

**CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA  
CALITĂȚII SUCURILOR, PRIN  
UTILIZAREA TEHNICILOR  
DE MODELARE MATEMATICĂ,  
ÎN VEDEREA EXTINDERII DURATEI  
DE VIAȚĂ ȘI IMPACTUL ACESTEIA  
ASUPRA SIGURANȚEI ALIMENTULUI**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Mirel Glevitzky**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Delia Perju  
prof.univ.dr.ing. Șerban Agachi  
prof.univ.dr.ing. Adrian Chiriac  
prof.univ.dr.ing. Alfa Xenia Lupea

Ziua susținerii tezei: 12.10.2007

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2007

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Prezenta lucrare este elaborată ca rezultat al activității prestate în perioada stagiului ca doctorand la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara.

Îmbunătățirea calității băuturilor răcoritoare reprezintă o problemă deosebit de importantă în condițiile economiei moderne. Trecerea la o nouă calitate impusă de norme ale comunității europene (CE) impune realizarea unor produse de calitate superioară, cu valoare nutritivă ridicată și cu calități senzoriale care să satisfacă exigențele mereu crescânde ale consumatorilor. Pentru realizarea acestor deziderate este necesar să se cunoască toate pârgurile prin care pot acționa în scopul îmbunătățirii calității sucurilor și prin care pot evalua această calitate.

Studiile demarate în cadrul lucrării au avut ca scop o prezentare actuală a literaturii de specialitate, a tehnologiilor, a analizelor de laborator uzuale și nu numai, cât și aducerea unei contribuții personale în vederea posibilităților de îmbunătățire calitativă sau nutrițională a băuturilor răcoritoare.

În cadrul tezei s-au efectuat cercetări în următoarele direcții:

- Validarea metodei ASLD (Accelerated shelf life determination) ce permite stabilirea duratei de valabilitate a produselor indiferent de conținutul de fruct sau tipul de ambalaj.
- Realizarea unei scheme algoritmice multivariabile care asigură predicția conținutului de dioxid de carbon pentru produsele ambalate în flacoanele de polietilenterftalat în funcție de parametri fizico-chimici ai produsului.
- Influența tratamentelor termice aplicate în condiții diferite, pe produse diferite și o corelare a acestora cu rezultatele analizelor microbiologice, cu validarea faptului că temperatura optimă de pasteurizare poate fi stabilită și prin calculul echivalențelor de pasteurizare.
- Stabilirea concentrației optime pentru unii ingrediente conservanți acidulanți, ca și pentru tipul de antioxidanți cu eficiență maximă.

Pentru realizarea actualei lucrări doresc să aduc alege mulțumiri conducătorului științific, doamnei prof.dr.ing. Delia PERJU pentru sprijinul și competența îndrumare acordată pe întreaga perioadă a elaborării tezei.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei prof.dr.ing. Lucian RUSNAC, decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara, prof.dr.ing. Șerban AGACHI de la Universitatea „Babeș-Bolyai” din Cluj-Napoca, prof.dr.ing. Adrian CHIRIAC de la Universitatea de VEST din Timișoara și prof.dr.ing. Alfa Xenia LUPEA de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei, pentru observațiile constructive, sprijin și pentru timpul acordat examinării lucrării.

Această lucrare nu s-ar fi materializat fără ajutorul, încurajarea și sfaturile multora dintre cei din jur: mama mea, logodnica, cadre diactice, doctoranzi, colegi și prieteni. Mulțumesc tuturor!

Timișoara, noiembrie 2007

Mirel Glevitzky

## Mamei mele

Glevitzky, Mirel

**Contribuții la îmbunătățirea calității sucurilor, prin utilizarea tehnicilor de modelare matematică, în vederea extinderii duratei de viață și impactul acesteia asupra siguranței alimentului**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 9, Editura Politehnica, 2007, 224 pagini, 79 figuri, 61 tabele, 4 anexe.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-516-8

Cuvinte cheie:

băutură răcoritoare, sistemul HACCP, pasteurizare, conservanți, antioxidanți, termen de valabilitate, modelare matematică

Rezumat:

Lucrarea urmărește metodele și mijloacele de testare și îmbunătățire a calității băuturilor răcoritoare, având la bază determinări experimentale care urmăresc evoluția parametrilor fizico-chimici și controlul microbiologic al sucurilor în timp, precum și modelarea matematică pe o scară largă.

Experimental s-a realizat validarea metodei ASLD ce permite stabilirea duratei de valabilitate a sucurilor cu conținut de fruct. S-a elaborat unui algoritm de calcul multivariabil, care oferă posibilitatea predicției conținutului de dioxid de carbon în funcție de alți parametri fizico-chimici în flacoanele din PET.

Totodată s-a urmărit degradarea sucurilor în diverse condiții de depozitare și s-a stabilit temperatura optimă de pasteurizare determinată și prin calculul echivalenților de pasteurizare și s-a studiat posibilitatea protejării acestora cu ajutorul compușilor cu proprietăți antioxidante și a extractelor vegetale pudră cu conținut de flavonoide. O altă direcție o constituie testarea acțiunii conservanților utilizați în industria sucurilor și studiul comparativ a două tipuri de închideri la flacoanele PET.

# CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b>	<b>7</b>
<b>1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU</b>	<b>11</b>
<b>1.1. Importanța fructelor și a sucurilor de fructe în alimentație. Compoziția chimică a acestora</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Situația actuală pe plan național a industriei băuturilor răcoritoare</b>	<b>16</b>
<b>1.3. Valoarea terapeutică/nutritivă a fructelor în stare proaspătă și prelucrată</b>	<b>18</b>
<b>1.4. Generalități privind tehnologia sucurilor. Etapele necesare în tehnologia sucurilor de fructe</b>	<b>20</b>
<b>1.5. Tehnologia de obținere a băuturilor carbogazoase</b>	<b>23</b>
1.5.1. Introducere	23
1.5.2. Caracterizarea ingredientelor utilizate în industria băuturilor carbogazoase	24
1.5.3. Procesarea și ambalarea băuturilor răcoritoare carbogazoase	32
<b>1.6. Tehnologia obținerii băuturilor răcoritoare necarbogazoase</b>	<b>39</b>
1.6.1. Considerații teoretice	39
1.6.2. Caracterizarea materiilor prime utilizate la obținerea băuturilor necarbonatate	41
1.6.3. Procesarea și ambalarea băuturilor răcoritoare necarbonatate	44
<b>1.7. Microbiologia sucurilor și a băuturilor răcoritoare</b>	<b>49</b>
1.7.1. Alterările microbiene ale sucurilor de fructe	49
1.7.2. Factori care influențează creșterea și dezvoltarea microorganismelor	53
<b>1.8. Degradarea și biodeteriorarea microbială a sucurilor</b>	<b>62</b>
1.8.1. Protejarea sucurilor de fructe cu ajutorul conservanților împotriva alterării microbiene	64
1.8.2. Utilizarea flavonoidelor ca antioxidanți la protejarea băuturilor funcționale	64
<b>1.9. Sinteza principalelor legi, hotărâri, standarde și reglementări naționale și internaționale privind igiena produselor alimentare – studiu de caz: nectaruri</b>	<b>67</b>
1.9.1. Sistemul HACCP ca instrument de gestiune a securității sanitare a alimentelor	67
1.9.1.1. Introducere	67
1.9.1.2. Istoricul și bazele sistemului HACCP	69
1.9.1.3. Avantajele sistemului HACCP	71
1.9.2. Dezvoltarea standardelor de managementul calității și siguranța alimentelor	73
1.9.2.1. Principiile sistemului HACCP	73
1.9.2.2. Aplicarea sistemului HACCP	73

1.9.3. Implementarea programelor HACCP pe procesul tehnologic de obținere a nectarului – studiu de caz	75
1.9.4. Concluzii	77
<b>1.10. Modelarea matematică</b>	<b>78</b>
1.10.1. Considerații generale. Clasificarea modelelor	78
1.10.2. Modele statistice	82
1.10.3. Modele neurale artificiale	89
1.10.3.1. <i>Introducere</i>	89
1.10.3.2. <i>Rețele cu propagare înapoi</i>	91
<b>2. MATERIALE, APARATURĂ ȘI METODE EXPERIMENTALE</b>	<b>101</b>
<b>2.1. Analiza parametrilor fizico-chimici folosiți în caracterizarea băuturilor răcoritoare</b>	<b>101</b>
<b>2.2. Analiza microbiologică pentru băuturile juice sau nectar</b>	<b>108</b>
<b>3. PARTEA EXPERIMENTALĂ</b>	<b>111</b>
<b>3.1. Aspecte privind degradarea sucurilor în timp</b>	<b>112</b>
3.1.1. Determinarea duratei de viață a sucurilor prin teste în timp/metoda ASLD	112
3.1.2. Elaborarea de scheme și modele matematice predictive a variației conținutului de dioxid de carbon funcție de principalii parametri fizico-chimici ai sucului	119
3.1.2.1. <i>Modele statistice obținute prin regresie multiplă neliniară de ordinul 2 între 3 parametri</i>	120
3.1.2.2. <i>Modele statistice obținute prin regresie multiplă neliniară de ordinul 2 între 4 și 5 parametri respectiv de ordinul 3 între 3 parametri</i>	127
3.1.3. Utilizarea rețelelor neurale artificiale în stabilirea duratei de viață a sucurilor	136
<b>3.2. Studiul proceselor de inhibare a degradării sucurilor naturale supuse la diferite tratamente termice prin pasteurizare</b>	<b>140</b>
<b>3.3. Studii privind eficiența utilizării conservanților la protejarea sucurilor cu adaos de ingrediente funcționale</b>	<b>154</b>
<b>3.4. Determinarea activității antioxidante a ingredientelor funcționale folosite în industria băuturilor răcoritoare. Protejarea sucurilor cu ajutorul agenților antioxidanți</b>	<b>159</b>
<b>3.5. Influența etanșeității flacoanelor din PET asupra calității sucurilor carbogazoase</b>	<b>175</b>
<b>CONCLUZII GENERALE</b>	<b>185</b>
<b>CONTRIBUȚII PERSONALE</b>	<b>190</b>
<b>DIRECȚII DE CERCETARE DESCHISE DE LUCRAREA ELABORATĂ</b>	<b>193</b>
<b>ANEXE</b>	<b>194</b>

## INTRODUCERE

Gradul de civilizație al unui popor este fără îndoială în directă legătură cu felul său de a se hrăni. Se știe că omul primitiv se hrănea fie cu vânaturi, carne sau pește, fie cu fructe, ierburi și rădăcini și toate aceste alimente erau consumate în starea în care erau procurate sau erau pregătite în mod cu totul rudimentar. În decursul secolelor, cu cât omul a ajuns la o treaptă mai avansată de civilizație, cu atât hrana lui a devenit mai variată și mai completă, iar modul de pregătire și de păstrare a alimentelor, mai diferit și mai complex.

Dezvoltarea științelor, în ultimul secol, dar mai cu seamă în deceniile din urmă, a condus la o înțelegere aprofundată a nutriției, a făcut din alimentație o problemă și o știință din căutarea legilor, a principiilor și a regulilor care stau la baza alimentației optime pentru organismul uman. De asemenea, se poate spune că nu există un mijloc mai bun pentru păstrarea sănătății – prin sănătate înțelegându-se perfectul echilibru morfologic și funcțional al organismului – decât o hrană echilibrată.

Organismul viu trebuie să primească mereu alimente care, prin oxidare, să-i procure energia necesară pentru îndeplinirea nevoilor mecanice și calorice ale acestuia. Energia eliberată de alimente se măsoară în calorii, o calorie reprezentând cantitatea de căldură necesară pentru ridicarea cu un grad a temperaturii unui gram de apă.

Pentru desfășurarea normală a activității zilnice și menținerea stării de sănătate, organismul uman are nevoie de o anumită cantitate de energie și de factori nutritivi complecși (proteine, glucide, lipide, vitamine, săruri minerale, apă). Aceștia sunt obținuți prin intermediul alimentelor, dintre care fructele, alături de legume ocupă un loc de seamă ca surse naturale de glucide ușor asimilabile, săruri minerale alcalinizante, vitamine și apă.

Toate procesele vitale ale organismului se efectuează cu consum de energie, care este acoperit de alimentele consumate zilnic. În cazul în care nevoile energetice nu sunt acoperite, organismul caută să le înlocuiască pe seama rezervelor existente în țesuturi. Pentru aceasta, trebuie să avem permanent în vedere armonizarea rațiilor alimentare în așa fel încât să satisfacă, calitativ și cantitativ, toate nevoile energetice pentru un anumit interval de timp.

Nevoile energetice ale organismului variază în funcție de sex și mai ales de activitatea zilnică. Ele sunt mai crescute la copii și scad pe măsură ce indivizii înaintază în vârstă. În ceea ce privește sexul, nevoile energetice sunt cu 10% mai mari la bărbați față de femei.

Suplimentele calorice sunt necesare la femeile gravide, precum și la cele care alăptează. De asemenea, la eforturi fizice susținute și nevoile energetice sunt mai mari.

Marile transformări economico-sociale, generate de procesele de industrializare și urbanizare, au redus în mare măsură eforturile fizice, în schimbul unor solicitări intelectuale tot mai intense. S-au înregistrat mutații importante în ceea ce privește sortimentul de alimente, compoziția acestora și nevoile nutritive ale populației. Decalajul dintre aceste modificări și posibilitățile de adaptare biologice la

noile condiții de mediu s-a răsfrânt asupra patologiei omului, înregistrându-se o frecvență sporită a unor boli degenerative cronice, cum sunt obezitatea, arteroscleroza, diabetul zaharat, bolile cardio-vasculare etc [1].

Iată de ce, astăzi când omul muncește în condiții comparabil mai bune ca în trecut și locuiește confortabil, când se dispune de suficiente resurse alimentare se impune ca, pe aceeași linie a progresului, să se situeze și alimentația.

Toate țările civilizate au făcut din știința alimentației raționale un subiect pentru mass-media, și rezultatele bune nu au întârziat să apară. Oamenii știu astăzi că un meniu trebuie să fie compus din elemente de origine animală și vegetală în mod proporțional, că, pe lângă proprietăți organoleptice (gust, aromă, aspect, consistență) alimentul trebuie să aibă și o valoare nutritivă mare, care depinde de felul produsului, dar și de modul în care au fost prelucrate materiile prime pentru obținerea acestuia [2].

Cercetările au dovedit că pentru realizarea unei alimentații echilibrate corespunzătoare cerințelor fiziologice ale organismului uman, fructele și legumele trebuie să reprezinte 15-17% din totalul caloriilor și 12-14% din necesarul de proteine.

Datorită conținutului lor bogat în substanțe nutritive, fructele dețin un loc de frunte în alimentația omului. Ele nu pot fi înlocuite un timp mai îndelungat cu nici un alt aliment. În climatul nostru însă, consumul fructelor în stare proaspătă este asigurat numai o perioadă scurtă din an. Pentru acest motiv, oamenii, din cele mai vechi timpuri au căutat diferite metode de prelucrare a fructelor pentru a putea fi păstrate timp mai îndelungat, în vederea consumării în sezonul rece.

În general, pot fi conservate toate fructele, important este însă să se respecte anumite indicații la fiecare metodă în parte, care să faciliteze obținerea unor produse durabile, care să-și păstreze în cea mai mare parte gustul, aroma și substanțele nutritive proprii inițiale.

Se știe că orice produs vegetal pierde o parte din substanțele nutritive pe care le are în stare proaspătă, prin încălzire, fierbere sau uscare. Aceste pierderi se referă în principal la diminuarea cantității unor vitamine și la degradarea parțială a unor substanțe (glucide) [3].

Pentru a satisface cererea pieții mondiale și naționale cu sucuri sau băuturi răcoritoare, obținute mai mult sau mai puțin din fructe sau concentrat natural de fructe, producția acestora cunoaște o mare dezvoltare în toate țările, ca urmare a creșterii consumului. Noile idei de produse izvorăsc din urmărirea tendințelor din lumea întreagă, care se aplică pentru fiecare regiune în parte. Calitatea și conținutul acestora este uneori îndoielnică, tocmai de aceea lucrarea de față vine în sprijinul tuturor, pentru înțelegerea și formarea unei noi mentalități în privința băuturilor care le consumăm, respectiv a standardelor de obținere a acestora. Controlul calității este definit ca „tehnică și activități cu caracter operațional utilizate pentru satisfacerea condițiilor referitoare la calitate” conform SR ISO 8402:95 [4].

Contextul esențial al lucrării este legat direct de problemele actuale privind analiza calității sucurilor de pe piața din România și a consecințelor aferente.

La ora actuală, industria băuturilor din România produce practic o gamă variată de sucuri. Cercetările actuale urmăresc îmbunătățirea proceselor tehnologice de obținere a sucurilor, în vederea realizării unor produse care să prezinte o compoziție biochimică complexă și calități senzoriale deosebite [5,6].

*Îmbunătățirea calității produselor reprezintă o problemă deosebit de importantă în condițiile economiei moderne. Trecerea la o nouă calitate impusă de norme ale comunității europene (CE) pune în fața industriei alimentare sarcini deosebit de importante privind realizarea unor bunuri alimentare de calitate*



*superioară, cu valoare nutritivă ridicată și cu calități senzoriale care să satisfacă exigențele mereu crescânde ale consumatorilor. Pentru realizarea acestor deziderate este necesar însă ca specialiștii din industria alimentară să cunoască toate pârgurile prin care pot acționa în scopul îmbunătățirii calității produselor și prin care pot evalua această calitate.*

Calitatea unui produs alimentar este o problemă complexă, de care depinde acceptarea sau respingerea lui de către consumator și, în esență, îndeplinirea rolului pentru care a fost creat [7].

Producerea sucurilor de fructe și nu numai a căpătat o dezvoltare largă în ultimii ani, putându-se vorbi de o industrie prosperă de sucuri de fructe, nectaruri și băuturi carbogazoase, care cunoaște cel mai rapid ritm de dezvoltare dintre toate industriile de valorificare a fructelor.

Explicația constă în faptul că noile cercetări din domeniul igienei alimentare au pus într-o lumină nouă fructele și legumele, respectiv rolul lor și al sucurilor obținute din acestea, pentru alimentația rațională. Mai mult - medici, nutriționiști etc. vorbesc din ce în ce mai mult despre dieta cu sucuri de fructe, deoarece ele au efecte curative în o serie de disfuncții grave, boli acute și cronice.

În cadrul alimentației fructele, respectiv sucurile din fructe sub diferite forme au un rol important datorită conținutului în vitamine, zaharuri, enzime, substanțe pectice, acizi organici și substanțe aromatice. Băuturile din fructe conțin o mare parte din aceste substanțe valoroase din materia primă și în plus sunt mult mai ușor de digerat decât fructele ca atare, deoarece nu conțin celuloză (sucurile limpezi) [8].

Un suc de fructe de bună calitate nu se poate obține decât dintr-o materie primă cu caracteristici nutriționale și senzoriale corespunzătoare și o tehnologie care poate cuprinde sau nu anumite faze, aceasta depinzând de starea calitativă a materiilor prime și de dotarea tehnică.

Calitățile organoleptice în special aspectul, gustul și aroma reprezintă una din căile cu posibilități nelimitate de diversificare a producției alimentare. Raportul de dozare și calitatea materiei prime sunt factori prioritari de calitate pentru orice produs existent pe piață.

Pentru a atinge standardul senzorial de calitate și stabilitatea liderilor de piață este importantă urmărirea mai multor aspecte: calitatea materiei prime, performanțele procedurii tehnologice alese, prezentarea produsului finit, termenul său de garanție, etc. Chiar și abateri mici de la aceste aspecte de bază pot cauza influențe importante asupra calității, gustului, aspectului, prețului. Acest lucru este important mai ales la marile concerne care deși își desfășoară producția în mai multe țări, trebuie să păstreze același standard [9].

Cercetările efectuate în cadrul acestei lucrări, rezultatele experimentale obținute, prelucrarea acestora au urmărit în principal trei aspecte:

- 1) Aducerea unor contribuții personale la îmbunătățirea calității sucurilor de fructe.
- 2) Abordarea sistemică a problemelor legate de calitate utilizând avantajele oferite de modelarea matematică în abordarea câtorva din multitudinea de aspecte legate de extinderea duratei de viață a sucurilor.
- 3) Utilizarea tehnicilor de modelare matematică în vederea studierii impactului calității asupra siguranței alimentului - constituit de către un suc de fructe.

Trebuie subliniat că determinările experimentale, precum și interpretarea rezultatelor obținute s-a realizat cu ajutorul și sprijinul Laboratorului de Cercetare, Dezvoltare, Asigurarea și Controlul Calității Produselor al firmei S.C. European Drinks S.A. Rieni, județul Bihor.

În lumina celor prezentate anterior, în lucrare este evidențiată o evaluare critică a principalelor aspecte fundamentale de tip chimic, fizico-chimic și biochimic care au stat la baza cercetărilor experimentale și a contribuțiilor aduse în domeniu.

