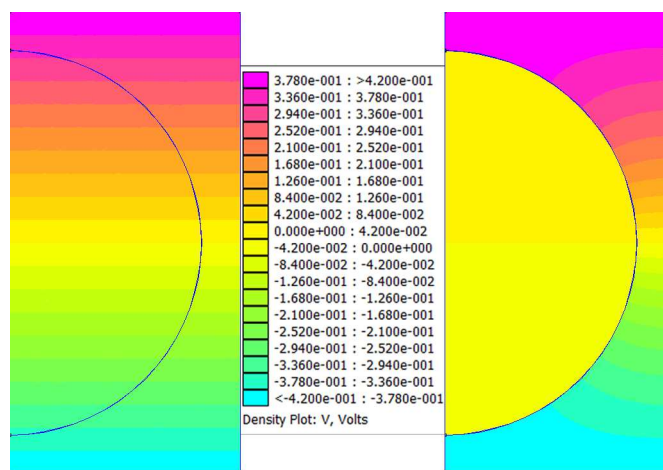


Figura II.40. Echipotențiale în problema de electrostatică

$t = 0$ și electrocinetică $t \rightarrow \infty$

Grosimea mică a membranei. Pentru a lua în considerare grosimea reală, foarte mică a membranei, este necesară elaborarea unui program specific FEM, în care grosimea membranei poate fi nulă, iar saltul potențialului pe membrană este:

$$V' - V'' = \delta V = (n' \cdot E_m) l_m \quad (\text{II.8})$$

unde E_m este intensitatea câmpului electric în membrană, iar n' normala la suprafața membranei S_m , orientată spre celulă. Din motive de simetrie, se poate analiza doar un octant din domeniul ocupat de o celulă (**Figura II.41**).

Membrana împarte domeniul de calcul în două subdomenii I și II , corespunzătoare spețiilor extra și intracelulare, având proprietățile de material ϵ' , σ' și respectiv ϵ'' , σ'' . În cele 2 subdomenii potențialele sunt descrise de relațiile:

$$V' = V_0 + \sum_{k=1}^{N'} \alpha'_k(t) \Phi_k \quad (\text{II.9})$$

$$V'' = \sum_{k=1}^{N''} \alpha''_k(t) \Phi_k \quad (\text{II.10})$$

unde α' și α'' sunt ponderile funcțiilor de formă din cele două domenii, iar N' și N'' sunt numerele acestor funcții în aceste subdomenii. În cazul folosirii elementelor nodale de ordinul 1, se împart subdomeniile în rețele de elemente tetraedrale care, pe suprafața membranei, descriu aceeași suprafață poliedrală. Deci un punct de pe suprafața membranei “se dublează” în două puncte cu aceleași coordonate, aflate de o parte și de alta a membranei și având funcții de formă diferite, definite în tetraedrele din cele 2 subdomenii. Cele 2 puncte au aceleași funcții nodale, dar ponderile α' și α'' sunt diferite în cele două subdomenii.

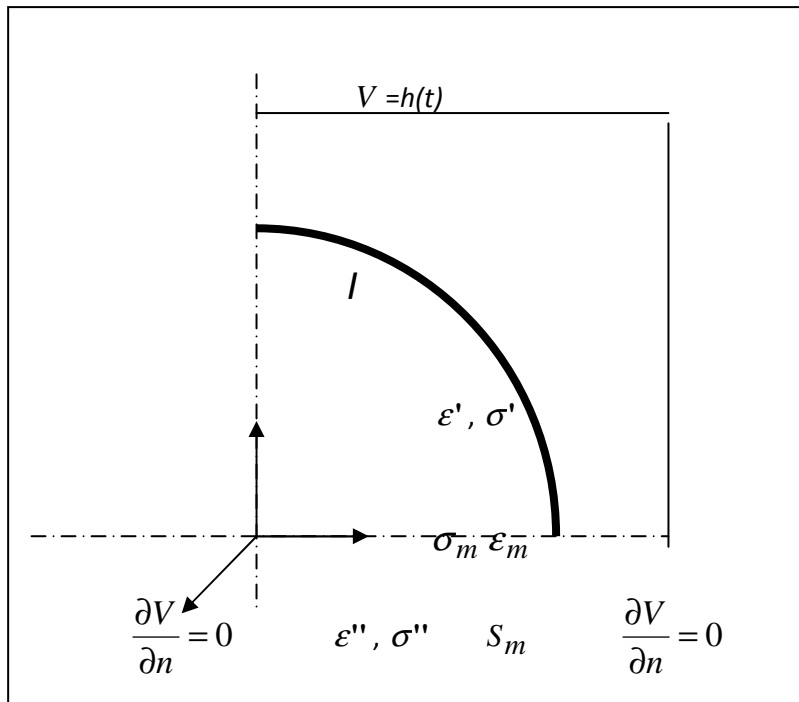


Figura II.41. Domeniul ocupat de o celulă

Elementul nodal este descris de expresia:

$$\Phi_k = \begin{cases} \dots \\ 1 - T_{kj} \cdot r, & \text{in subdomeniul } \omega_j \text{ ce contine nodul } k \\ 0, & \text{in subdomeniile ce nu contin nodul } k \\ \dots \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

unde

$$T_{kj} = \frac{S_{kj}}{3v_j} \quad (\text{II.12})$$

j este indice de tetraedru ce conține nodul P_k , S_{kj} este suprafața orientată spre exterior, din tetraedrul j , opusă nodului P_k , iar v_j este volumul tetraedrului j . Se vede imediat că:

$$\nabla \Phi_k = \begin{cases} \dots \\ -T_{kj} = -\frac{S_{kj}}{3v_j}, & \text{in subdomeniul } \omega_j \text{ ce contine nodul } k \\ 0, & \text{in subdomeniile ce nu contin nodul } k \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

În relația (II.9), V_0 este o funcție care verifică condiția de frontieră $V=h(t)$. De exemplu, folosind elementele nodale:

$$V_0 = h(t) \sum_i \Phi_i \quad (\text{II.14})$$

i fiind indice de nod de pe frontieră cu $V=h(t)$.

Înmulțim ecuația (II.4) cu funcțiile Φ_i ale nodurilor din domeniul I și integrăm pe subdomeniile I rezultă:

$$\int_I \sigma' \nabla V' \cdot \nabla \Phi_i dv + \int_I \varepsilon' \frac{\nabla \partial V'}{\partial t} \cdot \nabla \Phi_i dv - \int_{S_m} \Phi_i \left(\sigma' \nabla V' + \varepsilon' \frac{\partial \nabla V'}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{n}' ds = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N' \quad (\text{II.15})$$

Asemănător, pe domeniul II avem:

$$\int_{II} \sigma'' \nabla V'' \cdot \nabla \Phi_i dv + \int_{II} \varepsilon'' \frac{\nabla \partial V''}{\partial t} \cdot \nabla \Phi_i dv - \int_{S_m} \Phi_i \left(\sigma'' \nabla V'' + \varepsilon'' \frac{\partial \nabla V''}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{n}'' ds = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N'' \quad (\text{II.16})$$

Ținând cont de continuitatea densității de curent total, avem:

$$- \int_{S'_m} \Phi_i \left(\sigma' \nabla V' + \varepsilon' \frac{\partial \nabla V'}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{n}' ds = \int_{S_m} \Phi_i \left(\sigma_m \mathbf{E}_m + \varepsilon_m \frac{\partial \mathbf{E}_m}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{n}' ds \quad (\text{II.17})$$

Ținând cont de relația (II.8), avem:

$$\int_{S_m} \Phi_i \left(\sigma_m \mathbf{E}_m + \varepsilon_m \frac{\partial \mathbf{E}_m}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{n}' ds = \int_{S_m} \Phi_i \frac{1}{l_m} \left(\sigma_m (V' - V'') + \varepsilon_m \frac{\partial (V' - V'')}{\partial t} \right) ds \quad (\text{II.18})$$

Ținând cont de (II.17) și (II.18), (II.15) devine:

$$\int_I \sigma' \nabla V' \cdot \nabla \Phi_i dv + \int_I \varepsilon' \frac{\nabla \partial V'}{\partial t} \cdot \nabla \Phi_i dv + \int_{S_m} \Phi_i \frac{1}{l_m} \left(\sigma_m (V' - V'') + \varepsilon_m \frac{\partial (V' - V'')}{\partial t} \right) ds = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N' \quad (\text{II.19})$$

Asemănător, (II.16) devine:

$$\int_{II} \sigma'' \nabla V'' \cdot \nabla \Phi_i dv + \int_{II} \varepsilon'' \frac{\nabla \partial V''}{\partial t} \cdot \nabla \Phi_i dv - \int_{S_m} \Phi_i \frac{1}{l_m} \left(\sigma_m (V' - V'') + \varepsilon_m \frac{\partial (V' - V'')}{\partial t} \right) ds = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N'' \quad (\text{II.20})$$