Totodată, s-a propus și o abordare sistemică a problemelor legate de calitatea sucurilor prin utilizarea principiilor teoriei sistemelor [10], mai ales elaborarea și utilizarea modelelor matematice, realizând în felul acesta o abordare evoluată a problemei.

Îmbinând armonios aspecte interdisciplinare complexe și luând în considerare conținutul și modul de abordare al obiectivelor stabilite, al prelucrării rezultatelor experimentale, teza încearcă să satisfacă cerințele actuale, să răspundă unor exigențe științifice și aplicative, atât din punct de vedere al fundamentelor chimice, cât și din punctul de vedere al aspectelor specifice legate de ingineria chimică.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Bădescu, M. Constantinescu, L. Bădescu, Gr. Isac „Fructele și sănătatea”, Editura Ceres, București, 1984
2. Veronica Brote „Preparate culinare din legume”, Editura „CERES”, București, 1974
3. Natalia Tăutu-Stănescu „Conservarea fructelor pentru iarnă”, Editura CERES, București, 1978
4. Ionel Jianu „Concepte, sisteme și tehnici de analiză și control a produselor agroalimentare”, Editura Eurostampa, Timișoara, 2000
5. \*\*\*\* „Mâncarea și sănătatea”, The Reader’s Digest Association Limited, London, Editura Reader’s Digest, București, 2006
6. George Ghimicescu „Chimia și analiza alimentelor, băuturilor și condimentelor”, Editura Junimea, Iași, 1977
7. R. Segal, I. Barbu „Analiza senzorială a produselor alimentare”, Editura Tehnică, București, 1982
8. B. Segal, R. Segal, I. Barbu, M. Novăceanu, G. Mihalca „Tehnologia sucurilor limpezi din fructe”, Nr.27, Centrul de material didactic, București, 1977
9. A.H.Varnam, J.P. Sutherland „Food Products Series. Technology, chemistry and microbiology”, vol. 2, Aspen Publication, 1999
10. M.V. Cristea, Ș.P. Agachi „Elemente de teoria sistemelor”, Editura RisoPrint, Cluj Napoca, 2002

# 1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

## 1.1. Importanța fructelor și a sucurilor de fructe în alimentație. Compoziția chimică a acestora

„Întoarcerea la natură” se realizează în afara faptului că dorim să trăim într-un mediu nepoluat și printr-o alimentație care să fie cât mai aproape de cea naturală.

Definiția sucurilor din fructe în conformitate cu prima versiune a Consiliului director al statelor membre ale CE din noiembrie 1975 și amendată în anii 1979, 1981 și 1989 consideră că acestea se referă la „sucul obținut prin procedee mecanice, fiind fermentabil sau nefermentat, având culoarea, aroma și gustul caracteristice fructului din care provine”.

Sucurile din fructe sunt produse lichide, nealcoolice cu grad diferit de claritate și vâscozitate, obținute prin presarea sau mărunțirea fină a fructelor, cu sau fără ados de zahăr sau dioxid de carbon [1].

Prin conținutul lor bogat în substanțe nutritive necesare organismului, fructele au importanță deosebită în alimentația omului. După cum s-a mai spus, ele nu pot fi înlocuite în timp mai îndelungat cu nici un alt aliment.

Compoziția chimică a fructelor este foarte variată. În general, apa este elementul de bază, care poate ajunge până la 90%.

În fructe se mai găsesc: glucide, proteine, grăsimi, acizi organici, diferite săruri minerale, substanțe pectice și taninuri, pigmenți, uleiuri eterice, vitamine, enzime etc., în cantități variabile.

**Glucidele** furnizează organismului energia necesară activității musculare. Toate fructele conțin zaharuri în cantități variabile, în funcție de specie, soi, gradul de coacere etc. Se găsesc în părțile exterioare ale fructelor în cantități și stări diferite de solubilizare, sub formă de monozaharide (glucoză, fructoză, sorboză), dizaharide (zaharoza), polizaharide (amidon, celuloză precum și sub forma unor substanțe complexe înrudite (pectine, gume și mucilagii, substanțe complexe cu structură apropiată de a pectinelor, cu care se găsesc, în amestec în pereții celulelor vegetale).

În general, toate fructele conțin zaharuri simple de tipul glucozei și fructozei, în timp ce zaharoza se găsește numai în unele fructe în special înainte de maturitatea lor, scăzând pe măsură ce acestea se coc.

Polizaharidele reprezintă grupa cea mai importantă de glucide. Sub formă de amidon, în perioada de creștere a fructelor, ele constituie principala substanță de rezervă a acestora. Sub formă de celuloză și pectine iau parte la formarea scheletului fructelor.

Cele mai simple forme de celuloze sunt hemicelulozele, care participă la formarea membranelor celulare ale fructelor.

Bogate în glucide sunt merele, perele, prunele, cireșele, caisele și mai ales strugurii [2].

**Proteinele** sunt indispensabile pentru întreținerea vieții. Comparativ cu alte produse vegetale, fructele conțin cantități foarte mici de substanțe proteice propriuzise, dar conțin și alți compuși care au în molecula lor azot, cum sunt acizii aminici, amide, amoniac. Dintre părțile componente ale fructelor, semințele au un conținut mai ridicat în proteine. Măceșele, cătina, cireșele, coacăzele, zmeura, murele conțin cantități mari, afinele, aghișele, piersicile, căpșunile au un conținut mijlociu, gutuile și perele au un conținut mai sărac iar merele cantități foarte mici de substanțe proteice [2].

**Grăsimile** sunt substanțe energetice care ajută la menținerea permeabilității membranelor celulare, dar se găsesc în cantități mai mici în fructe (1-1,2%) în protoplasma celulelor vegetale ca grăsimi de constituție. Procentul de grăsimi variază cu specia, soiul, gradul de maturitate al fructelor și sunt în raport invers cu cantitatea de glucide. Spre exemplu conținutul mediu procentual în semințele de mere este de 20-22%, în cel de pere 16%, piersici 32-45%, prune 25-37%, vișine 35-39% [2].

**Acizii organici și sărurile minerale** au acțiuni diverse în organismul omenesc, contribuind în mare măsură la menținerea stării de sănătate a organismului. Se găsesc în foarte multe fructe. Fructele conțin cantități variabile din acizii malic, citric, tartric, oxalic, ascorbic, etc. Principalul lor rol este de a facilita digestia. La maturitatea fructelor, o parte din acizi se combină cu alcoolii formând aromele specifice ale acestora.

Cei mai importanți acizi organici sunt:

- *acidul malic* predomină în mere, pere, gutui, vișine, prune, caise etc.
- *acidul tartric* se găsește mai ales în struguri și în fructele de pădure.
- *acidul citric* în lămâi, portocale, coacăze, caise etc.

În cantități mai mici dar cu importanță deosebită se mai întâlnesc:

- *acidul ascorbic* (vitamina C), în aproape toate fructele;
- *acidul galacturonic*, ce intră în compoziția pectinelor, în stadiul de maturitate deplină a fructelor;
- *acidul cianhidric* legat organic se găsește în sâmburii de cireșe și caise;
- acizi aromatici, de exemplu: acidul benzoic, cinamic etc.;

Gustul fructelor este influențat de amestecul de acizi existenți, a sărurilor lor acide și constituie *aciditatea totală* exprimată în grame acid malic sau citric la 100 g substanță proaspătă; aceștia sunt folosiți în industria alimentară pentru aromatizarea unor produse. Acidul formic și acidul acetic au acțiune bactericidă, fiind folosiți și la conservarea unor produse alimentare; acizii tartric, citric, malic sunt folosiți la prepararea limonadelor sau a marmeladelor, acidul tanic la deshidratarea fructelor.

**Sărurile minerale** se găsesc în fructe fie sub formă de săruri fie sub formă de combinații organice, cantitatea variind cu specia, soiul, gradul de maturitate, fertilitatea solului și condițiile climaterice.

Caracteristic este faptul că fructele conțin cantități infime de săruri de sodiu (1-5 mg%), în timp ce sărurile de potasiu se găsesc în cantități relativ mari (100-350 mg%). Excelează din acest punct de vedere aghișele, caisele, coacăzele, prunele, strugurii și vișinele.

## 1.1 – Importanța fructelor și a sucurilor de fructe în alimentație 13

Mai bogate în săruri de calciu sunt fragii, măceșele, coacăzele negre, zmeura (40-83 mg%) și mai sărace afinele, caisele, merele, piersicile și gutuile (6-15 mg%).

Sărurile de fier variază între 0,2 și 4,5 mg%, remarcându-se din acest punct de vedere coacăzele negre (4,5 mg%), murele (1,6 mg%), zmeura și fragii (1,0-1,2 mg%).

Sărurile de fosfor sunt prezente în toate fructele, conținutul acestora fiind cuprins între 10 și 50 mg%.

**Substanțele pectice și taninurile** au rol însemnat în buna funcționare a aparatului digestiv și se găsesc în multe fructe în special în cele mai acrișoare.

**Vitaminele** sunt cele mai importante componente ale fructelor. Ele îndeplinesc în organism în special rolul de enzime, substanțe ce mijlocesc diferite reacții de oxido-reducere ce se produc permanent în cadrul proceselor de sinteză și degradare, de creștere și reproducere.

Vitaminele sunt clasificate în două grupe:

- liposolubile (solubile în grăsimi și insolubile în apă);
- hidrosolubile (solubile în apă).

Vitaminele liposolubile sunt vitaminele A, D, E, F și K și au rol în procesele de creștere și reproducere.

Vitamina A combate tulburările de vedere, uscarea pielii și a mucoaselor. Se găsește mai mult în fructele colorate în roșu-galben, cum sunt caisele, piersicile, prunele, merele, vișinile, zmeura etc. sub formă de provitamina A. Această vitamină nu se distuge prin fierbere și deci în sucurile de fructe se găsește aproape în aceeași cantitate ca în cele proaspete, dar se degradează prin expunere la aer și lumină, de aceea fructele trebuie ținute la întuneric și în locuri răcoroase.

Vitamina E, vitamina fertilității, se găsește în special în fructele puternic colorate sub formă de vitamina E<sub>1</sub> și E<sub>2</sub>. Fierberea și coacerea nu le distruge, dar dispar treptat în alimentele păstrate timp îndelungat [3].

Vitamina D previne rahitismul și favorizează fixarea calciului și a fosforului. Se găsește într-o măsură mai mică în fructe, mai ales în cele verzi.

Vitaminele K se găsesc în alimente de origine vegetală, nu sunt distruse prin fierbere, dar se distrug la lumina și ger. Sunt sintetizate și în organism de către bacteriile intestinale. Sunt prezente în fragi, măceșe, și alte fructe, conținutul lor fiind în general scăzut [2].

Vitaminele hidrosolubile favorizează desfășurarea proceselor energetice, din această categorie fac parte vitaminele complexului B (vitaminele B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub> și B<sub>12</sub>), acidul folic, și vitamina PP, vitamina C și vitamina P. Ele sunt aduse în organism prin alimentație, iar unele sunt sintetizate și de către organism.

Vitaminele din grupa B (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, PP) au acțiuni variate, influențând în general activitatea sistemului nervos, a pielii, a sângelui, favorizând totodată creșterea organismului. Se găsesc în cantități variabile în mere, pere, prune, agrișe, coacăze, struguri, caise, piersici, vișine.

Vitamina C este cea mai solicitată de către organismul omenesc, în cantități relativ mari. Ea activează metabolismul celular și crește puterea de apărare a organismului față de diferite agresiuni.

Toate fructele conțin această vitamină în cantități destul de mari. Cele mai bogate sunt însă citricele (lămâile, portocalele, mandarinele, grapefruiturile) fructele de măceș și coacăzele negre.

Această vitamină este solubilă în apă și la temperaturi crescute, se descompune, fapt pentru care trebuie luate o serie de măsuri la prepararea sucurilor

(suplimentarea cantității de vitamina C, păstrarea în locuri ferite de radiații solare directe), menite să protejeze pierderile de vitamină [3].

**Pigmenții vegetali** se găsesc în fructe, dizolvați în suc celular din piele și pulpă sau localizați în celulele specifice, ca cloroplaste, xantoplaste etc. Fructele tinere sunt verzi, fapt ce explică prezența în cantități mari a clorofilei, factor indispensabil în fotosinteză în perioada de creștere. Pe măsura maturării fructelor, clorofila suferă degradări succesive, fotosinteza încetează și se formează alți pigmenți care dau culoarea specifică fructelor.

- Carotenoizii sunt de culoare galbenă deschis până la roșie închis și se găsesc în caise, piersici etc.;
- Pigmenți flavonici dau culoare galbenă fructelor;
- Pigmenții antocianici colorează fructele în roșu, violet sau albastru și se găsesc liberi sau combinați cu zaharurile în suc celular. Prezența pigmentilor antocianici în fructe indică de obicei un conținut ridicat de zahăr.

**Uleiurile eterice** sunt amestecuri de substanțe organice ușor volatile, care dau mirosul și aroma caracteristice fructelor. Uleiurile eterice din mere și piersici sunt amestecuri de esteri și acetaldehide, reprezentând în medie 0,0007-0,0013% din greutatea fructului. Un conținut mai mare (1-2%) se găsește în citrice [2].

**Enzimele** sunt substanțe speciale ce participă în metabolismul organismelor vegetale, atât în procesele de sinteză (anabolism) cât și în cele de hidroliză (catabolism) ale substanțelor organice.

După natura reacțiilor, enzimele se împart în două mari grupe:

- *Hidrolaze*, care, prin hidratari succesive, desfac moleculele mari de hidrați de carbon (zaharoză, amidon, pectine etc.) și proteine în fracțiuni mai mici; din această grupă fac parte invertaza (zaharaza), amilaza, pectinaza, proteinaza și altele;
- *Oxidoreductazele* catalizează ruperea legăturilor nehidrolizabile în procese de oxido-reducere și de fermentație, grupă în care intră catalaza, peroxidaza, polifenoloxidaza și dehidrogenaza, enzime frecvent întâlnite în fructe.

Important este ca în procesele de prelucrare industrială, în vederea obținerii de produse de calitate superioară, fructele să fie tratate cu substanțe antioxidante care să distrugă sau să inactiveze enzimele oxidante.

Prin conținutul lor bogat în substanțe nutritive, fructele sunt foarte indicate în special în alimentația copiilor, a adolescenților, a femeilor în perioada maternității, a convalescenților și a celor ce lucrează în mediu toxic și infecțios. Totodată, prin consumul de fructe se stimulează secrețiile salivare și gastrice, fapt care înlesnește digestia [3].

Sucurile de fructe conțin o mare parte din aceste substanțe valoroase din materia primă și în plus sunt mai ușor de digerat decât fructele ca atare, deoarece nu conțin celuloză (sucurile limpezi).

Sucurile de fructe au un pH acid (de cca. 4), dar fiind foarte bogate în potasiu (150-200 mg/l) asigură un echilibru acido-bazic satisfăcător pentru consumator. Conținutul în vitamina C variază între 4 și 40 mg/100 g. De asemenea, în compoziția sucurilor de fructe intră hidrați de carbon, acizi organici, compuși azotați, săruri minerale și apă [4].

Sucurile de fructe ocupă un loc important în alimentația sugarilor și a copiilor, deoarece asigură organismului în creștere sărurile minerale, vitaminele și zaharurile necesare. Se recomandă ca sucurile să fie introduse în alimentația copiilor în luna a treia sau a patra, deoarece ele asigură introducerea în organism a unei

## 1.1 – Importanța fructelor și a sucurilor de fructe în alimentație 15

cantități însemnate de vitamine și săruri minerale, imposibil de asigurat numai printr-o alimentație cu lapte.

În alimentația copiilor bolnavi, sucurile de fructe, în special de mere, au dat rezultate spectaculoase în tratamentul bolilor de stomac și intestine, de tip diareic și ca mijloc de prevenire împotriva diareelor infantile de vară.

Pentru persoanele în vârstă, sucurile nu numai că ușurează digestia, dar dau și posibilitatea să se întârzie incapacitatea funcțională a ficatului și a sistemului digestiv, prevenind îmbătrânirea organismului.

Sucurile de fructe previn, de asemenea, formarea pietrelor în rinichi sau pe canalele biliare. Datorită efectului alcalinizant, ele sunt recomandate în diverse cazuri, când organismul acumulează o cantitate mare de acizi (acidoză): diabet, subnutriție, îmbătrânirea țesuturilor, etc.

În cazurile de obezitate, cura de sucuri de fructe, datorită conținutului redus de calorii într-un volum mare de produs, atenuază senzația de foame și permite eliminarea excesului de apă datorită sărurilor de potasiu. Datorită conținutului mare de săruri de potasiu, sucurile de fructe dau rezultate bune în tratamentul și profilaxia bolilor cardio-vasculare.

Se știe că sodiul are capacitatea de a reține apa în organism, pe când potasiu favorizează eliminarea acesteia.

În timp ce printr-o alimentație normală, care conține atât produse de origine animală, cât și de origine vegetală, se introduc în organism cantități egale de sodiu și potasiu, în dieta cu sucuri de legume și fructe, cantitatea de potasiu introdusă în organism este de aproape 6 ori mai mare. Ca urmare, sucurile acționează favorabil asupra întregii activități a mușchiului cardiac, măresc travaliul inimii și în consecință, au efecte salutare în bolile cardio-vasculare (hipertensiune, infarct miocardic, ateroscleroză). În același sens, s-a constatat că sucurile de fructe și legume acționează mai eficient decât alimentația lipsită de sare.

În diferite îmbolnăviri ale stomacului, ale duodenului, ale intestinelor (gastrite, ulcer, enterocolită) sucurile de fructe și-au găsit o largă utilizare. Mucoasa ulcerată sau inflamată se vindecă sub acțiunea calmantă și dezinflamatorie a sucurilor, acțiune datorată în primul rând pectinelor, care formează un fel de pansament gastric. S-a stabilit că pectinele limitează cazurile de hemoragie și împiedică dezvoltarea bacteriilor patogene, existente în intestine, având efecte pozitive atât în cazurile de diaree, cât și de constipație. În primul caz se recomandă sucurile de mere și citrice, iar în al doilea caz, sucurile de prune și struguri.

Substanțele minerale (în special ionii de calciu și potasiu) au efect alcalinizant, neutralizând acidul clorhidric din mucoasa stomacală; această acțiune complementară celei exercitate de substanțele pectice, fac ca sucurile de fructe să fie indicate în combaterea hiperacidității în cazul bolilor digestive.

Tratamentul cu sucuri de fructe își găsește o largă aplicare și în bolile de ficat sau ale vezicii biliare. Absența grăsimilor, pe de o parte și cantitatea mare de zaharuri și de vitamine, pe de altă parte, fac din sucurile de fructe medicamente de neînlocuit în tratamentul ficatului și al vezicii biliare.

Datorită conținutului redus de substanțe azotoase și acțiunii de alcalinizare, sucurile de fructe sunt indicate în bolile de rinichi (acute și cronice), în special acele care debutează printr-o reținere a albuminei, fiind recomandate gravidelor, atât în cazul unor sarcini normale, cât și în cazul celor toxice.

Sucurile de fructe au acțiune antiinfecțioasă și antimicrobiană specifică și ca urmare sunt recomandate în diverse boli ale pielii: acnee, eczeme, furunculoză etc. Având în același timp o acțiune de protecție asupra ficatului, splinei și rinichilor,

sucurile de fructe, în special cele de mere, struguri, caise, piersice, coacăze negre, au o importantă acțiune antitoxică.

În consecință, sucurile de fructe nu reprezintă numai niște produse plăcute și energizante, dar permit obținerea unor variate produse dietetice. În același timp, ele constituie și o valoroasă materie primă pentru industria de băuturi răcoritoare [5].

## **1.2. Situația actuală pe plan național a industriei băuturilor răcoritoare**

Plecând de la constatarea că unele din cele mai solicitate produse sunt sucurile carbogazoase de tip Cola, piața românească, este inundată de numeroase băuturi străine, sintetice, importate pe valută [6].

Aportul energetic al majorității băuturilor răcoritoare consumate la noi este zero, în multe produse senzația de dulce nefiind dată de zaharuri, ci de înlocuitori.

Chiar dacă unele băuturi răcoritoare conțin zahăr, acesta provine din rafinare (sfecla și trestia de zahăr), neavând nici pe departe aportul benefic pentru organism al zaharurilor naturale (fructoză, glucoză, etc.) sintetizate în mod natural în fructe. Prezumția că zahărul rafinat - „otrava albă” constituie unul din factorii determinanți ai creșterii glicemiei și colesterolului în sânge a dus la restrângerea consumului acestuia în țările cu un nivel de viață ridicat.

Băuturile răcoritoare existente în prezent pe piața românească nu conțin surse reale de vitamine și nici compuși organici, săruri și acizi, sintetizate biologic, indispensabile unui metabolism echilibrat al omului modern.

Față de toate acestea, acțiunea de organizare a unei industrii românești de sucuri naturale se impune de urgență fiind cu atât mai necesară și oportună cu cât gama de băuturi sintetice continuă să persiste pe piață.