Inlocuind în (II.20) potențialele date de relațiile (II.9) și (II.10), avem:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{N'} \alpha'_k \int_I \sigma' \nabla \Phi_k \cdot \nabla \Phi_i dv + \sum_{k=1}^{N'} \frac{d\alpha'_k}{dt} \int_I \varepsilon' \nabla \Phi_k \cdot \nabla \Phi_i dv + \sum_{k_m=1}^{N_m} (\alpha'_{k_m} - \alpha''_{k_m}) \int_{S_m} \Phi_i \frac{\sigma_m}{l_m} \Phi_{k_m} ds + \\ & \sum_{k_m=1}^{N_m} \left(\frac{d\alpha'_{k_m}}{dt} - \frac{d\alpha''_{k_m}}{dt} \right) \int_{S_m} \Phi_i \frac{\varepsilon_m}{l_m} \Phi_{k_m} ds \\ & = - \int_I \sigma' \nabla V_0 \cdot \nabla \Phi_i dv - \int_I \varepsilon' \frac{\nabla \partial V_0}{\partial t} \cdot \nabla \Phi_i dv, \quad i = 1, 2, \dots, N' \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

unde: N_m este numărul de noduri de pe suprafața membranei, iar k_m este indice de nod de pe această suprafață. Membrul drept al relației (II.21) este nenul doar pentru nodurile din vecinătatea frontierei cu condiția de frontieră Dirichlet nenulă. Ultimii doi termeni ai relației sunt nenuli doar pentru nodurile de pe suprafața membranei.

Dacă notăm:

$$a'_{i,k} = \int_I \sigma' \nabla \Phi_k \cdot \nabla \Phi_i dv \quad (\text{II.22})$$

$$p_{i,k} = \int_{S_m} \Phi_i \frac{\sigma_m}{l_m} \Phi_k ds \quad (\text{II.23})$$

$$b'_{i,k} = \int_I \varepsilon' \nabla \Phi_k \cdot \nabla \Phi_i dv \quad (\text{II.24})$$

$$q_{i,k} = \int_{S_m} \Phi_i \frac{\varepsilon_m}{l_m} \Phi_k ds \quad (\text{II.25})$$

$$c_i = - \int_I \sigma' \nabla V_0 \cdot \nabla \Phi_i dv \quad (\text{II.26})$$

$$d_i = - \int_I \varepsilon' \nabla V_0 \cdot \nabla \Phi_i dv \quad (\text{II.27})$$

ecuația (II.21) se mai scrie:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{N'} a'_{i,k} \alpha'_k + \sum_{k_m=1}^{N_m} p_{i,k_m} (\alpha'_{k_m} - \alpha''_{k_m}) + \sum_{k=1}^{N'} b'_{i,k} \frac{d\alpha'_k}{dt} + \sum_{k_m=1}^{N_m} q_{i,k_m} \left(\frac{d\alpha'_{k_m}}{dt} - \frac{d\alpha''_{k_m}}{dt} \right) \\ & = c_i + \frac{d}{dt} (d_i) \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

Inlocuind în (II.20) potențialele date de relațiile (II.9) și (II.10), avem:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{N''} \alpha''_k \int_{II} \sigma'' \nabla \Phi_k \cdot \nabla \Phi_i dv + \sum_{k=1}^{N''} \frac{d\alpha''_k}{dt} \int_{II} \varepsilon'' \nabla \Phi_k \cdot \nabla \Phi_i dv \\ & - \sum_{k_m=1}^{N_m} (\alpha'_{k_m} - \alpha''_{k_m}) \int_{S_m} \Phi_i \frac{\sigma_m}{l_m} \Phi_{k_m} ds \\ & - \sum_{k_m=1}^{N_m} \left(\frac{d\alpha'_{k_m}}{dt} - \frac{d\alpha''_{k_m}}{dt} \right) \int_{S_m} \Phi_i \frac{\varepsilon_m}{l_m} \Phi_{k_m} ds = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N'' \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

Dacă notăm:

$$a''_{i,k} = \int_{II} \sigma'' \nabla \Phi_k \cdot \nabla \Phi_i dv \quad (\text{II.30})$$

$$b''_{i,k} = \int_{II} \varepsilon'' \nabla \Phi_k \cdot \nabla \Phi_i dv \quad (\text{II.31})$$

ecuația (II.29) se mai scrie:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{N''} a''_{i,k} \alpha''_k - \sum_{k_m=1}^{N_m} p_{i,k_m} (\alpha'_{k_m} - \alpha''_{k_m}) + \sum_{k=1}^{N''} b''_{i,k} \frac{d\alpha''_k}{dt} - \sum_{k_m=1}^{N_m} q_{i,k_m} \left(\frac{d\alpha'_{k_m}}{dt} - \frac{d\alpha''_{k_m}}{dt} \right) \\ & = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

În ecuațiile (II.28) și (II.32) necunoscutele nu sunt ordonate în regula unui sistem de ecuații:

- necunoscutele asociate suprafeței membranei apar atât în sumele nodurilor din domeniile I și II , cât și pe frontiera, având coeficienții $a'_{i,k}$, $a''_{i,k}$, $b'_{i,k}$, $b''_{i,k}$ dar și p_{i,k_m} , q_{i,k_m} ;
- necunoscutele au indici de ordine diferiți: pe subdomenii și pe frontieră.

Concatenarea necunoscutelor se poate face în mai multe moduri. Ecuațiile (II.28) și (II.32) formează un sistem de $N'+N''$ ecuații diferențiale liniare cu $N'+N''$ necunoscute: ponderile funcțiilor nodale din subdomeniile I și II . Nodurilor de pe suprafața membranei li se asociază un număr dublu de necunoscute, unele pentru aceste noduri privite din subdomeniul I, iar celelalte, privite din subdomeniul II.

Notăm:

- N'_{int} , numărul nodurilor din subdomeniul I , exceptând cele N_m de pe suprafața membranei;
- N''_{int} , numărul nodurilor din subdomeniul II , exceptând cele N_m de pe suprafața membranei;
- $A' = (a'_{i,k})_{\substack{i=1, \dots, N' \\ k=1, \dots, N'}}$
- $A'' = (a''_{i,k})_{\substack{i=1, \dots, N'' \\ k=1, \dots, N''}}$
- $B' = (b'_{i,k})_{\substack{i=1, \dots, N' \\ k=1, \dots, N'}}$

- $B'' = (b''_{i,k})_{\substack{i=1,\dots,N'' \\ k=1,\dots,N''}}$

| | | N' coloane | | | |
|------|---|------------------|----------------|----------|--|
| | | N'_{int} coloane | N_m coloane | | |
| P' = | 0 | 0 | N'_{int} linii | N' linii | |
| | 0 | p | N_m linii | | |

| | | N'' coloane | | | |
|-------|---|-------------------|-----------------|-----------|--|
| | | N''_{int} coloane | N_m coloane | | |
| P'' = | 0 | 0 | N''_{int} linii | N'' linii | |
| | 0 | p | N_m linii | | |

| | | N' coloane | | | |
|------|---|------------------|----------------|----------|--|
| | | N'_{int} coloane | N_m coloane | | |
| Q' = | 0 | 0 | N'_{int} linii | N' linii | |
| | 0 | q | N_m linii | | |

| | | N'' coloane | | | |
|-------|---|-------------------|-----------------|-----------|--|
| | | N''_{int} coloane | N_m coloane | | |
| Q'' = | 0 | 0 | N''_{int} linii | N'' linii | |
| | 0 | q | N_m linii | | |

| | | N = N' + N'' coloane | | | |
|-----|---------|----------------------|-------------|--------------------|--|
| | | N' coloane | N'' coloane | | |
| A = | A' + P' | -P'' | N' linii | N = N' + N'' linii | |
| | -P' | A'' + P'' | N'' linii | | |

| | | N = N' + N'' coloane | | | |
|-----|---------|----------------------|-------------|--------------------|--|
| | | N' coloane | N'' coloane | | |
| B = | B' + Q' | -Q'' | N' linii | N = N' + N'' linii | |
| | -Q' | B'' + Q'' | N'' linii | | |

| | | | | |
|------------|--------------------------------|-----------|--------------------|--|
| $\alpha =$ | $(\alpha'_k)_{k=1,\dots,N'}$ | N' linii | N = N' + N'' linii | |
| | $(\alpha''_k)_{k=1,\dots,N''}$ | N'' linii | | |

| | | | | |
|-----|------------------------|-----------|--------------------|--|
| C = | $(c_k)_{k=1,\dots,N'}$ | N' linii | N = N' + N'' linii | |
| | 0 | N'' linii | | |

| | | | |
|------|------------------------|-------------|---------------|
| $d=$ | $(d_k)_{k=1,\dots,N'}$ | N' linii | $N = N + N''$ |
| | 0 | N'' linii | linii |

Matriceal, ecuațiile (II.28) și (II.29) se scriu:

$$A\alpha + B\frac{d\alpha}{dt} = C + \frac{d}{dt}D \quad (\text{II.33})$$

Pentru soluționarea ecuației (II.33), cea mai convenabilă tehnică este Crank-Nicholson. Folosind factorul 0.5, procedura conduce la metoda trapezelor. Se împarte intervalul de timp pe care dorim să obținem soluția în subintervale $[t_{n-1}, t_n]$, în care funcțiile α și v_0 au variație liniară. Integrând relația (II.33) pe $[t_{n-1}, t_n]$, rezultă:

$$A(\alpha^{(n)} + \alpha^{(n-1)})\frac{\Delta t_n}{2} + B(\alpha^{(n)} - \alpha^{(n-1)}) = (C^{(n)} + C^{(n-1)})\frac{\Delta t_n}{2} + (D^{(n)} - D^{(n-1)}) \quad (\text{II.34})$$

unde $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$, iar superscriptul (n) reprezintă valoarea mărimii la timpul t_n . Având valoarea inițială a potențialului $V=0$, deci $\alpha^{(0)} = 0$, ecuația (II.34) permite determinarea succesivă a necunoscutelor $\alpha^{(n)}$, $n=1,2,\dots$. Având în vedere ca matricele A și B sunt rare, soluționarea sistemului (II.34) se poate face prin tehnici speciale (de ex. Gradient conjugat). O stabilitate mai bună la rezolvarea ecuației (II.34) se obține dacă se determină diferențele