Industria alimentară românească nu produce practic sucuri naturale sau băuturi răcoritoare pe bază de concentrate naturale autohtone, cu toate că baza de materii prime, este imensă, constând din fructele arbuștilor fructiferi spontani (coacăz, zmeur, mur, frag și afin) cât și cultivați.

Câteva din multiplele avantaje ale valorificării fructelor sub formă de sucuri naturale, sunt prezentate în continuare:

- a) asigurarea în alimentația populației a cca. 10.800 kg vitamine naturale (vitamina C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, PP, E, A, K, etc.), a 920.000 kg săruri minerale, peste 75.000 tone hidrați de carbon ușor asimilabili și sporirea pe această bază a vitalității populației, prevenirea a numeroase boli fiziologice;
- b) salvarea și asigurarea revigorării patrimoniului pomicol, adevărată „uzină vie de producere a vitaminelor” și a numeroase alte substanțe cu rol benefic în echilibrul metabolismului uman;
- c) asigurarea unor ocupații social – utile la câteva sute de mii de persoane într-o pomicultură profesionistă, performantă; în industria prelucrătoare (mai ales gama sucurilor naturale), în industria echipamentelor specifice, a ambalajelor, produselor accesorii, a comercializării și desfacerii, etc.

Este necesar ca industria națională de sucuri naturale din România să se bazeze pe o altă concepție față de fosta și actuala orientare în domeniul prelucrării fructelor, specifică țărilor subdezvoltate exportatoare de materie prime. Dispunem în prezent de fabrici mari, mărci cu renume în domeniul industriei sucurilor; materie



primă pentru producerea de suc concentrat există și totuși noi importăm concentrat de fruct, căci pe piața noastră nu există.

Consumul de sucuri devine an de an mai însemnat, iar în scopul producerii lor s-a înființat o importantă industrie de sucuri, care se bazează pe producerea unei game sortimentale de sucuri naturale (limpezi, opalescente) și nectaruri pasteurizate, standardizate cu denumire de marcă, destinate consumului intern.

Cei mai mari furnizori de arome naturale, respectiv identice naturale, de emulsii și compound-uri folosite la fabricarea băuturilor răcoritoare de pe piața națională și internațională sunt: Givaudan, Quest, Döhler, International Food Flavour (IFF), Symrise, Wild, Esarom.

La prepararea sucurilor naturale de fructe (fără nici un adaos de zahăr) și a nectarurilor (50% pulpă + 50% apă + zahăr), prin tehnologiile aplicate, se urmărește să se extragă și să conserve în ele cea mai mare parte a substanțelor din fructe.

În acest fel se asigură valoarea alimentară și caracteristicile organoleptice, așa cum s-au aflat în fructele materiei prime.

Sucurile de fructe sunt produse ușor digerabile și pot avea acțiune stimulantă, fortifiantă, antitoxică, diuretică și au proprietăți igienice remarcabile. Prin prelucrarea fructelor în sucuri și nectaruri avem avantajul că se conservă cele mai valoroase componente din fructe, într-o formă agreabilă, fără consum de zahăr sau cu folosirea acestuia în cantități mici [7].

Piața băuturilor răcoritoare are o valoare de circa 500 de milioane de euro anual și este dominată în prezent de trei mari producători: Coca-Cola, Pepsi (prin intermediul Quadrant Amroq Beverages) și European Drinks.

Se preconizează că în următorii cinci ani consumul de apă minerală îmbuteliată la nivel mondial va crește în mod spectaculos, depășindu-l cu mult pe cel de băuturi răcoritoare carbogazoase, iar Nestle, Danone și PepsiCo vor fi liderii de piață, potrivit unui studiu al companiei de consultanță Zenith International.

În România, situația nu coincide întocmai cu tendințele internaționale. Potrivit unui studiu al companiei Canadean, în anul 2005, băuturile răcoritoare au fost la mare căutare, pe anumite segmente existând creșteri de peste 40%. În schimb, consumul de apă minerală a fost modest, cu puțin peste cel înregistrat în 2004, pe fondul unui an mai puțin calduros.

Zenith International estimează că în următorii cinci ani s-ar putea vorbi chiar despre începutul unei noi ere pentru piața băuturilor răcoritoare, având în vedere conceptele din ce în ce mai răspândite legate de sănătatea produselor. Creșterea de consum va produce mari beneficii pentru Danone și Nestle ale căror branduri Evian și Volvic, respectiv Vittel, sunt deja arhicunoscute. Danone deține în total patru dintre cele mai importante branduri din lume iar Nestle, două dintre ele. Giganții PepsiCo și Coca-Cola, chiar dacă își datorează pozițiile de top producției de băuturi răcoritoare, s-au văzut nevoiți, având în vedere noile tendințe, să scoată pe piață și alte produse decât variantele tradiționale. Chiar și așa, aceste patru mari companii, controlau în 2004 peste 32% din piața apei îmbuteliate.

Românii nu sunt mari consumatori de apă minerală, chiar dacă oferta de produse este bogată, băuturile răcoritoare cu conținut de fructe și ice-tea-ul sunt printre cele mai apreciate.

Piața băuturilor răcoritoare necarbonatate din România reprezintă 9% din totalul pieței băuturilor răcoritoare (fără alcool) și ocupă locul trei ca volum, după băuturile răcoritoare carbonatate și apă.

Evoluția pieței băuturilor răcoritoare necarbonatate a cunoscut o dezvoltare susținută, în creștere cu 56%, în mai 2006, față de aceeași lună a anului 2005 (conform raportului MEMBR - mai 2006).

În cadrul acestei creșteri, brandul Cappy este lider de piață, conform raportului MEMBR din luna mai a anului 2006. Vânzările Cappy au cunoscut o evoluție spectaculoasă de la an la an: din 2001 și până în 2005, creșterea anuală compusă fiind de 37%.

### **1.3. Valoarea terapeutică/nutritivă a fructelor în stare proaspătă și prelucrată**

Din cele mai vechi timpuri prin medicina tradițională s-a cunoscut valoarea farmacologică a plantelor și fructelor. Principiilor active ale acestora sunt răspunzătoare de proprietățile lor terapeutice [8]. În anul 1757, francezul Beaumonti scria: „cu greu se pot găsi alte remedii cu efecte atât de marcante și pentru un număr atât de mare de boli precum coacăzul”, confirmându-se astfel încă din vremurile de demult proprietățile fitochimice și valoarea terapeutică a fructelor de coacăz.

Chiar și băutura originală din cola, care a fost inventată în 1886 de John Styth Pemberton, un farmacist din Atlanta, SUA, a fost utilizată întâi de toate ca aplicație medicinală, fiind indicată ca tratament împotriva durerilor de cap și a mahmurelii. Aceasta era o mixtură de frunze de coca, nuci de cola și cofeină. [9].

Proprietățile terapeutice ale sucurilor și extractelor de fructe au fost folosite în medicina populară încă din Evul Mediu. Cercetările efectuate până în prezent demonstrează compoziția chimică complexă a sucurilor naturale și efectul acestora în profilaxia și terapia unui număr important de afecțiuni: gastro – intestinale, hepato – biliare, renale, cardio – vasculare, migrene, obezitate, anemii, în deficiențe ale acuității vizuale, în afecțiuni febrile, etc.

Valoarea nutritivă a alimentelor depinde de proporția cantitativă a componentelor și de varietatea lor cantitativă:

- *valoarea biologică* depinde de prezența calitativă și cantitativă în produs a biocatalizatorilor sau a unor componente strict indispensabile (amino-acizi sau acizi grași esențiali), cum și a unor microorganisme utile;

- *valoarea igienică* se referă pe de o parte la lipsa caracterului de patogenitate a produsului alimentar, iar pe de altă parte la lipsa unei eventuale acțiuni indirecte, dăunătoare asupra organismului uman [4].

Dintre numeroase alte vitamine (C, K<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, E, PP și provitamina A), cercetările evidențiază existența în unele fructe a acidului folic (vit. B<sub>9</sub>), care, împreună cu vitamina C, protejează organismul uman de boli infecțioase și de radiații și contribuie la prevenirea și combaterea leucemiei.

De asemenea, în compoziția acestora se găsește o cantitate însemnată de vitamina P, care, alături de vitamina C, asigură o bună elasticitate a vaselor capilare sanguine, având totodată și rol antiinflamatoriu și antialergic.

Există mulți componenți bioactivi în citrice, incluzând vitamine, acidul ascorbic și acidul folic; compuși fitochimici – flavonoide, acid citric și fibre solubile. Capacitatea antioxidantă a citricelor este atribuită vitaminei și flavonoidelor. Spre exemplu, sucurile de portocale reprezintă sursa cea mai bogată de vitamina C pentru americani. Carențele de acid ascorbic ale populației în ultimii 20 ani au scăzut tocmai datorită consumului tot mai mare de fructe, legume și sucurile acestora. [10].

Uzual portocalele sunt asociate cu vitamina C. Și pe bună dreptate: un singur fruct de mărime medie aduce mai mult decât necesarul zilnic de vitamina C al unui adult. Portocalele sunt o sursă excelentă de vitamina C, conține tiamină și folat, iar pectina ajută la scăderea nivelului colesterolului sangvin. Deci valoarea nutritivă a sucului de portocale este legată în principal de conținutul în acid ascorbic. Acesta ajută la formarea colagenului, este esențial pentru sănătatea pielii și întărește sistemul imun. Ca antioxidant, combate acțiunea radicalilor liberi, de aceea poate preveni apariția anumitor cancere sau inhibă apariția acestora [11]. Mai mult, un studiu efectuat pe copiii britanici și publicat în 2000 arată faptul că aceia care consumă sucuri au în general mai mult fier în sânge. Aceasta s-ar explica prin faptul că vitamina C din băuturi crește absorbția fierului [9,12].

Pe lângă fructe, se utilizează în scopuri medicinale și alte componente, cum sunt mugurii, frunzele și uneori lăstarii, sub formă de infuzii, decocturi, băi, care conțin pe lângă uleiuri eterice și o parte importantă din componenții chimici întâlniți în fructe (P.Mladin,1999)

Proprietăți și indicații:

- efect tonic general – crește rezistența la infecții, stimulează sistemul hepatic (anemii);
- depurativ, reumatism cronic degenerativ, gută;
- antisclerogen - arteroscleroză;
- crește acuitatea vizuală;
- diuretic – crește eliminarea acidului uric;
- sudorific – tuse, angine, laringite.

Astfel, sucurile sunt un produs ușor digerabil ce pot avea acțiune stimulantă, fortifiantă, antitoxică și diuretică, reprezentând una din cele mai bogate și diversificate surse de substanțe nutritive și medicinale. Acțiunea lor se manifestă asupra circulației sângelui, asupra ficatului (insuficiență și congestie hepatică), asupra inflamațiilor tubului digestiv și ale căilor urinare, asupra reumatismului și gutei. Diluate cu apă sunt o excelentă băutură pentru cei cu stări febrile și constituie un aport zilnic de vitamine [7].

Potrivit cercetărilor medicale, sucurile constituie un tonic general, recomandate pentru persoanele suferinde de boli stomacale, în afecțiuni renale, în afecțiuni reumatismale, este utilizat ca un stimulent al funcției hepatice. Proprietățile și indicațiile lor sunt ca aperitiv, digestiv, diuretic, depurativ, răcoritor, laxativ, hemostatic. Mai sunt recomandate în afecțiuni hepato – biliare, anemii, afecțiuni gastro – intestinale, chiar favorabile combaterii cancerului [13].

Deci fructele, consumate atât în stare proaspătă cât și în stare prelucrată prin obținerea unor sucuri și nectaruri, conservându-se astfel cele mai valoroase componente din fructe, într-o formă agreabilă, fără consum de zahăr sau cu folosirea acestuia în cantități mici, constituie un adevărat leac în tratarea diferitelor afecțiuni.

Băuturile carbogazoase sunt de obicei consumate pentru revigorare și energizare, nu pentru valoarea lor nutritivă. Ele sunt totuși o sursă importantă de apă în diete. Ele furnizează rapid energie sub forma carbohidraților absorbiți (zaharuri), care pot fi importanți pentru atleți, muncitori și celor cu deficit caloric în dietă. Sucurile au fost de mare ajutor victimelor inundațiilor și a dezastrelor naturale, care nu o sursă potabilă de apă de băut sau pentru prepararea hranei. Ridicarea restricțiilor guvernamentale a permis fortificarea băuturilor cu vitamine și aditivi nutritivi. Acum există „adaosuri valorice” produselor bogate în vitamina C sau calciu în vederea creșterii beneficiilor nutritive [14].

Firește și aportul excesiv de sucuri poate produce cel puțin cinci efecte secundare nedorite:

- Dezechilibrarea balanței nutritive. O băutură răcoritoare conține între 120 și 180 de calorii provenite din zahăr, însă nici un fel de alte substanțe nutritive. Cu timpul, acest dezechilibru poate împinge statusul nutrițional pe marginea prăpastiei, mai ales în cazul persoanelor sedentare.
- Depunerea excesivă de grăsime. În cazul în care kaloriile provenite din băuturile răcoritoare sunt adăugate celor provenite din alimente, excesul caloric se va depune sub formă de grăsime.
- Destabilizarea nivelului zahărului sangvin. Caloriile provenite din zahăr pătrund prea repede în torentul sangvin din cauza lipsei fibrelor alimentare, crescând nivelul zahărului din sânge și provocând o creștere temporară a disponibilului de energie. Dar atunci când nivelul zahărului sangvin crește, pancreasul eliberează în sânge insulina, pentru a readuce la normal nivelul zahărului, aceasta producând o scădere a energiei disponibile. Această succesiune de evenimente biochimice favorizează intrarea într-un cerc vicios, în care se consumă la intervale scurte de timp băuturi răcoritoare și gustări dulci.
- Încetinirea digestiei. În momentul în care o băutură dulce ajunge într-un stomac ocupat cu prelucrarea altor alimente, digestia se încetinește, până noile calorii sunt „rezolvate”. Probleme deosebite se întâlnesc doar atunci când sunt consumate de mai multe ori pe zi aceste băuturi.
- Creșterea secreției acide a stomacului. Majoritatea băuturilor răcoritoare – inclusiv cele carbogazoase – cresc secreția de acid la nivelul stomacului. Această creștere se produce, de obicei, după ce băutura respectivă a părăsit stomacul, ceea ce produce așa-numitul „efect de rebound” secretor acid [15].

#### **1.4. Generalități privind tehnologia sucurilor. Etapele necesare în tehnologia sucurilor de fructe**

Dezvoltarea industriei de băuturi răcoritoare a dus la apariția unor game variate de băuturi, care deseori sunt denumite prescurtat „sucuri”, ceea ce generează multe confuzii și contradicții.

De aceea este necesară o diferențiere atât între sucurile naturale de fructe și băuturile răcoritoare pe bază de sucuri de fructe pe de o parte, cât și între băuturile răcoritoare pe bază de sucuri de fructe și băuturile răcoritoare în compoziția cărora nu intră sucuri naturale ci esențe sintetice (emulsii), zahăr, acizi minerali sau organici și apă.

Sucurile naturale de fructe sunt acele sucuri nealcoolizate, obținute din diferite specii de fructe coapte și sănătoase, printr-un procedeu mecanic (presare, centrifugare) sau prin difuzie și care sunt păstrate apoi, prin diverse procedee (concentrare, conservare chimică, pasteurizare).

Băuturile răcoritoare pe bază de sucuri de fructe sunt acele băuturi obținute după o rețetă în care intră unul sau mai multe sucuri naturale de fructe. Băuturile pot fi impregnate sau nu cu bioxid de carbon, pot conține sau nu adaosuri de zahăr, acizi organici și minerali. Ele se conservă până în momentul consumului prin pasteurizare sau adaos de conservanți, în doze admise în consum de legislația sanitară; unele băuturi răcoritoare nu sunt conservate prin pasteurizare sau adaos

de conservanți, în care caz durabilitatea lor depinde numai de natura și compoziția băuturilor.

Fabricarea sucurilor de fructe s-a dezvoltat în două direcții:

- sucurile limpezi (fără particule în suspensie); ca urmare a eliminării suspensiilor ele au un înalt grad de transparență;
- sucurile tulburi, sucuri cu pulpă (cu particule în suspensie) problema principală este în acest caz asigurarea stabilității suspensiilor [5].

***Un suc de fructe de bună calitate nu se poate obține decât dintr-o materie primă corespunzătoare. Prin calitatea unei materii prime se pot defini de fapt două noțiuni: calitatea nutrițională și calitatea tehnologică. Din punct de vedere nutrițional o importanță deosebită o are prezența și ponderea vitaminelor, zaharurilor, acizilor, substanțelor minerale.***

În industria băuturilor răcoritoare se folosește deseori drept indicator calitativ, raportul zahăr/acid. Deoarece sucurile de fructe servesc ca materie primă industriei băuturilor răcoritoare, este evident ca acest raport trebuie asigurat și acestora, evitându-se astfel operațiile ulterioare de corectare a acestuia cu zahăr sau acid. De aceea sunt preferate materii prime la care acest raport variază între 16-25 [16].

Folosirea unor materii prime depreciate, cu o încărcătură microbiologică ridicată, pe lângă faptul că necesită un proces tehnologic greu de condus din punct de vedere igienic, reclamând tratamente severe, va duce la obținerea unor produse cu o slabă valoare nutritivă, ca urmare a proceselor de degradare rapidă a vitaminelor, zaharurilor etc.

De aceea sunt necesare materii prime coapte, sănătoase, care să exprime cel mai bine caracteristicile nutriționale și senzoriale ale speciei respective.

***Din punct de vedere tehnologic, la obținerea sucurilor interesează în mod deosebit:***

- ***suculența materiei prime și consistența sa;***
- ***conținutul în substanțe chimice cu rol tehnologic precum și forma sub care se găsesc, ca de exemplu substanțele pectice, tanice, amidonul, care dau opalescență și depuneri.***

Obținerea sucului din fructe este operația cea mai importantă în tehnologia sucurilor de fructe ea condiționând atât calitatea intrinsecă a sucului și respectiv operațiile ulterioare, cât și randamentul, respectiv prețul de cost. Extragerea sucurilor din fructe are loc prin presare, centrifugare și difuziune.

Ca o caracteristică comună, toate tehnologiile de fabricare a sucurilor, indiferent de fruct și de calitatea sa, cuprind operațiile de obținere a sucului printr-un procedeu mecanic (presare, centrifugare, difuzie) și de limpezire a sucului brut astfel obținut, prin diferite procedee.

Sucul limpede este dirijat spre fabricarea de băuturi răcoritoare ca atare sau este conservat prin diferite procedee și după un interval de depozitare este dirijat spre același scop. Deoarece sezonul recoltării fructelor corespunde unui consum redus de băuturi răcoritoare și pentru asigurarea acestuia în tot cursul anului, cel mai adesea se practică conservarea sucului prin concentrare, când se obține suc concentrat, cu recuperarea aromei sub formă de concentrat de aromă și dirijarea acestuia spre fabricarea de băuturi răcoritoare în contra sezon.

***Alte metode utilizate la conservarea sucurilor limpezi sunt pasteurizarea urmată de depozitare aseptică sau congelare, conservarea chimică și depozitare cu îndepărtarea ulterioară a conservantului.***

În ceea ce privește conservarea prin pasteurizare, materia primă, produsele intermediare, materialele auxiliare, utilajele și recipientele, trebuie să conțină un

număr cât mai redus de microorganisme. Temperatura și durata de pasteurizare depind de gradul de aciditate al sucurilor de fructe, de procentul de zahăr și de natura și numărul microorganismelor. Tratamentul termic trebuie să fie ridicat în cazul în care sucul conține un număr mare de microorganisme termorezistente. Dacă se procedează în mod regulat la spălarea și dezinfectarea liniei tehnologice, de obicei nu este necesar un tratament termic dur.

În ceea ce privește îmbutelierea sucurilor de fructe trebuie să se țină seama de faptul că în timpul umplerii la cald a sucurilor pasteurizate - recomandată pentru a se evita repetarea tratamentului termic după îmbuteliere - se intensifică procesele de oxidare care afectează culoarea și gustul produsului.

Acidul ascorbic oxidat poate condensa cu polifenolii tulburând sucurile. Contactul cu aerul depinde de sistemul de umplere folosit. Prelungirea timpului de menținere în stare caldă alterează culoarea, gustul și aroma sucurilor de fructe, din care cauză se recomandă să se procedeze la răcirea buteliilor umplute la cald.

Metoda de conservare chimică a sucurilor de fructe este folosită din ce în ce mai puțin, dar totuși își mai găsește aplicații în condițiile unor recolte abundente de fructe care trebuie conservate rapid. Principali conservanți chimici sunt bioxidul de sulf, benzoatul de sodiu, acidul formic, acidul sorbic, vitamina K.

Prin concentrarea produselor alimentare se urmărește reducerea conținutului de apă prin diferite metode, în vederea realizării următoarelor avantaje:

reducerea cantității de produs pentru a se micșora spațiul de depozitare și manopera necesară în vederea manipulării și transportului;

asigurarea conservabilității produsului. În acest scop este necesar ca activitatea apei - prin activitatea apei se înțelege raportul dintre presiunea vaporilor de apă a produsului și presiunea vaporilor de apă a mediului înconjurător - să fie de 0,7, astfel încât să se împiedice dezvoltarea microorganismelor dăunătoare.