$$\delta^{(n)} = \alpha^{(n)} - \alpha^{(n-1)} \quad (\text{II.35})$$

Ecuația ce rezultă din (II.34), după împărțirea la $\Delta t_n/2$ este:

$$\left(A + \frac{2B}{\Delta t_n}\right)\delta^{(n)} = 2\left(C^{(n-1)} - A\right) + \left(\Delta C^{(n)} + \frac{2\Delta D^{(n)}}{\Delta t_n}\right) \quad (\text{II.36})$$

unde $\Delta C^{(n)} = C^{(n)} - C^{(n-1)}$ și $\Delta D^{(n)} = D^{(n)} - D^{(n-1)}$. Având valorile necunoscutei $\alpha^{(n-1)}$ la timpul t_{n-1} , prin soluționarea sistemului (II.36) se obține diferența $\delta^{(n)}$ și apoi, din (II.35) rezultă necunoscuta $\alpha^{(n)}$ la timpul t_n .

Rezultatul obținut prin rezolvarea problemei de câmp electromagnetic corespunde unei tensiuni $u_{0c} = 2h(t)$ aplicate pe domeniul ocupat de o celulă. Curentul total pe fața superioară, echipotentială,

$$i_T = \int_S \left(\mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\right) \cdot \mathbf{n} ds \text{ este constant de-a lungul unui șir de domenii între electrozi (pe frontierele laterale}$$

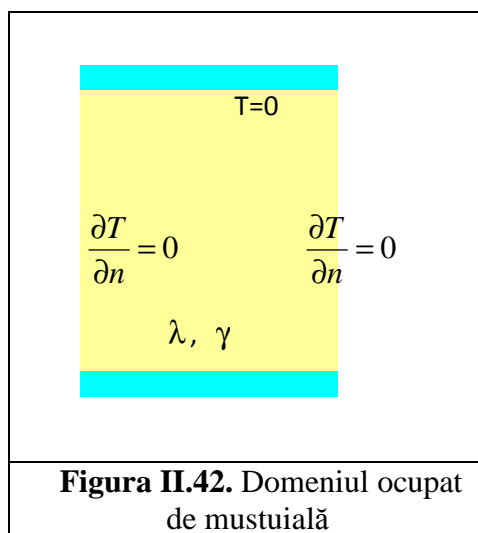
componenta normală a curentului total este nulă și fluxul curentului total pe frontiera domeniului unei celule este nul). Conform teoremei de unicitate a câmpurilor cvasitaționare anamagnetice, condițiile de frontieră $V=ct$. pe cele 2 suprafețe orizontale și condițiile de frontieră Neumann pe suprafețele laterale, împreună cu curentul total prin una din fețele orizontale, asigură unicitatea câmpului electromagnetic. Ca urmare, pe fiecare domeniu al celulei, avem aceeași tensiune. Rezultă că tensiunea între electrozi se împarte egal între aceste domenii și, conform divizorului de tensiune, rezultă tensiunea unui singur domeniu:

$$u_c = 2h(t)\frac{L}{H}u_e \quad (\text{II.37})$$

unde H este distanța dintre electrozi și u_e este tensiunea dintre electrozi. Rezultatul obținut prin rezolvarea numerică a problemei de câmp electromagnetic se înmulțește deci cu $\frac{L}{H}u_e$.

Câmpul termic. Grosimea foarte mică a membranei permite soluționarea problemei de câmp termic utilizând un model foarte simplu, unidimensional (**Figura II.42**), domeniul ocupat de boștina omogenă dintre cei 2 electrozi aflați la distanța h . În ipoteza unor diferențe mari între proprietățile termice ale lichidului intra și extracelular, se pot adopta proprietăți mediate, ponderate cu volumele ocupate de aceste lichide. Pe frontierele laterale nu există evacuare de caldură, iar pe suprafețele electrozilor putem considera temperatura mediului

ambiant. In ipoteza că luăm pentru această temperatură valoarea nulă, obținem încălzirea boștinei peste temperatura mediului.



Ecuția difuziei termice este:

$$-\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \gamma \frac{\partial T}{\partial t} = p \quad (\text{II.38})$$

unde: T este temperatura, λ este conductibilitate termică, γ este capacitatea termică volumică, iar p este puterea specifică de natură electrică. Din păcate, literatura de specialitate este foarte săracă în informații privind valorile λ și γ . In cazul aplicării impulsurilor de tensiune, $p = \sigma E^2$. Valoarea ei rezultă în urma soluționării problemei de câmp electromagnetic. In plus, deoarece în toate domeniile avem aceeași distribuție a câmpului electric, rezultă și aceeași distribuție a puterii specifice. Date fiind dimensiunile foarte mici ale domeniului unei celule, transmisia căldurii în interiorul domeniului se face imediat și putem admite că puterea este:

$$\tilde{p} = \frac{1}{V_{\omega}} \int_{\omega} \sigma E^2 dv \quad (\text{II.39})$$

constantă de-a lungul axei oz.

Soluționarea numerică a ecuației (II.39) se poate face prin discretizarea FEM (unidimensională) în spațiu și prin tehnica Galerkin în domeniul timp. Funcțiile de formă nodale sunt (**Figura II.43.**):

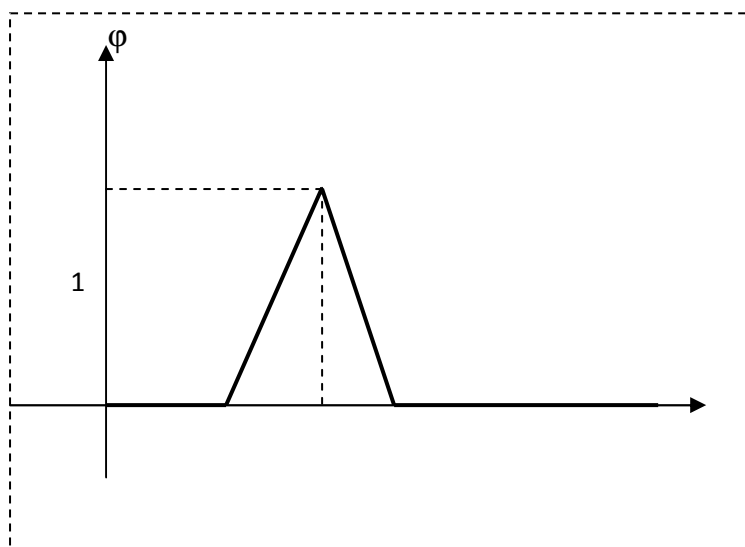


Figura II.43.

$$\varphi_j(z) = \begin{cases} \frac{z - z_{j-1}}{\Delta z_j} & \text{pt. } z \in [z_{j-1}, z_j] \\ \frac{z_{j+1} - z}{\Delta z_{j+1}} & \text{pt. } z \in [z_j, z_{j+1}] \\ 0 & \text{in rest} \end{cases}, \quad j = 1, \dots, M \quad (\text{II.40})$$

unde $\Delta z_j = z_j - z_{j-1}$, $z_0 = 0$, $z_{M+1} = 0$.

Scriem

$$T = \sum_{j=1}^M \theta_j \varphi_j \quad (\text{II.41})$$

unde φ_j sunt funcțiile de formă ale celor M nodurilor interioare intervalului $[0, h]$ și proiectăm ecuația (II.39) pe funcțiile φ_i . După integrarea prin părți, obținem:

$$\sum_{j=1}^M \theta_j \int_0^H \sigma \frac{d\varphi_i}{dz} \frac{d\varphi_j}{dz} dz + \sum_{j=1}^M \frac{d\theta_j}{dt} \int_0^H \gamma_i \varphi_i \varphi_j dz = \frac{\tilde{p}}{0} \int_0^H \varphi_i dz = \frac{\tilde{p}}{2(\Delta z_i + \Delta z_{i+1})} \quad i = 1, \dots, M \quad (\text{II.42})$$

Din (II.40) rezultă imediat:

$$\frac{d\varphi_j}{dz} = \begin{cases} \frac{1}{\Delta z_j} & \text{pt. } z \in [z_{j-1}, z_j] \\ -1 & \text{pt. } z \in [z_j, z_{j+1}] \\ 0 & \text{in rest} \end{cases}, \quad j = 1, \dots, M \quad (\text{II.43})$$

Dacă notăm:

$$e_{i,j} = \int_0^H \sigma \frac{d\varphi_i}{dz} \frac{d\varphi_j}{dz} dz \quad \text{si} \quad E = (e_{i,j})_{\substack{i=1, \dots, M \\ j=1, \dots, M}}$$

$$f_{i,j} = \int_0^H \gamma_i \varphi_i \varphi_j dz \quad \text{si} \quad E = F = (f_{i,j})_{\substack{i=1, \dots, M \\ j=1, \dots, M}}$$

$$g_i = \frac{\tilde{p}}{2(\Delta z_i + \Delta z_{i+1})} \quad \text{si} \quad G = (g_i)_{i=1, \dots, M}$$

$$\Theta = (\theta_i)_{i=1, \dots, M}$$

Sistemul (2.42) se scrie matriceal:

$$E\Theta + G \frac{d\Theta}{dt} = G \quad (\text{II.44})$$

care se poate rezolva prin tehnica Galerkin, asemănător ca și în cazul câmpului electromagnetic ((II.33), (II.36)).