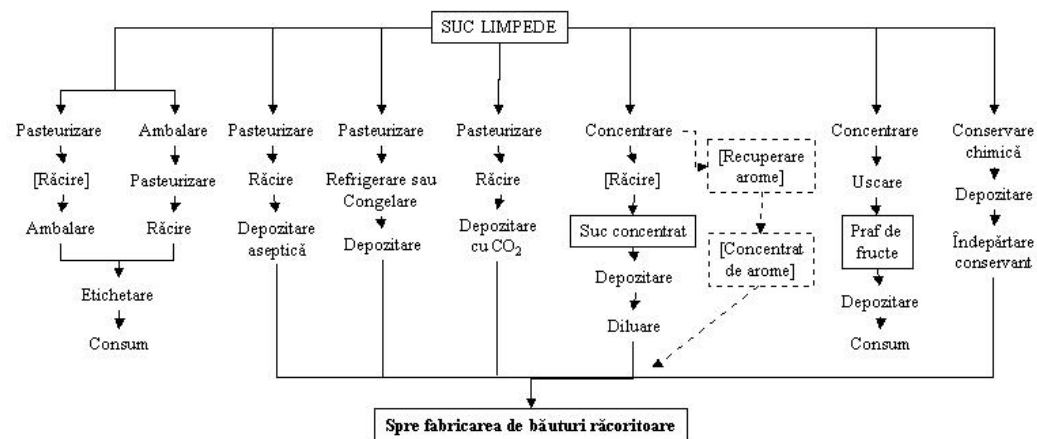


Fig. 1.1. Schema generală de conservare a sucurilor limpezi

Concentrarea sucurilor se poate face de 2-7 ori. Cu cât este mai redus gradul de concentrare, cu atât produsul este mai greu de păstrat și transportat. În schimb o concentrare împinsă prea departe poate afecta calitatea produsului.

În toate cazurile, concentrarea trebuie dusă până la acel nivel la care se obține cu ușurință, prin diluare, sucul natural.

În funcție de gradul de concentrare se deosebesc:

- sucuri semiconcentrate cu 30-50% substanță uscată, și o stabilitate redusă, ca urmare a faptului, că substanța uscată nu le asigură conservabilitatea, fiind necesar un procedeu suplimentar de conservare (congelare sau pasteurizare);
- sucuri concentrate cu un conținut minim de 65% substanță uscată, stabile în timp, care se pot păstra fără un alt procedeu auxiliar de conservare. Concentratele se obțin din sucuri cu termostabilitate mai mare, dar trebuie avut în vedere necesitatea răcirii rapide până la 20°C. Pentru a se evita transformările senzoriale și reducerea valorii alimentare a sucurilor concentrate se recomandă ca păstrarea să se facă la temperaturi mai mici de 10°C (de preferat la +2°C).

Concentratele de sucuri de fructe sunt higroscopice și ca urmare absorb foarte ușor umiditatea din mediul înconjurător. În aceste condiții se pot dezvolta ușor o serie de microorganisme. În consecință este necesar să se asigure condiții de perfectă etanșeitate și sterilitate (spălarea și dezinfectarea aparatului, recipientelor și conductelor).

Conținutul de 65% substanță uscată nu asigură inactivarea enzimelor și având în vedere că de obicei concentrarea se execută la temperaturi scăzute, sub vid, trebuie luate măsuri ca înainte de concentrare să se asigure inactivarea activității enzimatică prin tratare termică.

Practic conservarea sucurilor se poate realiza prin mai multe metode: prin vaporizare, congelare, osmoză inversă și ultrafiltrare.

## **1.5. Tehnologia de obținere a băuturilor carbogazoase**

### **1.5.1. Introducere**

În ultimele decenii, evoluția înregistrată în tehnologiile informaționale și creșterea competiției au schimbat mediul de afaceri și industria sucurilor, în special în Uniunea Europeană, care este caracterizată prin proliferarea unităților de producție de nivel mic și mediu [17]. Astfel au apărut o serie de unități care și-au demarat activitatea prin îmbutelierea diferitor băuturi, majoritatea fiind cu adaos de dioxid de carbon.

Sucurile carbogazoase sunt băuturi nealcoolice care conțin încorporate, pe lângă acid carbonic, substanțe îndulcitoare și aromatizante, putând fi sau nu colorate. Ele sunt băuturi izotonice care ajută la înlocuirea foarte rapidă a lichidelor și energiei pierdute în timpul efortului fizic intens. Cele mai multe băuturi răcoritoare îndulcite aduc „calorii goale”; aportul energetic este mare, fără a avea valoare nutritivă [9,18]. Unele se obțin din sucuri naturale de fructe, extracte și macerate de fructe cu adaos de zahăr, coloranți alimentari, acid citric, apă saturată cu dioxid de carbon [4].

Totodată, băuturile carbogazoase sunt un amestec de sucuri concentrate de fructe și/sau legume, siropuri de fructe și/sau legume, substanțe aromatizante (naturale sau de sinteză), împreună cu apă potabilă sau apă minerală de masă, îndulcitori (zahăr, glucoză, zaharină, aspartam etc.), acizi alimentari (substanțe conservante ca acidul benzoic și citric), vitamine, coloranți alimentari (naturali și de sinteză), cu sau fără adaos de dioxid de carbon [19]. CO<sub>2</sub>-ul este și el un conservant deoarece conferă aciditate sucului. Unele tipuri de sucuri carbogazoase tip Cola sunt stabile fără tratamentul termic din cauza pH-ului lor scăzut, conținutului mare în CO<sub>2</sub> și activității antimicrobiene a acidului fosforic [20].



Termenul de „băutură răcoritoare” poate fi ușor interpretat, de aceea trebuie atent definit. Cea mai largă utilizare a sa include toate băuturile nealcoolice (inclusiv berea și vinul fără alcool, chiar și apa), dar cu excepția ceaiului, cafelei și a băuturilor care au la bază laptele. Oricum sunt excluse sucurile și nectarurile de fructe cu excepția sucului de lămâie, care este uzual denumit băutură răcoritoare [21].

Băuturile răcoritoare trebuie să aibă următoarele caracteristici: aspect de lichid omogen, limpede sau opalescent, fără sediment sau impurități în suspensie, cu culoare specifică materiilor prime folosite; consistență fluidă; miros plăcut; aromă, caracteristic fructelor, legumelor fără miros de fermentat, de mușcăciuni; gust plăcut dulce sau dulce acrișor, ușor acidulat în cazul celor cu CO<sub>2</sub>, caracteristic fructelor, legumelor, plantelor sau substanțelor aromatizante folosite, fără gust străin; aciditatea titrabilă minimum 1 (exprimată ca acid citric). Băuturile răcoritoare îmbunătățite cu vitamina C trebuie să aibă minimum 150 mg vit.C/l. Băuturile răcoritoare hipocalorice trebuie să aibă substanța uscată de maximum 3<sup>o</sup>Brix (cele fără adaos de fructe) și maximum 5<sup>o</sup> Brix cele cu adaos de suc de fructe [19].

Pentru a obține un produs carbogazoasă de calitate este esențial a-i adăuga băuturii complete pe lângă materiile prime caracteristice și necesarul de extract de fruct care să-i confere aroma, consistența, plinătatea și într-un cuvânt calitatea acestuia.

Astfel, pentru realizarea unei „licori complete” este importantă urmărirea mai multor aspecte: calitatea produsului obținut, care este influențată și de calitatea materiei prime; procedeul tehnologic ales, care influențează atât calitatea sucului cât și costurile de producție. Pe lângă aceste aspecte, importante sunt și cele legate de prezentarea produsului finit, termenul său de garanție, etc.

Plecând de la studiul de identificare a factorilor care influențează consumul regulat de băuturi carbogazoase, cercetătorii de la Departmentul de Promovare a Sănătății și Educației, din California, continuând studiile colegilor din regiunea de nord a Los Angeles, au studiat acest fenomen pe un lot de 564 studenți cu vârste cuprinse între 13-18 ani. Pe baza chestionarelor s-a dedus că majoritatea participanților - 90,5% recunosc că în prezent consumă băuturi carbogazoase, 60,2% consumă două pahare de suc sau mai multe pe zi de alungul anului. Studenții au raportat consumul de băuturi carbogazoase normale mai mult decât băuturi dietetice și băuturi de tip cola cu conținut de acid fosforic, mai mult decât sucuri tip cola ce nu conțin acid fosforic. Atitudinea, norma subiectivă, și controlul comportamental observat au fost anticipatori semnificanți ai intenției de a consuma băuturi carbogazoase. Rezultatele sugerează că părinții, cadrele didactice și consilierii școlari ar trebui să încurajeze faptul că există alte băuturi care au proprietatea de a potoli setea mai bine decât băuturile carbogazoase, cu același gust bun și că acestea nu ar trebui să fie prezente excesiv în casele noastre [22].

### **1.5.2. Caracterizarea ingredientelor utilizate în industria băuturilor carbogazoase**

Tehnologia pentru obținerea băuturilor carbogazoase este relativ simplă. În cele mai multe cazuri prelucrarea siropului, cea mai importantă etapă care necesită respectarea caracteristicilor și calitatea produsului, este omisă punându-se accentul pe îmbuteliere și distribuție.

La obținerea unei băuturi răcoritoare ingredientele folosite în ordinea descrescătoare a cantităților lor sunt apa, zahărul, sucul de fructe, dioxidul de carbon,



acidul citric, aroma, acidul ascorbic, colorantul și în unele cazuri conservantul. Folosirea compound-ului care reprezintă o mixtură de componente necesare, fără zahăr, apă și dioxid de carbon într-o formă concentrată, oferă posibilitatea reducerii numărului de ingrediente; este necesar doar adaosul de zahăr, apă și dioxid de carbon la acesta.

Compoziția clasică a unui compound este [23]:

Concentrat de portocale 60<sup>0</sup>Brix.....300 l

Acid citric anhidru.....50 kg

Agent de opalescenta natural.....20 kg

Aroma naturala de portocala.....20 l

Colorant.....q.s.\*

Acid ascorbic.....q.s.\*

Conservant.....q.s\* (conform legislației în vigoare)

Apă până la.....1000 l.

\* quantum satis (cât se poate, dar limitat organoleptic)

Băuturile carbogazoase sunt consumate fără diluție, iar materiile prime care intră în compoziția chimică a sucului sunt:

#### Apa

Apa este ingredientul majoritar, constituind circa 90% din total.

Pentru îmbutelierea băuturilor carbogazoase calitatea apei este hotărâtoare, fiind necesară tratarea acesteia. Natura pretratamentelor apei diferă în funcție de sursa de apă și de compoziția ei chimică. Îndepărtarea particulelor microscopice și coloidale prin coagulare și filtrare, ajustarea pH-ului (reducerea alcalinității), toate pot fi necesare când apa furnizată este de calitate slabă.

În ultimii ani îmbunătățirile aduse în acest sens au redus necesitatea tehnicilor de coagulare și au permis introducerea celor de purificare cu schimbători de ioni. Pentru utilizare în viitor se anticipează folosirea osmozei inverse. Dezinfectarea este necesară, chiar în cazul utilității apei de la rețeaua publică, pentru îndepărtarea bacteriilor care pot contamina apa în timpul distribuției sau depozitării acesteia. Clorinarea rămâne metoda cea mai utilizată.

Aspectele chimice ale tratamentului necesită o clorinare suplimentară cu doze de 2 mg/l. Acest nivel de clorinare este prea mare pentru consum și necesită îndepărtarea excesului prin filtrare pe granule de carbon activ. O altă problemă o constituie posibilul risc al prezenței unui nivel mare al nitraților în apă. Aceștia intensifică procesele de coroziune ale pereților subțiri și provoacă perforarea stratului interior lăcuit al dozelor metalice. Este indicat ca nivelul nitraților să fie mai mic de 4-5 mg/l pentru a evita problemele survenite la recipientii sub formă de doze lăcuite în interior. Dacă este cazul, nitrații din apă pot fi îndepărtați prin schimb de ioni.

Dezaerarea apei este necesară pentru a facilita carbonatarea ulterioară, operația de umplere și asigură calitatea sucului. Nivelurile ridicate de aer conduc la eliberarea rapidă a dioxidului de carbon rezultând o băutură plată și insipidă ceea ce conduce la o rapidă deteriorare a produsului în timpul depozitării.

Echipamentele de dezaerare folosesc vacuum pentru a îndepărta toate gazele dizolvate și CO<sub>2</sub>-ul, în cazul în care cantități mici din acestea rămân în soluție după dezaerare [21].

În afară de cerințele evidente precum limpezime, lipsă de culoare, gust și miros, precum și igienă, duritatea apei este foarte importantă. Duritatea se referă la conținutul de săruri de Ca și Mg. Apa folosită în băuturile răcoritoare trebuie să fie de duritate mică sau medie. Gradul de duritate se exprimă ca și concentrație de

CaCO<sub>3</sub> în mg/l sau ppm. Duritate mică înseamnă valori mai mici de 50 mg/l CaCO<sub>3</sub>, iar duritate medie valori cuprinse între 50-100 mg/l CaCO<sub>3</sub> [24].

Pentru a obține un gust tipic de cola spre exemplu, duritatea carbonaților (CH) de 5<sup>o</sup>dH (340 μS/cm) nu ar trebui depășită. Pentru calcularea rețetei nu este necesară reglarea acidului la o duritate de până la 5<sup>o</sup>dH.

#### Zahărul

Cel mai folosit îndulcitor pentru băuturile carbogazoase este zahărul obținut din sfecla de zahăr, care conține 99% zaharoză. Acesta poate fi adăugat în formă granulată, fiind necesară însă dizolvarea sa cu formare de sirop, sau direct în formă dizolvată ca și sirop de zahăr de 65<sup>o</sup>Brix.

Se mai pot folosi și alte siropuri ca și cel de glucoză sau de fructoză, care sunt obținute prin tratamentul enzimatic al amidonului [26].

Prepararea siropului de zahăr este o procedură relativ simplă care presupune mixarea ingredientelor (apă și zahăr), măsurate fie manual fie automat în tancuri de oțel curate prevăzute cu agitatoare. Procesul trebuie să fie protejat față de contaminarea microbiană și este condus de obicei într-o încăpere curată, dotată ideal cu un echipament de filtrare a aerului. În prezent se practică tratamentul termic al siropului, folosind un schimbător de căldură cu plăci.

Îndulcitorii artificiali au putere de îndulcire mai mare decât zaharoză. Îndulcitorii artificiali permiși în CE sunt: E950-Acesulfamul de potasiu, E951-Aspartamul, E952- Ciclamatul de sodiu și calciu, E954-Zaharina și sărurile sale de Na, K și Ca, E 959- Neohisperidina.

Zaharina este cea mai folosită în industria băuturilor răcoritoare datorită solubilității ei bune și a prețului scăzut. Este permisă în nivel maxim de 80mg/l. Aspartamul nu este total stabil în condițiile acide găsite în băuturile carbogazoase și se descompune ușor în aminoacizii constituenți.

Băuturile dietetice cu calorii reduse sunt îndulcite cu mixuri de zaharină și acesulfam de potasiu sau aspartam. Aceste mixturi au îmbunătățit profilul aromei în comparație cu acele produse îndulcite numai cu zaharină, care lasă un gust astringent [26].

Sucul de fructe este definit ca fiind 100% suc pur obținut din fructe proaspete sau concentrate de fructe. Unele sucuri de fructe ca și portocala, grapefruitul, mărul, ananasul, tomata, și unele fructe tropicale sunt comercializate ca sucuri naturale, dar sunt folosite și ca ingrediente și la băuturile răcoritoare carbonatate. Sucurile de fructe care sunt folosite doar ca ingrediente pentru băuturile răcoritoare sunt lămâile, lime, coacăzele, căpșunile, zmeurele și piersica [26].

#### Dioxidul de carbon

Carbonatarea reprezintă procesul prin care se adăugă dioxidul de carbon unui lichid. CO<sub>2</sub>-ul este un gaz inert, virtual insipid, cu un miros înțepător, picant, care nu are gust și este disponibil la un preț rezonabil [21]. Este solubil în lichid (gradul de solubilitate crește cu scăderea temperaturii lichidului) și poate exista sub formă gazoasă, lichidă sau solidă. Când este dizolvat în apă formează acid carbonic, gustul acid este imprimat de acidul carbonic și depinde de produs. Cantitatea de dioxid de carbon dizolvat imprimă băuturii eferescența caracteristică și completează aroma băuturii.

În practică CO<sub>2</sub>-ul este singurul gaz potrivit pentru a produce „bulele” din băuturile răcoritoare. Solubilitatea este în așa fel aleasă pentru a asigura reținerea în soluție la temperatură ambiantă, dar și să permită eliberarea unui „vârtej de bule” din masa băuturii când este ușor agitată [21].

La un anumit nivel de carbonatare CO<sub>2</sub>-ul are de asemenea o proprietate conservantă fapt ce constituie un bonus pentru utilizarea sa.

Metodele de obținere a CO<sub>2</sub>-ul sunt:

- Reacția dintre acidul sulfuric și carbonatul de sodiu;
- Combustia benzinei;
- Distilarea alcoolului și fermentarea berii.

După obținere, CO<sub>2</sub>-ul trebuie purificat. Transportul CO<sub>2</sub>-ul se face sub formă lichidă în tancuri. Acesta este apoi transferat în vase de presurizare de capacitate între 5-50 tone și ținute la o presiune de 20,5 barri la -17°C, temperatura fiind menținută prin folosirea unei unități mici de refrigerare. Pentru a schimba starea de agregare a CO<sub>2</sub>-ul din stare lichidă în stare gazoasă este necesar să se vaporizeze lichidul prin încălzirea acestuia folosind abur, apă caldă sau electricitate. Aceasta se face în schimbătoare de căldură tubulare [24].

Cantitatea de CO<sub>2</sub> dizolvată în băutură este de obicei exprimată în „volum” sau „g/l”. Prima metodă indică numărul de volume de gaz în condiții standard (0°C și 1 atm) care sunt dizolvate în fiecare volum de lichid. A doua metodă indică gramele de CO<sub>2</sub> care sunt dizolvate în fiecare litru de lichid. Un „volum” de carbonatare este aproximativ egal cu 2 g/l. De obicei băuturile carbogazoase conțin 4 volume, echivalentul a 8 g/l de CO<sub>2</sub> dizolvat [26].

#### Acidifiantii

Acidul citric este cel mai folosit acid în băuturile de fructe, din care este extras prin presare. Acidul citric se prezintă sub formă anhidră C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> și monohidrat C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O și se poate obține:

- prin fermentație, în culturi de suprafață sau submerse utilizându-se ca materie primă melasa;
- din sucuri de fructe, în special din lămâi, sucuri care trebuie eliberate de zaharuri, pectine, substanțe proteice, printr-o fermentație controlată, după care se filtrează și se concentrează până la densitatea de 1,24 g/l. Acidul citric precipită sub formă de sare de calciu după ce este concentrat din sucul din lămâie sau lime presat.

Acidul citric are multiple întrebunțări:

- ca adaos în sucurile de fructe concentrate sau diluate, precum și în băuturile răcoritoare carbonatate, în care acționează ca agent de conservare și ca agent de protejare a culorii, a aromei, având în același timp și capacitatea de a chelata metale care pot provoca modificări de culoare și aromă. Se consideră că stabilizarea culorii se realizează datorită inhibării atacului oxidativ asupra culorii existente, prevenirea formării de complecși metalici colorați. Capacitatea de chelatare a acidului citric și a citraților se datorează existenței grupării hidroxil și a grupărilor carboxilice.
- în scopul stabilizării aromei produselor prin inhibarea atacului oxidativ asupra componentelor de aromă și în același timp, prin inhibarea formării produselor cu miros neplăcut [27].

În produsele tip cola nu este recomandată folosirea acidului citric, deoarece acestea devin mai puțin acidulate și pierd din aromă.

Acidul fosforic este singurul acid anorganic care este folosit în prepararea băuturilor ca acidifiant. Se găsește sub formă de fosfați în lime și struguri. În industria băuturilor răcoritoare este folosit la acidularea băuturilor carbonatate tip cola unde imprimă o notă specială, uscată, balsamică, caracteristică produselor cola spre deosebire de acidul citric care are o notă ușoară de fruct.

Acidul fosforic are o acțiune corozivă asupra majorității materialelor și se recomandă folosirea recipientelor de oțel la depozitarea sa.

Acidul malic este al doilea acid după acidul citric care se găsește în citrice și în majoritatea fructelor sămânțoase. Este preferat ca acidulant în băuturile cu conținut caloric redus, în cidru și sucurile de măr deoarece potențează aroma și stabilizează culoarea în băuturile carbogazoase și din fructe. Acesta poate fi de asemenea folosit pentru a masca gustul nedorit de îndulcitori. Folosirea în combinație a celor doi acizi imprimă o notă mai bună gustului decât adaosul lor separat.