Descompunere în serie de funcții proprii spațiale. Operatorul $-\frac{d^2}{dz^2}$ este pozitiv definit și simetric în condițiile de frontieră Dirichlet omogene pentru $z=0$ și $z=H$. Într-adevar, integrând prin părți de două ori, pentru orice funcții u și v cu condiții de frontieră Dirichlet nule, avem:

$$-\int_0^H u \frac{d^2 v}{dz^2} dz = -u \frac{dv}{dz} \Big|_0^H + \int_0^H \frac{du}{dz} \frac{dv}{dz} dz = 0 + \int_0^H \frac{du}{dz} \frac{dv}{dz} dz = -\int_0^H v \frac{d^2 u}{dz^2} dz \quad (\text{II.45})$$

Operatorul $-\frac{d^2}{dz^2}$ generează un șir numerabil de funcții proprii Ψ_k ortogonale și valori proprii ζ_k^2 , soluții ale ecuației:

$$-\frac{d^2 \Psi_k}{dz^2} = \zeta_k^2 \Psi_k \quad (\text{II.46})$$

Se vede ușor că soluțiile ecuației (II.46) normate, sunt:

$$\Psi_k = \sqrt{\frac{2}{H}} \sin\left(k\pi \frac{z}{H}\right), \quad k \in N^* \quad (\text{II.47})$$

și valorile proprii sunt:

$$\zeta_k = \frac{k\pi}{H}, \quad k \in N^* \quad (\text{II.48})$$

Soluția ecuației (II.38) se poate scrie în serie Fourier de funcții proprii Ψ_k :

$$T = \sum_k w_k \Psi_k \quad (\text{II.49})$$

Apoi, înmulțind scalar ecuația (II.38) cu funcția proprie Ψ_i și ținând cont de faptul că funcțiile proprii sunt ortonormate, rezultă:

$$\lambda \zeta_i^2 w_i + \gamma \frac{dw_i}{dt} = P_i \quad (\text{II.50})$$

unde:

$$P_i = \int_0^H \tilde{p} \Psi_i dz = -2\tilde{p} \frac{\sqrt{2H}}{i\pi}, \quad \text{cu } i \text{ impar} \quad (\text{II.51})$$

Soluția ecuației (II.50) se obține ușor:

$$w_i = \frac{1}{\gamma} \int_0^t P_i e^{-\lambda \frac{\zeta_i^2}{\gamma}(t-\tau)} d\tau = \frac{\sqrt{2H}}{i\gamma\pi} \int_0^t \tilde{p} e^{-\lambda \left(\frac{i\pi}{H}\right)^2 (t-\tau)} d\tau, \quad i \text{ impar} \quad (\text{II.52})$$

Deoarece soluția ecuației de câmp electromagnetic se obține numeric, pentru anumiți timpi, integrala (II.52) se face numeric, prin metoda trapezelor. Înlocuind (II.52) în (II.53), se obține soluția problemei de difuzie termică.

Contribuții originale. Câteva din principalele contribuții originale ale activității sunt:

1) Soluționarea problemelor de câmp electromagnetic cvasistationar anamagnetic la timpii limita $t=0$ și $t \rightarrow \infty$. Soluționarea se poate face pe modelul axisimetric. Dată fiind grosimea foarte mică a membranei celulei, care face dificilă generarea unei FEM, s-a înlocuit membrana cu una echivalentă cu grosime de f ori mai mare (în cazul nostru $f=20$), măbind în același timp conductanța și permitivitatea membranei tot de f ori. Au fost obținute rezultate FEM plauzibile, comparabile calitativ cu cele obținute prin rezolvarea analitică a unui model simplificat unidimensional.

2) A fost calculată o soluție analitică pentru un model simplificat unidimensional al problemei de câmp.

3) A fost propusă o metodă numerică nouă pentru soluționarea problemei de câmp electromagnetic în prezența membranei de grosime foarte mică. Se scriu ecuațiile FEM ale câmpului electromagnetic cvasistationar anamagnetic în subdomeniile extra și intracelular și cuplează câmpurile electromagnetice din cele 2 subdomenii în zona membranei celulei, ținându-se cont de continuitatea densității totale de curent și a sltului de potențial.

4) Sunt analizate particularitățile problemei de difuzie termică din boștină și este propusă o metodă analitică de soluționare a acestei probleme, bazată pe descompunerea soluției în serie de funcții proprii spațiale.