Acidul ascorbic cunoscut ca și vitamina C este folosit nu numai ca și acidulant ci și pentru proprietățile sale antioxidante care servesc la prelungirea termenului de garanție a produsului. Trebuie să se țină cont că deși acesta acționează ca un inhibitor al îmbrunării în sucurile de fructe neprocesate, efectul său ar putea fi minimizat dacă sucul este pasteurizat. În acest caz acidul ascorbic inițiază reacțiile chimice de brunificare. Un alt dezavantaj al acidului ascorbic este efectul său asupra unor culori în prezența luminii. În prezența coloranților azo cum este carmozina au loc reacții catalizate de lumină cu ruperea legăturilor  $-N=N-$  și distrugerea cromoforilor [24].

Aromele imprimă produsului identitatea și caracterul său unic. Aroma este constituită dint-un amestec de componente aromatizante echilibrate, care dau semnalul corect receptorilor senzoriali ai consumatorilor. Aromele sunt împărțite în trei categorii:

- arome naturale și substanțe de aromă naturale care sunt obținute exclusiv prin procese fizice din legume și fructe sau din materii prime de origine animală, în starea lor naturală, fie procesate pentru consum uman.

- arome identic naturale sunt substanțe izolate chimic din materii prime aromate sau obținute prin sinteză, dar sunt identice din punct de vedere chimic cu substanțele prezente în produsele naturale destinate consumului uman procesate sau nu.

- aromele artificiale sunt substanțe care nu au fost identificate în produsele naturale destinate consumului, procesate sau nu, și sunt obținute numai prin sinteză chimică [24].

Aromele naturale sunt extrase cu apă sau alți solvenți din diferite părți ale plantelor cum sunt fructele, semințele sau frunzele. Extractele sunt mai departe purificate.

Aromele identic naturale sunt sintetizate chimic pentru a fi identice cu cele naturale, de exemplu benzaldehida. Aroma naturală este extrasă din migdale iar aroma identic naturală poate fi produsă prin oxidarea  $C_6H_5-CH_2-OH$ .

Aromele artificiale sunt amestecuri de substanțe chimice care dau aroma dorită produsului. Acestea sunt componenți volatili din clasa esterilor, aldehydelor și cetonele. Arome de ananas, banană și căpșună precum și de cola și limonade sunt obținute prin sinteză chimică [25].

Din punctul de vedere al solubilității în apă se împart în arome miscibile cu apa (solubile) și arome insolubile în apă.

Aromele miscibile cu apa se dizolvă ușor, deoarece conțin compuși cu grupări polare, și formează soluții limpezi în dozaj de 0,1%.

Aromele care se dispersează în apă sunt insolubile căci au în structura lor molecule nepolare, faze uleioase. Aceste tipuri de arome sunt introduse sub formă de emulsii, ceea ce permite fazelor uleioase să poată fi încorporate în faza solubilă.

Esențele de arome sunt produse preparate prin spălarea unui amestec de ulei (predominant ulei de citrice) cu un solvent din 60% etanol și 40% apă printr-un proces de extracție în care extractul apos devine aroma. Procesul se desfășoară prin extracție în contracurent la temperaturi mici de  $5-10^{\circ}C$ .

Emulsiile sunt folosite în băuturi pentru dizolvarea aromelor uleioase și pentru a asigura opalescența dorită produselor cu conținut scăzut de suc de fructe. Acestea se obțin prin dispersia mecanică a unei faze uleioase ce conține componentele de aromă într-o fază apoasă cu materiale hidrocoloidale.

Este foarte important ca picăturile de ulei din emulsii să nu depășească un diametru de 1-2  $\mu\text{m}$ , deoarece peste aceste limite vor apărea fenomene de coalescență a picăturilor de ulei și separare de straturi în produs precum și apariția inelului, la câteva zile după depozitare.

Este important ca picăturile să formeze o dispersie uniformă și să nu interacționeze cu ele însele sau alte componente ale sucului. De exemplu, dacă o altă emulsie este prezentă (exemplu  $\beta$ -carotenul) atunci datorită diferenței de mărime a particulelor va fi o tendință de atracție între ele ceea ce influențează negativ stabilitatea produsului [24, 27].

#### Coloranții

Percepția culorii influențează părerea degustătorului și ca o consecință este de înțeles utilizarea coloranților în alimente și băuturi. Când un suc carbogazos are un conținut scăzut de suc de fruct trebuie să se intervină la potențarea culorii, datorită distrugerii parțiale a acesteia prin procesare la cald. Folosirea coloranților este strict controlată de legi.

Deteriorarea culorii poate asigura informații utile asupra schimbărilor calitative care au loc în timp datorate fluctuațiilor de temperatură sau efectelor alterării microbiene [24].

Un colorant ideal trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să nu imprime gust și miros particulelor și să nu fie toxic sau să conțină impurități toxice;
- să fie stabil la lumină atunci când este introdus în produs și se găsește sub formă solubilizată sau dispersată, la  $\text{pH} = 2 \div 8$ ;
- să nu fie afectat de temperatura la care se face tratamentul termic (pasteurizare, sterilizare);
- să nu reacționeze cu urmele de metale și nici cu agenții oxidanți sau reducători;
- să poată fi pus în evidență în produsul alimentar prin tehnici analitice adecvate.

Coloranții alimentari sunt împărțiți în 2 grupe:

- coloranți naturali (extracte vegetale),
- coloranți artificiali.

În tabelele 1.1 și 1.2 sunt prezentați cei mai uzuali coloranții naturali și artificiali utilizați în industria sucurilor.

Tabelul 1.1. Coloranții naturali obținuți din surse vegetale

Coloranți	Sursă	Aspect	Cod E*	Stabilitate	
				lumină	căldură
Antociani	Coajă de struguri, soc, hibiscus	Roșu-purpuriu-albastru (dependent de pH)	163	Bună	Bună
Beta-caroten	Morcov, alge	Galben-portocaliu (solubil în ulei, insolubil în apă, culoare sensibilă la oxidare, aspectul variază cu concentrația)	160 (a)	Potribită	Bună

Beetroot red	Sfeclă roșie	Roz spre roșu (solubilă în apă, stabilitate redusă la oxidare, stabilă la pH între 3,5 și 5)	162	Slabă	Slabă
Luteină	Aztec	Galben	161 (b)	Bună	Bună
Curcumină	Ribozomi de <i>Curcuma longa</i>	Galben	100	Slabă	Bună
Carmin	Insecte	Roșu căpșună	120	Excelentă	Excelentă
Clorofila	Frunze verzi	Portocală roșie	160 (b)	Slabă	Slabă
		Verde (solubilă în ulei)	140		

\*Cod E – substanțe nocive pentru organism, codificate la nivel internațional cu litera E

Sub denumirea de coloranți naturali se înțeleg acele substanțe colorate care se găsesc în mod natural în produsele comestibile, din care se obțin prin extracție respectiv prin sinteză chimică (exemplu carotenoidele, clorofilele, antociani, riboflavina, betainele).

Coloranții sintetici sau artificiali sunt coloranții care nu există ca atare în natură sau sunt prezenți în produse necomestibile, respectiv se obțin prin sinteză chimică. Coloranții de sinteză prezintă în cele mai multe cazuri un nucleu aromatic sau legături conjugate în care electronii sunt susceptibili de a fi excitați de anumite radiații ale spectrului vizibil.

Solubilitatea lor în apă este datorată prezenței unei grupări acide ( $-SO_3H$  sau  $-COOH$ ), caz în care coloranții sunt anionici, sau unei grupări aminate ( $-NH_2$  sau  $-NH-CH_3$ ,  $-N(CH_3)_2$  în care caz coloranții sunt cationici.

Grupa coloranților azoici au ca grupe cromofore una sau mai multe grupări azoice ( $-N=N$ ), iar cei mai importanți sunt tartrazina, galbenul oranj, azorubina și ponceau 4R [27].

Tabelul 1.2. Coloranții artificiali permisi în băuturile carbogazoase în nivel maxim 100mg/l

Coloranți	Cod E	Stabilitate culoare			Contribuția la culoare
		lumină	căldură	acizi	
Quinoline yellow	104	Bună	Bună	Foarte bună	Galben-verzui
Tartrazine	102	Bună	Bună	Foarte bună	Galben-lămâi
Sunset yellow*	110	Bună	Bună	Bună	Coajă de portocală
Carmosine* (azorubine)	122	Bună	Bună	Bună	Roșu
Ponceau 4R*	124	Bună	Bună	Bună	Roșu strălucitor
Patent blue FCF	131	Bună	Bună	Slabă	Albastru strălucitor
Brilliant blue	133	Bună	Bună	Bună	Albastru verzui
Green S	142	Potrivită	Bună	Bună	Albastru verzui

\* Conform Directivei Europene dozajul maxim admis este de 50 mg/l.

Conservanții se adaugă în majoritatea băuturilor carbogazoase pentru a preveni alterarea, a proteja aroma și a extinde termenul de valabilitate. Băuturile carbogazoase sunt ambalate la rece pentru a menține carbonatarea și nu pot fi procesate la cald pentru a elimina alterarea cauzată de drojii și spori de mucegai.

Cu toate că în prezent condițiile de îmbuteliere din fabricile moderne sunt igienice, eliminarea totală a microorganismelor este aproape imposibilă.

Agenții care previn creșterea microbiană în băuturile carbogazoase includ CO<sub>2</sub>, acizii și unele arome. În afară de acestia multe produse conțin conservanți pentru a preveni alterarea și a asigura siguranța produsului [14].

În Uniunea Europeană definirea nivelului maxim permis de conservanți este prezentat în tabelul 1.3 și este în concordanță cu produsul în cauză. Pentru băuturile carbonatate care pot fi consumate fără diluție se aplică Directiva Europeană nr. 95/2/CE.

P-hidroxibenzoații citați în legislație nu mai sunt permisi să se folosească în băuturile carbonatate cu toate că ei sunt încă incluși printre cei folosiți în alimente. Dioxidul de carbon, care nu este adăugat ca și conservant contribuie la inhibarea creșterii microorganismelor și în combinație cu alți factori (ex. pH-ul) contribuie la stabilitatea băuturii.

Tabelul 1.3. Limita conservanților admiși după Directiva Europeană 95/2/CE

Conservant	Concentrație, mg/l	Cod E
Dioxidul de sulf, SO <sub>2</sub> (din concentrat de fructe)	20	220
Acidul benzoic	150	210
Acidul sorbic	300	200
Acid benzoic/sorbic în combinație	150/250	210/200

Deoarece există drojdii, mucegaiuri și bacterii care se pot dezvolta și la pH scăzut și în prezența unor conservanți, starea de igienă a fabricii, a utilajelor și containelor care intră în contact direct cu produsul în timpul fabricării este foarte importantă.

În continuare se prezintă principalii conservanți utilizați în industria sucurilor:

1) Acidul benzoic și benzoații

Acidul benzoic este adăugat în băuturi sub forma sa solubilă de sare de sodiu și potasiu. Este foarte important ca acesta să fie adăugat înaintea acidului citric deoarece ar avea loc o scădere de pH cu precipitarea acidului benzoic liber. Forma liberă, nedisociată a acidului benzoic manifestă acțiune conservantă și folosirea lui este eficientă la valori de pH mai mici decât 3, când gradul de disociere se reduce la 10%.

Acidul benzoic exercită un efect inhibitor asupra creșterii microorganismelor, cu toate acestea este de mic ajutor pentru controlul bacteriilor, unde apar mari probleme la valori de pH mai mari decât 4. Rezultate mai bune se obțin când este folosit în combinație cu alți conservanți ca acidul sorbic datorită efectelor sinergice.

2) Acidul sorbic și sorbații

Sunt cei mai utilizați conservanți pentru băuturi. Ca și acidul benzoic, acidul sorbic și sorbații manifestă eficiență redusă la creșterea pH-ului. Cu toate că activitatea lor este mai bună la valori mici de pH, sorbații au avantajul de a fi eficienți la valori ale pH-ului de 6÷6,5, în contrast cu acidul benzoic la care ordinul de comparație este la valori de 4÷4,5. Forma nedisociată, ca și în cazul acidului benzoic este răspunzătoare de acțiunea conservantă. Sorbații sunt mai puțin toxici decât benzoații și nu influențiază gustul [24].

Alte ingrediente [24]

- Stabilizatori



Stabilizatorii sunt substanțe care dau opalescența dorită produsului și sunt folosiți la obținerea emulsiilor. Ca și aditivi ei contribuie la îmbunătățirea opalescenței naturale a sucurilor de fructe, oferă plinătatea și consistența dorită, contribuind la stabilitatea băuturilor prin creșterea vâscozității acestora.

În legislația UE sunt enumerate peste 50 E-uri cu propretăți stabilizante pentru uz alimentar, dintre care nu mai mult de 10 sunt folosite cu precădere în băuturile carbogazoase. Acestea sunt: algi-nați, carrageenani, gume vegetale, pectină, gumă acacia, gumă guar, gumă tragacanta, xantan și carboximetilceluloză.

- Antioxidanți

Cea mai mare problemă care poate să apară în timpul depozitării produselor este procesul de oxidare în care sunt implicate anumite ingrediente ca aromele și componentele de culoare în prezența oxigenului dizolvat.

Din acest motiv, în aceste tipuri de băuturi sunt incluși antioxidanți.

Oxidarea poate fi datorată permeabilității oxigenului prin materialele plastice din care sunt confecționate ambalajele, dar este foarte important ca procesul de oxidare să nu înceapă în stadiul de preparare al produsului sau în oricare dintre ingredientele sale.

Cu toate că acidul ascorbic este folosit pentru a proteja compound-urile sensibile în fazele apoase, cele mai vulnerabile componente sunt aromele uleioase. Oxidarea poate fi inițiată prin introducerea aerului în timpul procesului de emulsionare. Protecția este asigurată de folosirea antioxidanților solubili în ulei adăugați înainte de emulsionare [21].

Emulsiile sunt protejate și prin adaosul de antioxidanți solubili în ulei cum sunt: butilhidroxianisolul (BHA) și butilhidroxitoluenul (BHT) la faza uleioasă înainte de procesul de emulsionare; dozajul folosit în uleiurile estențiale este de 1 mg/l.

Datorită faptului că în multe țări BHA și BHT continuă să aibe restricții a crescut interesul pentru folosirea antioxidanților naturali sau identici naturali. Ascorbil-palmitatul și sărurile sale de sodiu și calciu, extractele naturale bogate în tocoferoli (distilatele sub vid din uleiul de soia, germeni de grâu, uleiul de semințe de bumbac) și antioxidanții de sinteză  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tocoferolii sunt utilizați eficient în prevenirea deteriorării oxidative a sistemelor uleioase.

- EDTA

Sarea mixtă a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA) este preparată prin reacția acidului cu un amestec de hidroxid de sodiu și hidroxid de calciu. Aceasta acționează ca sechestrant, îndepărtând urmele de metale prezente în materia primă sau apa folosită în procesul de producție. Aceste metale, de exemplu fierul, au tendința de a cataliza degradarea componentelor de aromă, ceea ce duce la oxidarea acestora și dispariția aromei. Sub Directiva Europeană 95/2/CE, EDTA este permis numai într-un număr limitat de alimente incluzând anumite produse ambalate cu nivelele maxime specificate pentru fiecare caz. În SUA este permis un nivel de 33 ppm în băuturile carbogazoase pentru a proteja retenția aromelor.

Toate aceste ingrediente sunt prezentate pe eticheta produsului în ordinea descrescătoare a concentrației lor și enumerate la categoria din care fac parte, făcându-se referire și la numărul de E. Aromele sunt listate ca o categorie aparte și nu este necesar să se enumere componentele lor individuale [24].

### **1.5.3. Procesarea și ambalarea băuturilor răcoritoare carbogazoase**

Etapele generale de obținere a unui suc limpede, îmbogățit sau nu cu dioxid de carbon (impregnarea cu dioxidului de carbon precedă pasteurizarea), care conține concentrat de fruct sunt prezentate în fig. 1.2.



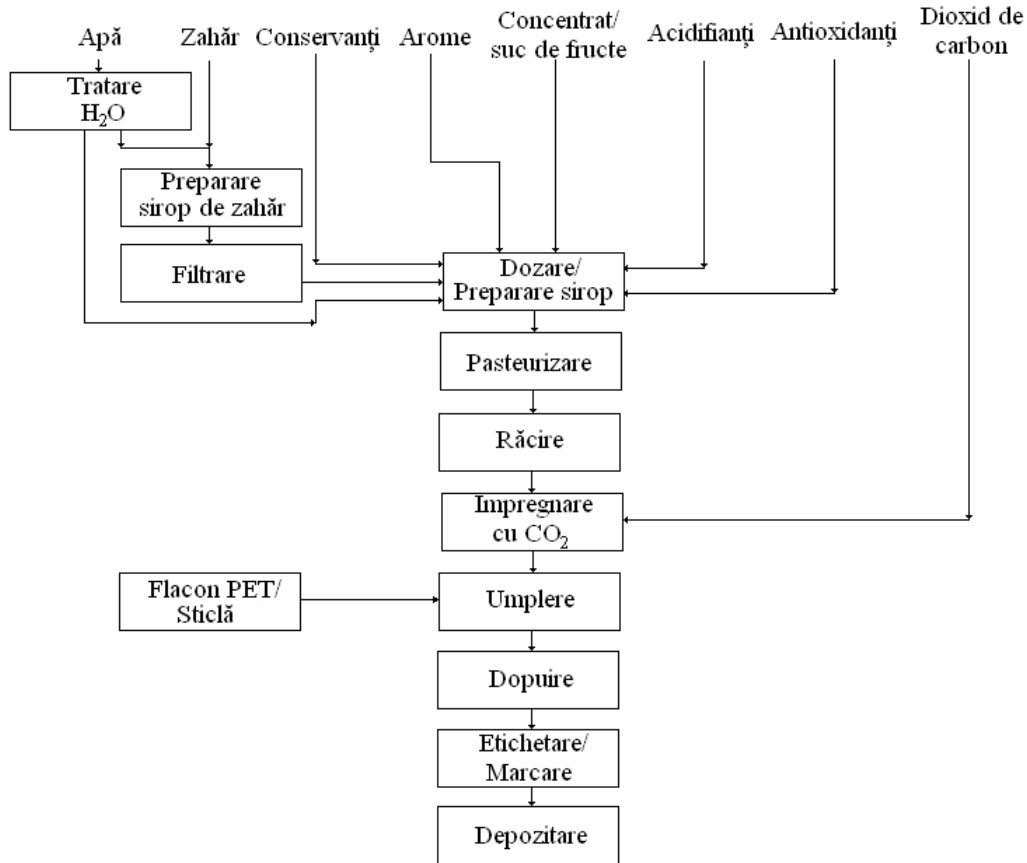


Fig. 1.2. Schema fluxului tehnologic de obținere a sucurilor răcoritoare carbogazoase

Cupajarea este etapa de preparare a sucului, ale cărui elemente sunt riguros determinate, în vederea obținerii parametrilor doriți ai produsului final. Astfel, sucul natural de fruct se obține din: concentrat (substanță uscată solubilă), aromă de fruct, apă demineralizată [28].

Prepararea siropului. Majoritatea produselor sunt preparate prin mixarea siropului și a apei în raport de o parte sirop la 3 sau 6 părți (volum) apă.

Aceasta permite obținerea unui lot de sirop concentrat care împreună cu apa proporțională va forma produsul final. Pentru un produs pe bază de zahăr, siropul va fi constituit din sirop de zahăr de 65<sup>0</sup>Brix, acid citric, arome, coloranți, conservanți și apă. Ingredientele sunt atent cântărite conform rețetei de fabricație și adăugate în tancul de preparare. Siropul preparat este analizat înainte de diluția acestuia cu apă la mixer din punct de vedere fizico-chimic (aciditate și substanță uscată) și microbiologic.

Dezaerarea produsului este necesară deoarece prezența aerului cauzează deteriorarea acestuia și conduce la valori eronate a nivelului de CO<sub>2</sub> prezent datorat presiunilor parțiale. Astfel se va reduce riscul de deteriorare oxidativă, iar durata de viață va fi îmbunătățită. Cu cât conținutul de aer este mai mare cu atât este mai dificilă reținerea CO<sub>2</sub>-ul în soluție. Metodele de dezaerare folosite trebuie aplicate apei înainte de amestecarea sa cu siropul. Cea mai eficientă metodă de dezaerare

este de a pulveriza apa într-un recipient sub vid. În acest fel aerul este îndepărtat, iar apa pulverizată este expusă la vid. Alternativ dacă o presiune pozitivă de CO<sub>2</sub> este aplicată unui recipient închis, aerul este atașat CO<sub>2</sub>-ul și drenat printr-un robinet. De cele mai multe ori aceste două procese sunt combinate, astfel ca folosirea eficientă a dezaerării prin vid și dezaerării prin reflux va da un conținut de aer mai mic de 0,5 ppm în apă și 0,5 ppm în produsul final, dacă siropul ar fi produs din apă dezaerată.

După omogenizare are loc pasteurizarea amestecului la o temperatură de 90-95°C, timp de 30 s – 1 minut, după care are loc operația de răcire și carbonatare. Selecția condițiilor celor mai optime de pasteurizare depinde de produs, inclusiv de încărcătura microbiologică înainte de pasteurizare. Când aceasta este folosită trebuie avute în vedere măsuri de siguranță în vederea minimizării recirculării produsului, deoarece aceasta ar conduce la degradarea termică a acestuia rezultând arome neplăcute, „gust de fiert” și îmbrunarea produsului.

Carbonatarea se realizează după pasteurizarea amestecului lichid și după o prealabilă răcire pentru a permite dioxidului de carbon să adere la conținut. În tehnologia sucurilor carbogazoase este foarte importantă regula celor trei de 4. Aceasta presupune următoarele condiții:

- temperatura sucului care este carbonatat să fie de maximum 4°C;
- duritatea apei folosite în tehnologia sucurilor să fie de maximum 4<sup>o</sup>dH;
- conținutul în dioxid de carbon aplicat băuturii să fie de minim de 4 g/l.

Carbonatarea produsului se face într-un recipient presurizat cu CO<sub>2</sub> gaz la temperatura de 4°C. Viteza de curgere și presiunea CO<sub>2</sub>-ului sunt importante pentru asigurarea nivelului corect de carbonatare.

Cu cât este mai mare suprafața de lichid expusă la CO<sub>2</sub>, cu atât rata de absorbție a CO<sub>2</sub>-ului în lichid este mai mare. CO<sub>2</sub>-ul este de cele mai multe ori introdus în lichid sub presiune, ceea ce permite formarea bulelor mici de gaz, care pot fi ușor absorbite în lichid. Apa este de cele mai multe ori carbonată pentru a asigura contaminarea minimă a sistemului de către sirop [24].

În trecut se folosea metoda de preînsiropare, în care erau dozate apă-carbonată și sirop de zahăr. Această metodă este folosită din ce în ce mai puțin, înlocuită fiind în practica modernă, cu umplerea cu preamestecare, în care siropul de zahăr, apa și CO<sub>2</sub>-ul sunt combinate în raportul corect exact înaintea transferului spre dozator, rezultând astfel o băutură completă.

Băuturile răcoritoare carbonatate într-un recipient închis se găsesc într-o stare de echilibru, unde gazul din partea superioară a flaconului asigură presiunea de echilibru necesară pentru menținerea restului de gaz în soluție. Presiunea de echilibru variază în funcție de cantitatea de CO<sub>2</sub> în soluție și de temperatura lichidului. Rolul fundamental al CO<sub>2</sub>-ului este de a obține un „contact intim” între CO<sub>2</sub> (g) și lichidul care este carbonatat [21,29].

Este foarte important ca întregul proces de producție să fie strict monitorizat și menținut sub control. Conducerea automată a proceselor corelată cu abordarea sistemică a problemelor trebuie să facă față gradului ridicat de complexitate al instalațiilor din industria băuturilor răcoritoare. Folosirea dispozitivelor online și de control feedback sunt cheia unei operații reușite de control al procesului de producție.

Toate ingredientele necesare sunt cântărite și legate la un computer care controlează dozările și trimite datele unui sistem central din fabrică. Nivelul de dezaerare al apei poate fi continuu supravegheat folosind o probă online care trebuie să fie analizată permanent și din punct de vedere calitativ. Apa tratată este monitorizată în vederea urmării turbidității ei, iar în cazul în care apare o problemă

are loc închiderea ei automată. Dioxidul de carbon și toate materiile prime trebuie să fie însoțite de certificat de conformitate, respectiv specificații tehnice emise de furnizor. Premixul, apa, acidul și zahărul când este cazul sunt alimentate de debitmetre cu feedback online de control al substanței uscate (exprimat în °Brix) în tancul de preparare și sunt verificate conform unei rețete de fabricație inclusă în sistemul de dozare la calculatorul din camera de comandă.

Întregirările trebuie continuu monitorizate și arhivate. În cazul apariției unei probleme la dispozitivele online are loc închiderea automată.

În fig. 1.4 este prezentat fluxul tehnologic cu utilajele aferente și echipamentele de automatizare pentru reglarea parametrilor constructivi ai procesului, care prin valoarea lor sunt o măsură cât mai directă pentru regimul de funcționare al instalației, a căror stabilizare imprimă instalației o funcționare sigură și uniformă.

Pregătirea pentru producție se face automat și constă în verificarea traseului de CO<sub>2</sub>, a legăturilor pentru alimentare cu apă și sirop; sunt setate procentul de amestec, presiunea CO<sub>2</sub> precum și modul de carbonatare. De la panoul de alimentare se asigură alimentarea mixerului (unde are loc diluția siropului cu apă) cu sirop și apă demineralizată.

Tancul de carbonatare se umple cu apă până la senzorul de nivel LS 515, în timp ce vanele interne sunt închise. Tancul de carbonatare și conductele de apă se golesc sub presiunea CO<sub>2</sub>-ului la deschiderea vanei V563 către umplere, respectiv la canal prin vana V564.

Diluția siropului cu apă demineralizată se face după ce acesta a fost în prealabil pasteurizat. Principiul de funcționare al pasteurizatorului în plăci Fischer folosit în industria băuturilor răcoritoare se bazează pe transferul de căldură de la abur la sirop prin intermediul apei. După ce produsul ajunge la temperatura de pasteurizare, este păstrat pentru 30 secunde prin circulare într-un tub cu lungime și debit prestabilite.

Pasteurizatorul în plăci este alcătuit din 3 zone (fig. 1.3), care asigură transferul optim de căldură. Produsul rece intră în zona regenerativă (2) și este preîncălzit de produsul deja pasteurizat. În zona (1) produsul este apoi încălzit la temperatura de pasteurizare dorită și lăsat în tubul de menținere timpul necesar.

Produsul pasteurizat este direcționat înapoi în zona regenerativă unde este răcit de produsul rece care intră. În final produsul este răcit în zona (3) la temperatura de îmbuteliere.

Sistemul este controlat de calculator și prezintă mod de operare automat pentru pasteurizare continuă și CIP (Controlul Intern al Procesului).

Fazele pasteurizării se desfășoară automat și sunt următoarele:

1. **pregătire apă fierbinte**: aburul condensat (110°C) încălzește apa (care circulă în circuit închis) până la 93-95°C.

2. **regenerare** (preîncălzire produs/răcire produs): siropul fierbinte 85°C care iese din tub preîncălzește siropul care intră (de la 10-20°C la 70-75°C); reduce consumul de abur și de apă de răcire.

3. **pasteurizare**: apa fierbinte (95°C) încălzește siropul preîncălzit de la 70-75°C la temperatura setată (85-95°C); siropul trece prin tubul de menținere iar apa este reîncălzită cu abur

4. **răcire**: siropul este răcit de la 24°C la 18-20°C cu apă de la turnul de răcire.

După pasteurizare produsul este deci răcit și trimis la mixer. Mediile circulă în pelicule subțiri (straturi) separate de plăci cu ondule.

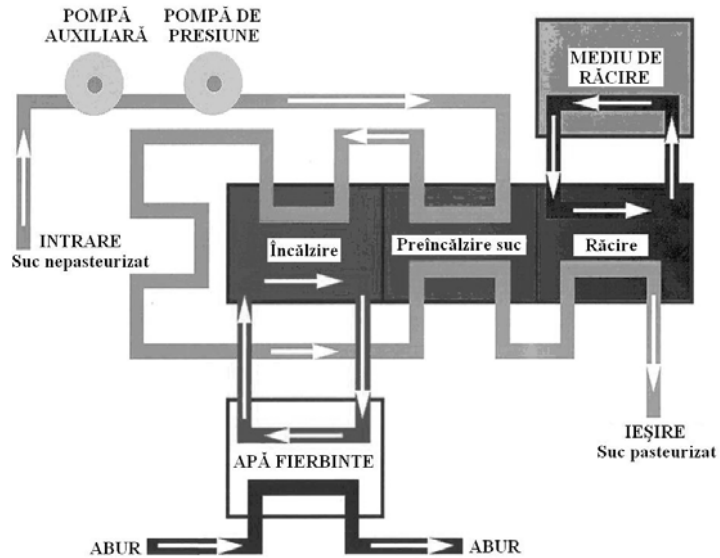


Fig. I.3. Diagrama bloc a pasteurizatorului

În fig. 1.4 este prezentată schema de automatizare a pasteurizatorului.

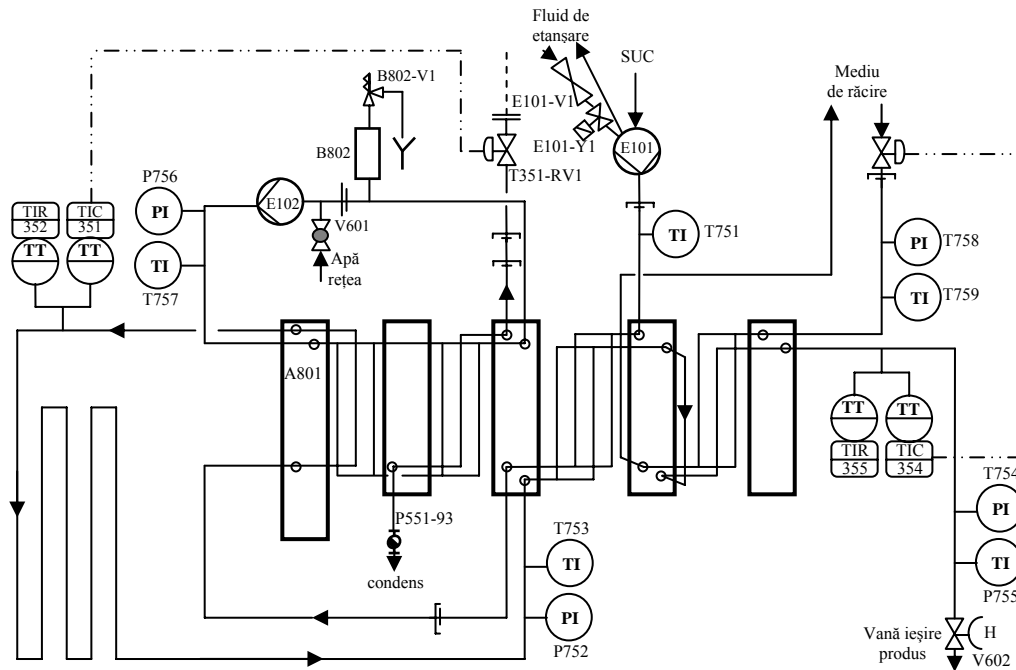


Fig. 1.4. Schema de automatizare a pasteurizatorului

Modul de funcționare pe faze, setările și explicațiile pasteurizatorului în plăci Fischer sunt redată în instrucțiunea din tabelul 1.4.

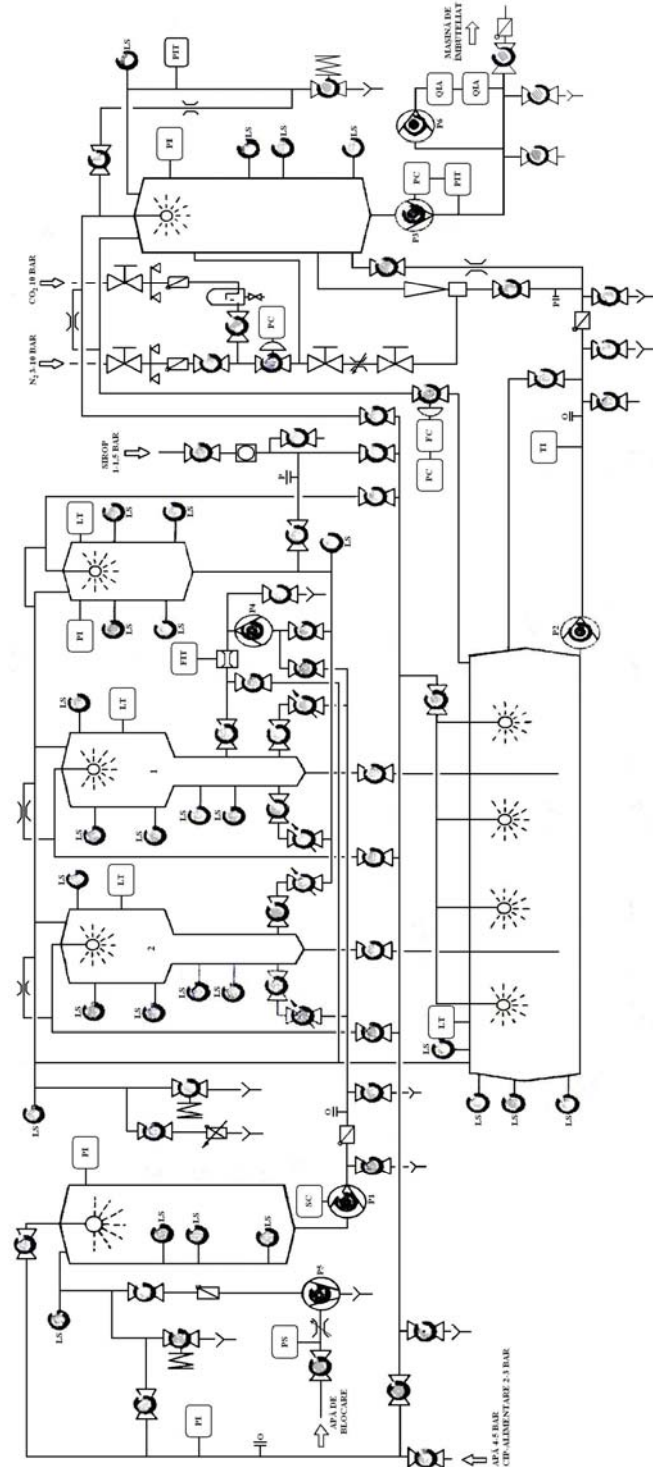


Fig. 1.5. Fluxul tehnologic de obținere a băuturilor carbogazoase

Tabelul 1.4. Instrucțiuni de funcționare a pasteurizatorului în plăci Fischer

Etapa	Setări						Explicații/ detalii
	Pompe		Valve		Controlere		
1. Stare inițială	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF	E101 pompă de produs. E102 pompă intrare apă fierbinte. V601, V602 – valve.
		E101		V601		T351TIC	
		E102		V602		T354TIR	
2. Sterilizare și pregătire	Se fixează valoarea SP2 la 90°C și se așteaptă până OP1 ajunge la 90°C.						Alimentarea pasteurizatorului cu apă caldă la cca 70°C se configurează la panel. La panoul de comandă la display-ul <b>T351TIC</b> sunt afișate valoarea măsurată OP1 și valoarea setată SP2. P551-91- vana de abur.
	Pompe		Valve		Controlere		
	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF	
		E101	V602	V601	T351TIC Set 90°C		
		E102	P551-91				
Se menține temperatura setată cca 5 min.							
3. Alimentare cu produs	Se închide V602 valva pentru apă fierbinte. Se deschide V601 valva pentru alimentare produs. Se urmărește variația de temperatură pe display T351TIC-OP1 și se ajustează prin debitul de ieșire produs pentru a se menține temperatura pe parcursul înlocuirii apei cu produs						
4. Funcționare	Se monitorizează valoarea temperaturii la display T351TIC-OP1 iar dacă apar staționări ale liniei de producție mai lungi de 20 min, se trece la înlocuirea produsului cu apă.						La oprirea liniei (la umplere) produsul pasteurizat este dirijat înapoi la tancul de preparare, iar prin recirculare – repasteurizare produsul își pierde gustul specific.
5. Înlocuirea produsului cu apă	Pompe		Valve		Controlere		Este important ca traseul după pasteurizare să rămână steril, lucru care se asigură prin pasteurizarea apei. După înlocuirea siropului cu apă se drenează apa la anal. Se coboară temperatura de pasteurizare la 20°C.
	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF	
		E101		V601		T351TIC	
		E102	V602		T354TIR Set 20°C		
				P551-91			
Se urmărește înlocuirea produsului cu apă pe tot traseul sau pe retur până la tancul de preparare.							
6. Pregătirea pt. CIP	Se face alimentarea pasteurizatorului cu soluții CIP.						
	Pompe		Valve		Controlere		
	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF	
	E101		V601 V602		T351TIC Set 90°C		
	E102			P551-91			
Se rulează programul CIP din tabloul de comandă al instalației CIP.							

Urmează operația de carbonatare, care se face la temperaturi scăzute pentru ca CO<sub>2</sub> să nu se dizolve în produs. La carbonatare presiunea trebuie să fie aproximativ egală cu presiunea de îmbuteliere; clapeta de CO<sub>2</sub> se reglează astfel încât lichidul să primească direct cantitatea cerută de gaz, pentru că tancul de carbonatare nu are alte pierderi.

Eficiența procesului de carbonatare poate fi detectată online prin luarea de probe pentru verificarea presiunii și temperaturii acesteia. Sistemul de control feedback va menține procesul în limitele dorite.

Imediat ce produsul din tancul de carbonatare coboară sub nivelul sondei LS-512 se inițiază automat programul de terminare a producției "end of production".

Lichidul este transportat pe baza presiunii de CO<sub>2</sub> din tancul de carbonatare și de pe traseu, către umplere.

Funcționarea dispozitivului de umplere este de asemenea controlată de calculator de cele mai multe ori utilizând un sistem de control „touch screen”. Aceasta permite supravegherea procesului prin valorile setate al substanței uscate cu abateri de ±0,5 °Brix și ale nivelului de carbonatare [24].

După terminarea fazelor de producție se face spălarea internă CIP a traseelor, tancurilor de preparare, a mixerului și pasteurizatorului. Sistemul de comandă aduce toate vanele în poziția corectă: ventilele de alimentare V500, V502, V523, V524 sunt deschise iar supapele de siguranță și robinetii de probe sunt închise, iar pompele sunt oprite.

Procesul de spălare-asigurare soluții este dirijat de programul selectat în panoul CIP. După clătirea instalațiilor se prelevează probe de apă de la robinetii de probe, care se verifică din punct de vedere chimic și microbiologic (urme de detergenți/ dezinfectanți); se fac teste de sanitație obligatorii înainte de începerea unui nou proces de producție.

În studiul calității băuturilor carbogazoase, se poate pleca de la componentele primare a le acestora: ambalajul și conținutul lui. Calitatea ambalajului, forma acestora cât și materia primă din care sunt constituite alături de ingredientele (materia primă) și raportul lor de dozare sunt premise esențiale în obținerea unui suc desăvârșit.

Pentru a atinge standardul senzorial de calitate și stabilitatea liderilor de piață la băuturile carbogazoase, trebuie îndeplinite anumite condiții. Chiar și abateri mici de la aceste principii de bază pot cauza abateri importante de calitate, gust, aspect, etc. Acest lucru este important mai ales la articolele de marcă, care sunt îmbuteliate în fabrici diferite și trebuie să îndeplinească același standard.

## **1.6. Tehnologia obținerii băuturilor răcoritoare necarbogazoase**

### **1.6.1. Considerații teoretice**

Băuturile necarbogazoase reprezintă un segment important al băuturilor răcoritoare și prezintă niste particularități la partea de dezvoltare și obținere. Băuturile răcoritoare plate sunt o importantă sursă de hidratare, au un pH scăzut și sunt alcătuite în principal din ingrediente derivate din fructe sau care încorporează arome din fructe [24].

Piața sucurilor de fructe a crescut continuu deoarece sucul este văzut ca o opțiune sănătoasă a băuturilor. Sucul de portocale domină piața băuturilor din fructe

iar mărul este pe locul doi. Ananasul și grapefruitul sunt vândute în cantități mai mici.

Principalele grupe de băuturi necarbonatate sunt siropurile, sucurile cu conținut variabil de fructe până la 100% și nectarurile [5,25].

Sucul de fructe este definit ca produsul fermentescibil, dar nefermentat, obținut din fructe sănătoase și coapte, proaspete sau refrigerate, din una sau mai multe specii amestecate, prezentând culoarea, aroma și gustul specifice fructelor utilizate.

Sucul de fructe concentrat este produsul obținut din suc de fructe de unul sau mai multe tipuri, prin îndepărtarea fizică a unei cantități din conținutul de apă. Cantitatea de apă îndepărtată este de cel puțin 50% în cazul în care produsul este destinat consumului direct. Sucul de fructe din concentrat este produsul obținut prin adăugarea la suc concentrat de apă extrasă din acesta în timpul concentrării și prin reconstituirea aromelor. Dacă este cazul se mai adaugă pulpa și miezul îndepărtat din suc, recuperate în timpul procesului [30].

Fabricarea sucurilor de fructe s-a dezvoltat pe două direcții:

1. **sucuri limpezi** (fără particule în suspensie), care datorită eliminării diferitelor particule prezintă un grad mare de transparență;

2. **sucuri cu pulpă** (cu particule în suspensie) la care trebuie asigurată stabilitatea acestor suspensii.

Toate tehnologiile de obținere, indiferent de fruct și de calitatea sa, cuprind operațiile de obținere a sucului printr-un procedeu mecanic sau prin difuzie și de limpezire a sucului brut prin diferite tehnici de eliminare a particulelor.