PARTENERI PROIECT



CO – UNIVERSITATEA DIN ORADEA, cu sediul în ORADEA, str. Universitatii nr. 1, tel: 0259-408113, fax: 0259-432.789, e-mail: rectorat@uoradea.ro. Web site: <http://www.wine-tech.ro>

Director de proiect: **Prof.dr.ing. Gheorghe Emil BANDICI**



P1 - UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCUREȘTI- Centrul de Magnetism tehnic aplicat (MAGNAT), cu sediul București, str. Splaiul Independenței nr.313, sector 6, tel: 021/4029144, fax: 021/4029144, e-mail hantila@elth.pub.ro, Web site: <http://www.magnat.pub.ro>,

Responsabil de proiect partener P1: **Conf. dr. ing. Mihai MARICARU**



P2- ICPE BUCUREȘTI, cu sediul în Bucuresti, str. Splaiul Unirii, nr.313, sector 3, tel. 0215893300, fax. +40215893434, e-mail office@icpe.ro. Web site: <http://www.icpe.ro>,

Responsabil de proiect partener P2: **ing. Valer TURCIN**

Diseminare rezultate

în Etapa a II a-2015 a Proiectului:

“Metode electromagnetice pentru îmbunătățirea procedeelor vinicole”

Nr. proiect PN-II-PT-PCCA-2013-4-2225/ 170 din 01/07/2014

In cadrul acestei etape au fost elaborate și publicate următoarele lucrări:

- 1. Bandici, Livia; Leuca, Teodor; Vicas, Simona; Bandici, Gheorghe Emil - **The influence of the high frequency electromagnetic field on grape processing.** ENGINEERING OF MODERN ELECTRIC SYSTEMS (EMES), 2015. 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE. DOI: 10.1109/EMES.2015.7158400. Publication Year: 2015, Pages: 1 - 4, IEEE, Conference Publications. **Lucrare indexată ISI.**
- 2. Bandici, Livia; Vicas, Simona; Bandici, Gheorghe Emil; Teusdea, Alin Cristian; Popa, Dorin - **Physical-chemical, biological, and sensory analyses in grape processing using the high frequency electromagnetic field.** ENGINEERING OF MODERN ELECTRIC SYSTEMS (EMES), 2015. 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE. DOI: [10.1109/EMES.2015.7158406](https://doi.org/10.1109/EMES.2015.7158406). Publication Year: 2015, Pages: 1 - 6, IEEE, Conference Publications. **Lucrare indexată ISI.**
- 3. Vasilescu, G.-M.; Maricaru, M.; Drosu, O.M.; Costea, M.-A.; Hantila, F.I.; Stanculescu, M. - **The study of the electric field in electroplasmolysis.** ENGINEERING OF MODERN ELECTRIC SYSTEMS (EMES), 2015. 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE. DOI: [10.1109/EMES.2015.7158418](https://doi.org/10.1109/EMES.2015.7158418). Publication Year: 2015, Pages: 1 - 6, IEEE Conference Publications. **Lucrare indexată ISI.**
- 4. Mihai Maricaru, *Member, IEEE*, Stelian Marinescu, Marilena Stanculescu, Paul Cristian Andrei, and Florea I. Hantila *Member, IEEE* - **Equipment for the Magnetization Characteristic Evaluation of a Ferromagnetic Body.** ENGINEERING OF MODERN ELECTRIC SYSTEMS (EMES), 2015. 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE. DOI: [10.1109/EMES.2015.7158419](https://doi.org/10.1109/EMES.2015.7158419). Publication Year: 2015, Pages: 1 - 4, IEEE Conference Publications. **Lucrare indexată ISI.**
- 5. Livia Bandici, Simona Vicas, Gheorghe Emil Bandici, Alin Cristian Teusdea, Simona Cavalu - **Bioactive compounds diffusion from grapes to wines under high frequency electromagnetic field treatments.** International Seminar on Biomaterials & regenerative Medicine, BIOREMEDI 2015, 17-20 th September 2015, Felix Bath - Oradea, Romania. Acceptata pentru publicare.
- 6. Ion BARSAN, Marius-Aurel COSTEA, Mihai MARICARU, Valer TURCIN, George-Marian VASILESCU - **Pulsed Electric Field Analysis for an Efficient Intracellular Fluid Extraction Using Electroporation.** ELECTROTEHNICA, ELECTRONICA, AUTOMATICA, vol. xx (2015), Nr. X. ISSN: 1582-5175.
- 7. Bandici Gheorghe Emil, Vicaș Simona, Bandici Livia, Teușdea Alin, Popa Dorin - **The influence of the high frequency electromagnetic field on the organoleptic properties of wine.** SIMPOZIONUL INTERNAȚIONAL FACTORI DE RISC PENTRU MEDIUL ÎNCONJURĂTOR ȘI SIGURANȚĂ ALIMENTARĂ, 6-7.11.2015, Facultatea de Protecția Mediului Oradea. In curs de publicare.
- 8. Bubău Ruben, Timofte Adrian Ioan – **Some aspects regarding the tillering capacity in two acacia varieties.** SIMPOZIONUL INTERNAȚIONAL FACTORI DE RISC PENTRU MEDIUL ÎNCONJURĂTOR ȘI SIGURANȚĂ ALIMENTARĂ, 6-7.11.2015, Facultatea de Protecția Mediului Oradea. In curs de publicare.

Director proiect,
Prof.univ.dr.ing. Gheorghe Emil Bandici