Sucurile de fructe se pot obține prin: presare, centrifugare și prin difuzie.

Problema principală ce apare la fabricarea sucurilor cu pulpă (nectarurilor) este evitarea sedimentării particulelor, de aceea trebuie acordată o atenție deosebită operației de omogenizare. Sucurile cu pulpă au tendința de a sedimenta în timp chiar la un grad de mărunțire de 0,4 mm, ceea ce înrăutățește aspectul comercial. Pentru a se evita aceste neajunsuri este necesar să se micșoreze dimensiunea particulelor până la 50 – 100 μ.

Pentru a se atinge un grad de mărunțire atât de înaintat se folosesc în special omogenizatoarele cu pistoane.

Procesul de omogenizare fină determină o saturare a produsului cu aer care, datorită oxigenului conținut, duce la oxidarea substanțelor organice din produs, micșorând conținutul de vitamine, respectiv valoarea nutritivă. Pentru eliminarea aerului din produs se folosesc procedee termice, dezaerare sub vid sau combinate. Cea mai utilizată este metoda combinată de dezaerare, prin care produsul este supus în același timp efectului termic și vacuumului.

Sucurile concentrate se obțin din sucuri de fructe supuse operației de concentrare.

Instalațiile moderne pot realiza concentrarea sucurilor de fructe până la maxim 7 ori concentrația inițială. În aceste condiții sucurile cu substanță uscată solubilă de aproximativ 10<sup>0</sup>Brix pot fi concentrate până la 70<sup>0</sup>Brix, concentrație la care activitatea microorganismelor este inhibată.

În prezent există tendința de a se renunța la concentrarea avansată a sucurilor care necesită un consum mare de energie și influențează negativ calitatea produselor, realizându-se concentrarea până la 40 – 45<sup>0</sup>Brix, aplicând ca procedeu de conservare suplimentar următoarele: conservare chimică, conservare și ambalare aseptică.

O operație principală la fabricarea sucurilor de fructe concentrate, o reprezintă recuperarea aromelor, deoarece aromele influențează mult calitățile



senzoriale ale produselor. Cantitatea de suc evaporată pentru recuperarea aromelor reprezintă 10-30% din cantitatea de suc proaspăt.

Pentru concentrarea sucurilor de fructe se folosesc sucuri bine limpezite și filtrate.

În cazul sucului de mere prin evaporarea a 10, 20 sau 30% din suc se pot reține în concentratul de aromă 60, 85 sau 90% din substanțele de aromă ale sucului.

În practică gradul de evaporare este de 10% suficient pentru a asigura obținerea unui concentrat de arome, care prin diluare să dea o aromă specifică de mere.

Recuperarea aromelor din sucurile de fructe se bazează pe solubilitatea acestora în apă și pe volatilitatea lor.

Aceasta se poate realiza în două variante:

1. în primele stadii ale concentrării, când are loc evaporarea parțială a sucului, eliminându-se o cantitate de vapori (10-15%) ce antrenează aromele;

2. în a doua variantă recuperarea aromelor se face pe tot timpul concentrării.

Instalațiile de recuperare a aromelor deși sunt diferite din punct de vedere constructiv, funcționează pe același principiu, respectiv evaporarea unei porțiuni de suc urmată de condensări și evaporări succesive ale vaporilor conținând substanțe de aromă, până la obținerea unui concentrat de aromă.

Sucurile concentrate se depozitează în recipiente condiționate în prealabil (din oțel-inox sau sticlă), în spații ferite de acțiunea razelor solare și îngheț, la temperaturi de 10-20°C [31].

Băuturile necarbonatate au un pH scăzut și se bazează în principal pe ingrediente derivate din fructe sau care încorporează arome din fructe.

### **1.6.2. Caracterizarea materiilor prime utilizate la obținerea băuturilor necarbonatate**

Controlul calității materiilor prime este esențial. Producerea sucurilor de fructe este dependentă de calitatea concentratelor de fructe și a celorlalte ingrediente.

*Apa* reprezintă 75-99% din volumul total a băuturilor, este primul și cel mai important ingredient care potolește setea și constituie mediul ideal pentru a purta aromele, nutrienții și particulele dorite sau nedorite. Calitatea inițială a apei poate afecta percepția senzorială a băuturii prin identificarea de metale și chimicale de către consumator precum și termenul de valabilitate deoarece conservanții nu vor acționa eficient dacă apa folosită în rețetă conține drojdii sau bacterii care tolerează mediu acid [32].

*Sucurile concentrate* clare sau piureurile sunt adăugate acestor sucuri de fructe care pot fi sau proaspăt presate sau sucuri obținute din concentrate. Concentrația majorității sucurilor de fructe este măsurată prin convenție în grade Brix, cu toate acestea interpretarea acestei măsurători se referă la soluțiile pure de zaharoză în apă (exemplu 10°Brix reprezintă 10% volum zaharoză în apă). Brixul citit și aciditatea unui suc proaspăt presat variază într-o limită largă depinzând de sezon, soi și locație. Majoritatea țărilor adoptă o valoare standard pentru sucuri, pentru a facilita fabricarea unui produs comparabil. Acest standard este de 11,2 °Brix pentru sucul de portocale, iar sucul de portocale concentrat (FCOJ) este comercializat la concentrații de 65-66 °Brix [21].

Alte componente din fructe ce pot fi folosite la obținerea băuturilor necarbonatate includ pectinele și substanțele aromatizante care se obțin în timpul concentrării sucului de fruct. Aceste componente nu intră în conținutul de fruct al sucului și sunt de regulă clasificate ca tipuri de aditivi permisi [24].

#### *Îndulcitorii*

După apă, îndulcitorii sunt cele mai comune ingrediente. Îndulcitorii ca zahărul, glucoza, fructoza asigură pe lângă gradul de dulce și alte avantaje. Aceștia furnizează energie, asigură o anumită viscozitate și consistență, inhibând dezvoltarea unor microorganisme. La o anumită concentrație totuși pot contribui semnificativ la prețul de cost.

Îndulcitorii de intensitate ridicată cum sunt aspartamul, acesulfamul de potasiu, sucraloza, zaharina au avantajul că intensifică aromele de fructe și cresc percepția de dulce.

Cu toate acestea îndulcitorii de intensitate ridicată prezintă modificări în timpul depozitării. Mulți producători de băuturi răcoritoare experimentează amestecuri de carbohidrați ca îndulcitori și/sau îndulcitori de intensitate ridicată pentru a reduce costurile și datorită faptului că atunci când sunt folosiți în combinație își influențează reciproc profilul de îndulcire [32].

Zahărul este cel mai preferat îndulcitor; este disponibil sub formă solidă de cristale sau de sirop de 65 °Brix, care este cel mai utilizat în producție. Zahărul invertit conține un amestec de zaharoză, fructoză și dextroză, fiind obținut prin hidroliza enzimatică sau acidă a zaharozei în componentele sale fructoză și dextroză (glucoză). Principalul avantaj al folosirii acestui sirop este posibilitatea de reducere a fenomenului de cristalizare și a creșterii osmozabilității care poate fi folositoare în reducerea riscului alterării microbiene. Este folosit de asemenea siropul de glucoză obținut de obicei din amidon și totodată siropul de fructoză obținut din inulină [24].

*Acidifiantii* imprimă produselor gustul acru și îmbunătățesc perceperea aromei. La băuturile obținute din suc de fruct o importanță deosebită o are echilibrul dulce-acru. Cu toate că concentratele din suc de fruct imprimă aroma, gustul dulce și culoarea băuturii, echilibrul dulce-acru este dependent de cantitatea de zahăr și de acid, care la rândul lor depind de maturitatea fructului.

Pentru a obține o aromă autentică, acizii adăugați băuturii sunt de regulă cei conținuți în mod natural în fruct. Astfel acidul malic este recomandat pentru potențarea aromelor de măr, cireasă, banană, pepene și piersică, în timp ce acidul citric este cea mai bună alegere pentru aromele de căpșună și citrice, iar acidul tartaric la potențarea aromei de strugure.

*Aromele* sunt constituenți foarte importanți ai sucurilor naturale. Băuturile care conțin sucuri naturale de fructe pure sau concentrate sunt suplimentate cu arome sau extracte naturale.

Aromele folosite fac parte din următoarele categorii:

- arome naturale FTNF (From the named fruit);
- arome naturale WONF (With other natural flavours);
- arome identice naturale;

Aromele trebuie să fie foarte concentrate pentru a evita prezența de solvenți în exces în compound. Aroma trebuie să fie stabilă la pH scăzut și să se disperseze bine în compound sau concentratul de fruct [33].

Aromele artificiale nu sunt folosite la sucurile necarbonatate datorită calității, a stabilității superioare a aromelor naturale și a preferinței consumatorilor pentru „natural”. Multe arome naturale sunt constituite din extracte uleioase din fruct, ca și uleiuri de citrice [32].

#### *Coloranții*

Majoritatea băuturilor necarbonatate folosesc compoundinguri în care este inclusă și aroma dar și culoarea pentru simplificarea procesării.

Extractele naturale sunt preferate pentru culoare, datorită cerințelor pentru alimente naturale. Cu toate acestea se folosesc și câteva culori sintetice datorită solubilității lor ușoare și a stabilității chiar după expunere la UV și oxigenare. Carotenoizii ( $\beta$ -carotenul, luteina, licopenul) sunt de exemplu o clasă de pigmenți naturali care sunt răspunzători de culorile galben/portocaliu/roșu a multor fructe și flori.

*Luteina* a atras interesul producătorilor de băuturi, aceasta fiind depozitată în macula ochiului și în pielea corpului uman. Ea acționează ca și antioxidant, ca filtru de lumină albastru deschis și poate reduce distrugerea ochilor sau a pielii. Pentru a fii funcționali carotenoizi, care în stare pură sunt predispuși la oxidare, trebuie protejați împotriva degradării [32].

#### *Ingredientele funcționale*

O băutură funcțională poate fii definită ca una care oferă consumatorului beneficii suplimentare funcției principale de hidratare, de menținere a nivelului de fluide la nivel acceptabil. Beneficiile sunt aportul de vitamine, săruri minerale sau extracte vegetale cu rol antioxidant legate de aspecte ale menținerii sănătății în ciuda presiunilor stilului modern de viață.

Apa cu adaos de ingrediente funcționale este una din cele mai cunoscute categorii de produse din sectorul băuturilor funcționale. Aceste produse, cunoscute pentru efectele lor de combatere a stresului, de întărire a sistemului imunitar, de relaxare după o zi de muncă, de calmare a minții pentru un somn bun de noapte conțin un cocktail de extracte de plante, vitamine și minerale, ca ginseng (*Panax ginseng*), echinacea (*Echinacea purpurea*), romaniță (*Chamomella recutita*), floarea pasiunii (*Passiflora incarnata*) și valeriană (*Valeriana officinalis*) [24].

#### *Vitaminele și mineralele*

Vitaminele au stabilitate diferită. Întrucât produsul finit lichid poate fi supus tratamentelor termice, acesta afectează vitaminele sensibile la încălzire. Studiile de determinare a termenului de valabilitate sunt necesare pentru a constata ce proporție de vitamine trebuie adăugate pentru a avea cantitatea declarată pe etichetă la sfârșitul termenului de garanție. Vitaminele C, A și B încep să se degradeze instantaneu, la contactul cu zahărul și oxigenul și în momentul expunerii la diferite valori de pH. Nivelul de dozare al vitaminelor trebuie atent monitorizat. La adaosul de vitamine B trebuie subliniat că acestea pot afecta dramatic aroma produsului în timp. Cantități mari de vitamine solubile în apă sunt sigure dar, de exemplu doze de aproximativ 50 mg/zi de vitamina B<sub>6</sub> pot fi dăunătoare. Vitaminele liposolubile sunt mult mai toxice în exces, iar consumul ridicat trebuie evitat.

Fortificarea cu minerale poate provoca probleme de solubilitate. Unele săruri de calciu sunt insolubile și în unele cazuri, calciul poate afecta solubilitatea proteinelor.

Trebuie acordată o importantă atenție bioavabilității mineralelor. Bioavabilitatea unui nutrient indică cât de bine este acesta absorbit și utilizat de corp. Sărurile de calciu organice ca citratul, lactatul, lactat-gluconatul și gluconatul de calciu sunt absorbite mai ușor și au o solubilitate mai bună decât sursele anorganice de calciu. Cu toate că sursele anorganice conțin cantități de calciu mai ridicate decât sărurile organice, carbonatul de calciu conține 40% calciu comparativ cu lactatul de calciu care conține 13% și citratul tricalcic în care calciul este în proporție de 21%. Pe de altă parte lactatul manifestă solubilitate crescută, este bine absorbit de corp, are un conținut ridicat de minerale, nu influențează aroma băuturii, având un profil neutru, se dizolvă clar, fără impact asupra culorii, ceea ce-

face potrivit pentru utilizare în băuturi limpezi. Toate sărurile de calciu influențează aroma într-o anumită măsură, deși s-a menționat mai devreme că lactatul are un profil al aromei neutru.

Câteva soluții posibile pentru corectarea aromelor nepotrivite includ: (înlocuirea acidului citric cu cel lactic), adaosul de arome naturale și/sau creșterea pH-ului.

În băuturile isotonice și pentru sportivi sărurile sunt ingrediente importante deoarece ajută la înlocuirea electroliților (sodiu și potasiu) pe care corpul le elimină prin transpirație. Acestea sunt adăugați sub formă de clorură de sodiu, citrat de sodiu sau potasiu sau fosfat de sodiu sau potasiu. Adaosul de săruri reține apa în țesuturi și potențează aroma fructelor, de exemplu pentru a obține aceeași intensitate de aromă, în băuturile izotonice se poate folosi un nivel mai scăzut de aromă decât ar fi necesar de exemplu într-o apă aromatizată [32].

#### *Antioxidanți*

Antioxidanții sunt substanțe care întârzie degradarea oxidativă a produselor alimentare. Antioxidanții acționează pe două căi [25]:

- fixează oxigenul prin îndepărtarea acestuia din mediul înconjurător,
- prin capturarea radicalilor liberi inhibând astfel autooxidarea lipidelor.

Acidul ascorbic este cel mai utilizat antioxidant în industria sucurilor de fructe, reacționând cu oxigenul prezent și formează acid dehidroascorbic. Adaosul unei cantități suplimentare de dioxid de carbon sau azot la băuturile îmbuteliate sau ambalate reduce oxigenul din spațiul de deasupra al flacoanelor, prevenind astfel oxidarea produsului [34].

### **1.6.3. Procesarea și ambalarea băuturilor răcoritoare necarbonatate**

La fabricarea băuturilor necarbonatate apar probleme specifice în cazul în care produsele nu sunt ambalate aseptice. Acestea se referă la contaminarea microbiană. Produsele care nu au dioxid de carbon în spațiul de deasupra sunt vulnerabile la contaminarea microbiană (mușegaiuri și câteva tipuri de bacterii). Pentru a evita aceste probleme, producătorii trebuie să folosească fie linii de ambalare aseptice, care sunt scumpe, fie tratamente termice corespunzătoare (pasteurizare la temperaturi ridicate timp de câteva secunde), apă demineralizată obligatoriu dezaerată și igienă strictă în toate fazele procesului de producție.

Etapele de fabricare și ambalare pentru produsele aseptice și nonaseptice sunt prezentate comparativ în fig. 1.6 și 1.7.

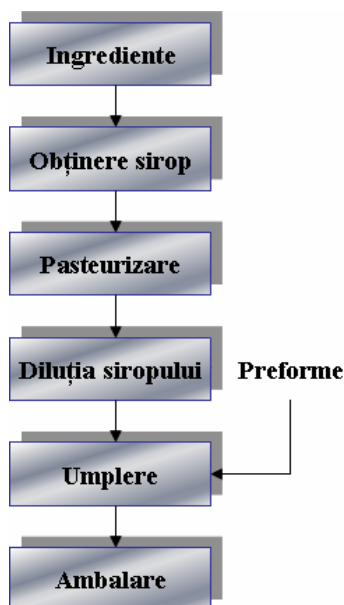


Fig. 1.6. Ambalare nonaseptică

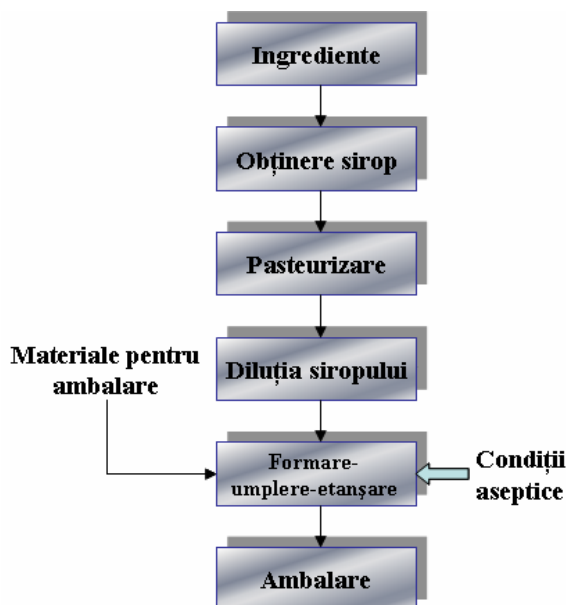


Fig. 1.7. Ambalare aseptică

Cea mai des întâlnită problemă la băuturile necarbonatate este prezența oxigenului atmosferic în spațiul de deasupra și faptul că nu există dioxid de carbon să-l înlocuiască. Aceasta conduce la prezența unor cantități nedorite de oxigen în produs, ceea ce deteriorează aroma și culoarea acestuia în scurt timp. Soluția care poate fi aplicată este utilizarea antioxidanților, a aromelor și coloranților care sunt stabili la oxidare [24].

În figurile 1.8 și 1.9 este prezentat fluxul tehnologic pentru liniile de fabricație a sucurilor necarbo-gazoase utilizând ambalarea la cald, respectiv la rece. Ambalarea sucurilor de fructe la rece permite retenția aromelor în suc indiferent dacă acesta este preparat din fruct sau concentrat de fruct, cu adaos de pulpă sau aromă. Ambalajele folosite în acest caz sunt cartoane Tetra Pak și butelii din plastic.

Ambalarea la cald este considerată o metodă eficientă pentru prelungirea termenului de valabilitate a sucurilor, înainte cu mult de introducerea tehnologiei aseptice. Obiectivul principal al îmbutelierii la cald și a procesării aseptice îl constituie minimizarea încărcăturii microbiene prezente în materiile prime și prevenirea reinfestării produsului finit. Cu toate că microorganismele care alterează sucurile de fructe sunt drojdiile și mucegaiurile, câțiva spori aerobi sunt capabili să se înmulțească în produse cu pH scăzut, cum este de exemplu *Lactobacillus plantarum*. Din punct de vedere al igienei, îmbutelierea la cald este cea mai potrivită pentru sucurile acide și băuturile necarbonatate.

Îmbutelierea la cald este o operație mai simplă decât ambalarea aseptică. Produsul este pasteurizat la 92-95°C, îmbuteliat la 82°C, menținut la temperaturi ridicate, astfel încât toate părțile ambalajului sunt pasteurizate adecvat și apoi răcit. Recipientele de sticlă, hârtie laminată sunt răcite în interiorul tunelului prevăzut cu apă rece, care stropește recipientele [24].

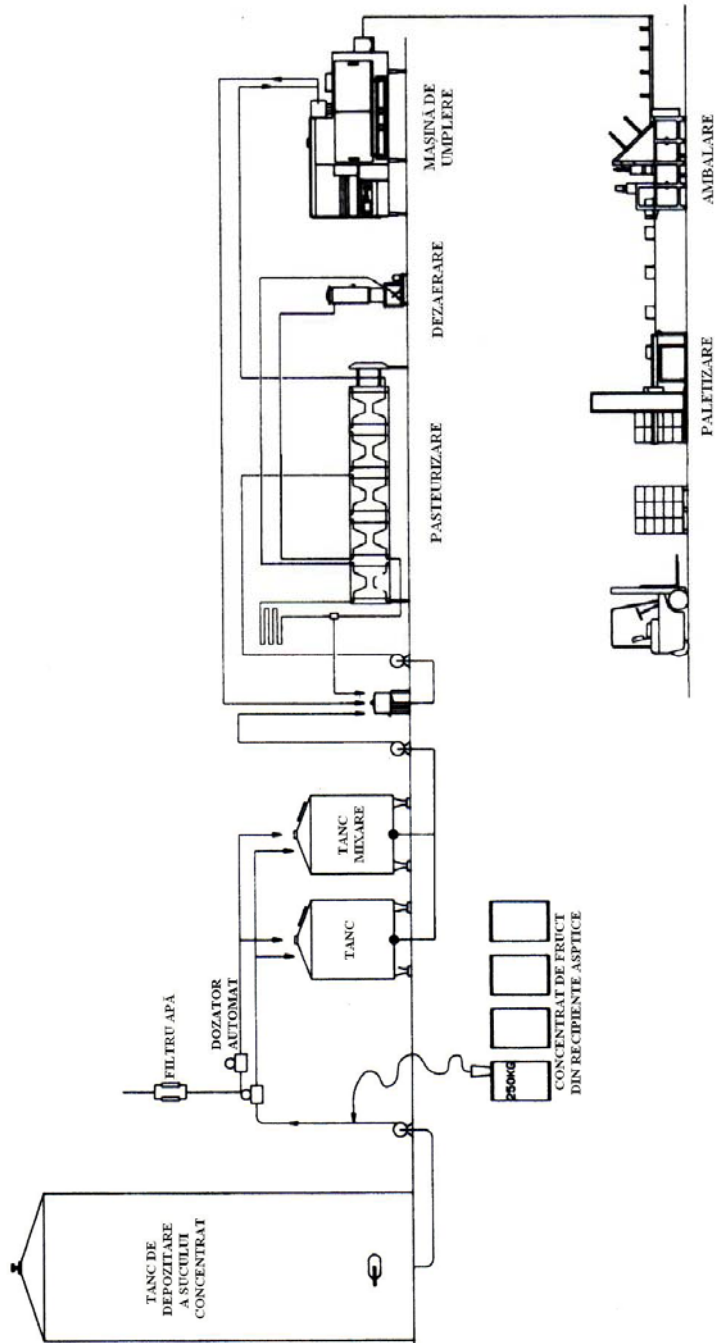


Fig. 1.8. Flux tehnologic pentru ambalarea sucurilor la rece

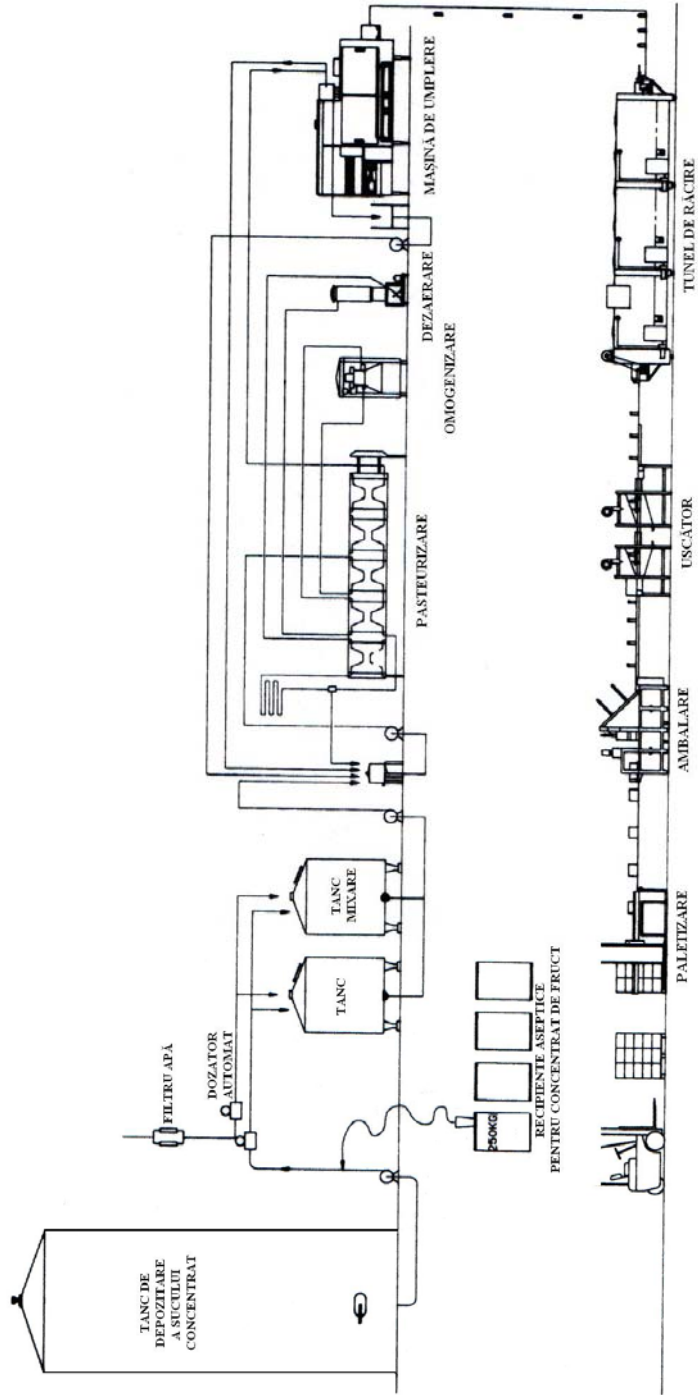


Fig. 1.9. Fluxul tehnologic pentru ambalarea la cald a sucurilor de fructe

Dezaerarea sucului și a concentratelor din suc de fructe este condusă la temperaturi de 20-50°C, în funcție de produs (exemplu: citricele la temperaturi scăzute și tomatele la temperaturi ridicate). Dezaerarea este dorită pentru menținerea cantității de vitamina C și reducerea schimbărilor de culoare care apar în timpul depozitării. Cu toate acestea, după aproximativ 2-3 săptămâni de depozitate cantitatea de vitamina C devine mai dependentă de temperatura de depozitare și de degradarea enzimatică. În acest scop sunt folosite câteva metode de dezaerare. Un dezaerator normal va opera cu vacuum la temperaturi mai scăzute decât temperatura de fierbere, aceasta reducând posibilitatea extracției vaporilor/aromelor.

Pentru dezaerarea sucurilor „mai grele” (cu vâscozitate mai ridicată) și/sau care conțin arome volatile sunt necesare temperaturi și presiuni apropiate sau peste punctul de fierbere. Sistemele de răcire (condensatoarele de vapori) pot fi în acest caz instalate deasupra dezaeratoarelor sau extern pe linia de vid.

Dezaerarea este mai puțin importantă în timpul îmbutelierii la cald deoarece nivelul de saturare a aerului/oxigenului este foarte scăzut la temperaturi ridicate.

Nivelul de oxigen ar trebui să fie sub 2-3 ppm în apa folosită în producție. Dezaeratoarele folosesc sau tratamentul tradițional cu vid, cu recircularea apei (nivel de oxigen de 0,3-0,5 ppm), sau vidare împreună cu epurare [24].

Termenul de valabilitate al sucurilor de fructe și concentratelor este limitat de alterarea microbiană, reacțiile enzimatică și chimice care afectează calitatea lor nutrițională, culoarea și aroma. Procesarea aseptică este superioară calitativ față de îmbutelierea ferbinte, cu toate acestea pot apărea diferențe de calitate în timpul depozitării la temperatura camerei. Oxigenul dizolvat în produs, în spațiul de deasupra sau care difuzează prin pereții recipientului, accelerează distrugerea acidului ascorbic și îmbrunarea nonenzimatică, reducând astfel durata de viață, cu toate că aceste procese vor continua și în absența sa. Cel mai important factor în determinarea duratei de viață a sucurilor ambalate aseptice și a concentratelor este temperatura de depozitare. Temperaturile mici de depozitare, reducerea oxigenului din produs și ambalaj prin dezaerare, minimizarea spațiului liber din recipient și folosirea materialelor impermeabile pentru oxigen sunt necesare pentru a reduce rata schimbărilor post operare și a menține aroma și culoarea dorită a băuturilor ambalate [35].

Ambalarea aseptică este metoda prin care produsele pot fi ambalate și păstrate fără adaos de conservanți. Aceste produse dacă nu sunt deschise nu vor avea încărcătură microbiologică și pot avea același termen de valabilitate ca și cele conservate.

Această metodă a fost folosită de câțiva ani la ambalarea laptelui și a sucurilor de fructe și mai recent la fabricarea siropurilor și a băuturilor plate care conțin o concentrație ridicată de suc de fructe neconservat.

Siropul este pasteurizat 15-60 secunde la 85-95°C și răcit la temperatura camerei. Apoi este trecut printr-un filer sterilizat și ambalat în recipiente sterilizate în prealabil. Acestea pot fi sticle, containere, cartoane laminate sau cutii prevăzute cu pungi de plastic sau aluminiu. Când se folosește această tehnică de ambalare trebuie luate măsuri suplimentare de igienă pentru a exclude orice alterare cauzată de microorganisme. Filerul este deseori închis într-un mediu de aer steril, iar la terminarea producției se practică sterilizarea pe linie cu apă oxigenată, iar procesul de îmbuteliere este continuu.

Procesul este ideal pentru ambalarea produselor plate care conțin ingrediente care pot fi degradate prin expunerea la temperaturi ridicate, care se



utilizează la pasteurizarea produsului în recipientul în care este ambalat. Acestea pot fi necarbonatate sau ușor carbonatate sau fără adaos de conservanți [25].

## 1.7. Microbiologia sucurilor și a băuturilor răcoritoare

Microbiologia produselor alimentare, știință cu caracter aplicativ, are drept obiect de studiu cunoașterea naturii și activității metabolice a microorganismelor, care pot contamina materiile prime, semifabricatele, produsele finite, în scopul prevenirii alterării alimentelor sau a îmbolnăvirii populației prin consum de alimente contaminate cu microorganisme patogene sau toxicogene [36].

De pe suprafața fructelor în procesul tehnologic de extracție, microorganismele trec în suc. Sucurile de fructe și băuturile răcoritoare au pH redus și conțin cantități apreciabile de glucide, încât devin medii selective favorabile pentru creșterea drojdiilor.

Stabilitatea biologică a sucurilor este influențată de:

- Intensitatea contaminării inițiale a sucurilor care se reflectă în cantitatea și natura microorganismelor prezente în suc după ambalare.
- Compoziția chimică a sucului, respectiv de conținutul de glucide, combinații asimilabile de azot, substanțe minerale, vitamine, valoare pH, rH.
- Diferiți factori de producție pot cauza distugerea sau îndepărtarea microorganismelor, ca de exemplu: pasteurizarea, sterilizarea, blanșarea, turnarea la cald, filtrarea sterilizantă, adăugarea de conservanți.
- Temperatura de păstrare; în domeniul temperaturilor de refrigerare se reduce viteza de creștere și înmulțire a microorganismelor, prelungindu-se perioada de păstrare.
- Rezistența microorganismelor prezente în suc la aciditatea naturală, sensibilitatea la alți factori restrictivi [37].

### 1.7.1. Alterările microbiene ale sucurilor de fructe

Sunt produse alterări în proporție de 90% de către drojdiile care se dezvoltă până la valori de pH= 2,5 cu o creștere încetinită de la valori de pH<3 [36].

Sub acțiunea drojdiilor se pot produce următoarele modificări:

- creșterea de celule conduce la apariția turbureii, a sedimentului, formarea de flocoane sau voal.

- fermentația alcoolică a glucidelor cu degajarea de CO<sub>2</sub>, cu mărirea presiunii în recipient, cu bombaj sau spargerea recipientului, formarea de spumă, scurgeri prin neetanșeități.

- modificarea calităților senzoriale prin înrăutățirea gustului prin formare de acizi volatili, diacetil, esteri și destabilizare datorată reacțiilor enzimatiche.

În sucurile concentrate de portocale se întâlnesc frecvent specii ale genului *Torulopsis*.

Unele specii ca *T. versatilis*, *T. haemulonii*, *T. glabrata* pot crește și în siropuri de glucoză de concentrație 60% ca și în sucuri concentrate din fructe [37].

Datorită rezistenței mici a acestora la temperaturi înalte – expunerea la temperatura de 74°C timp de câteva minute este suficientă pentru distrugerea lor - drojdiile sunt implicate rar în alterarea sucurilor procesate, doar dacă ambalajele nu sunt sterilizate corespunzător [25].

**Mucegaiuri.** Mucegăirea este posibilă dacă există gol de aer și este produsă de specii ale genurilor *Phyalophora*, *Byssochlamis*, *Penicillium*, *Aspergillus*.

Mucegaiuri ale genului *Penicillium* descompun acidul citric și acidul ascorbic și formează alți acizi ca de exemplu acid oxalic, acid gluconic, cu modificare de gust și imprimarea unui miros specific de mucegai.

Mucegaiurile pot forma o peliculă la suprafața sucurilor și pot elibera substanțe colorate sau să degradeze pigmenții naturali ai sucului.

În suc de mere *Aspergillus flavus* s-a produs la temperatura camerei în timp de 7 zile o cantitate de aflatoxine B<sub>1</sub> până la 1,2 mg·cm<sup>-3</sup> iar în mustul de struguri roșii în condiții similare până la 16,7 mg·cm<sup>-3</sup>.

Mucegaiuri din genul *Phialophora* produc alterarea sucurilor pasteurizate la sticle; sporii sunt distruși la 71°C după 21 minute. *Monascus purpurens* produce alterarea sucurilor de struguri și au o rezistență la temperatură apropiată cu cea a sporilor de *Phialophora*.

**Bacterii.** Ocazional se întâlnesc și alterări datorate bacteriilor lactice din genurile *Lactobacillus* și *Leuconostoc*. Bacteria asociată fructelor și sucurilor de fructe este *Lactobacillus* spp. Aceasta determină transformarea zaharurilor solubile din compoziția acestora (zaharoză, glucoză, fructoză) în acid lactic, acetic și CO<sub>2</sub>. Unele tipuri de lactobacili se dezvoltă bine și la pH scăzut, deci vor fi capabile să metabolizeze și acizii organici caracteristici fructelor. Bacteriile lactice ale genului *Lactobacillus* (*L. brevis* și *L. Plantarum*) transformă acidul malic în acid lactic și CO<sub>2</sub> dând tulburare, modificări de gust și bombaj [38].

Glucidele cel mai bine fermentate sunt lactoza, maltoza, zaharoza (mai ales în faza de dezvoltare) apoi hexozele (glucoza, fructoza, galactoza). Pentru dezvoltare necesită substanțe minerale și toate vitaminele din grupul B. Se dezvoltă bine și în mediu cu pH= 5,5÷5,8, dar și la pH<5. Se pot dezvolta în limite largi de temperatură (5...53°C), dar temperatura optimă este cuprinsă între 30 și 45°C [39].

În sucuri citrice bacteriile încep să fie inhibate la pH 4 și de prezența D-limonen cu efect bacteriostatic.

În sucuri din citrice bacterii din genul *Leuconostoc* formează acetoină, diacetil și acid lactic dând un gust neplăcut. În prezență de zaharoză formează substanțe de natură poliglucidică, dextranul care imprimă o consistență filantă produselor alterate. În suc de portocale cu pH 3,1 bacterii ale genului *Escherichia* și-au păstrat viabilitatea timp de 35 zile [37].

#### **Alterarea microbiană a siropurilor de fructe**

Siropurile de fructe au o concentrație ridicată în zahăr de 25-65%. Siropul de portocale este rezistent la alterări la pH 3,5 dacă conține peste 72% substanță uscată iar siropul de lămâie cu pH 2,5 este conservabil la 60% substanță uscată.

Agenții ocazionali de alterare a siropurilor de fructe pot fi drojdii osmotolerante: *Zygosacharomyces rouxii*, *Schizosacharomyces*, *Debaryomyces*, *Hansenula anomala*. Alterarea este incipientă la suprafață unde în timp, se poate forma prin absorbție, un strat cu un conținut mai mare de apă. Prin procese de respirație aerobă rezultă cantități noi de apă, care produc diluarea siropului la valori care permit și dezvoltarea altor microorganisme.

#### **Alterarea microbiană a băuturilor răcoritoare**

Sucurile de fructe se folosesc și la obținerea băuturilor răcoritoare (nealcoolice), care se conservă ca urmare a unui pH scăzut și a concentrației de CO<sub>2</sub>. Alterările sunt datorate drojdiilor și bacteriilor care pot proveni din zahăr sau din microbiota sucurilor.

**Pentru obținerea unor băuturi de calitate este necesară respectarea procesului tehnologic și asigurarea condițiilor de igienă cu efectuarea unui control microbiologic sistematic.**

În tabelul 1.5 sunt prezentate normativele de efectuare a controlului microbiologic la fabricarea băuturilor răcoritoare carbonatate.

Tabelul 1.5. Controlul microbiologic la fabricarea băuturilor răcoritoare carbonatate

Obiectul analizei	Indicatori	Periodicitatea controlului
1. Materii prime		
Apa	Bacterii, drojdii, mucegaiuri pe mediu cu fructe-agar la 30°C -Titru pentru bacterii coliforme Bacterii număr total pe BCA la 37°C	de 2-4 ori pe lună în funcție de posibilități
Zahăr	Bacterii producătoare de mucus (Leuconostoc)	de 2-4 ori pe lună
Sucuri, extracte, concentrate, coloranți	Bacterii, drojdii, mucegaiuri pe mediu cu fructe-agar la 30°C	la achiziționare sau după necesitate
2. Semifabricate		
Sirop alb	Bacterii, drojdii, mucegaiuri pe mediu cu fructe-agar la 30°C Bacterii producătoare de mucus (Leuconostoc)	de 2-4 ori pe lună
Cupaje	Bacterii, drojdii, mucegaiuri pe mediu cu fructe-agar la 30°C -Titru pentru bacterii coliforme Bacterii producătoare de mucus (Leuconostoc)	de 1-2 ori pe săptămână
3. Instalații și ambalaje		
Instalații tehnologice. Sticle	Bacterii număr total pe BCA la 37°C Bacterii, drojdii, mucegaiuri pe mediu cu fructe-agar la 30°C -Titru pentru bacterii coliforme Bacterii producătoare de mucus (Leuconostoc)	de 2-3 ori pe săptămână
4. Produse finite	Bacterii număr total pe BCA la 37°C Bacterii, drojdii, mucegaiuri pe mediu cu fructe-agar la 30°C -Titru pentru bacterii coliforme Bacterii producătoare de mucus (Leuconostoc)	zilnic
5. Analize igienico-sanitare Mâini / mănuși muncitori Aer în secția de producție	Titru coli Bacterii număr total pe BCA la 37°C Bacterii, drojdii, mucegaiuri pe mediu cu fructe-agar la 30°C	de 3-6 ori pe lună de 1-2 ori pe lună sau după necesități

Băuturile răcoritoare pot fi un mediu nutritiv pentru microorganisme deoarece conțin 0,5-15% zahăr, acizi organici, cantități infime de azot organic ( $5 \cdot 10^{-4}$  %), săruri minerale, pH acid (2,5-4). Dependența stabilității acestora față de conținutul de dioxid de carbon și pH este schematizat prezentată în fig. 1.10.

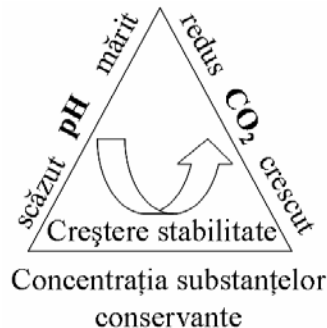


Fig. 1.10. Dependența stabilității de factorii intrinseci

Căile de contaminare a sucurilor sunt multiple:

- din materiile prime (concentrate naturale, arome, zahăr), care vin deja cu o încărcătură microbiană mare, căreia dacă i se oferă condiții de creștere și de înmulțire poate duce la deteriorarea materiei prime chiar înainte de folosire.
- aerul este principala cauză de răspândire a microbilor.
- apa, la fel ca și aerul, reprezintă o cale de răspândire a germenilor.
- spațiile de depozitare, dacă condițiile de depozitare nu corespund, produsul finit se poate deteriora. Temperatura ar trebui să fie de 3-4°C, deoarece temperatura optimă de dezvoltare este de 20-40°C. La temperatura de 10°C viteza de înmulțire a drojdiilor crește de 2-3 ori.
- utilajele nespălate pot fi focare de infecții;
- sticlele ținute mult pe conveioare sau în silozuri;
- personalul care deservește linia poate fi purtător de bacterii.

Existența substanțelor acide în sucuri scade pH-ul acestora până la valoarea de 4,5, pH favorabil numai drojdiilor, mucegaiurilor și bacteriilor acetice și lactice. Astfel se face o selecție față de celelalte bacterii (existente în apă). Acestea prin consumul de zahăr și degajarea de dioxid de carbon și a altor substanțe din timpul fermentației degradează organoleptic produsul.

Microorganismele agenți de alterare a acestor băuturi pot fi arbitrar împărțite astfel:

a) **Microorganisme care produc modificarea însușirilor senzoriale**, în care intră:

- **Drojdiile puternic fermentative:** *Saccharomyces*, *Torulopsis*. În băuturi răcoritoare carbonatate se întâlnesc speciile: *Torulopsis glabrata* și *Torulopsis stellata*.
- **Drojdiile peliculare:** *Hansenula*, *Pichia*, în cazul în care capsulele nu asigură etanșeitatea.
- **Drojdiile slab fermentative:** *Brettanomyces*, *Candida*.

Specii ale genului *Brettanomyces* sunt frecvent asociate cu alterarea băuturilor răcoritoare. Drojdiile din genul *Candida* sunt slab fermentative sau pot produce voal la suprafața lichidului și dau modificare de culoare și gust (acetamidă).

În cazul alterării cu drojdiile, în afară de pierderea gustului dulce, atunci când fermentația este dată de drojdiile osmotolerante, se simte un gust acru, ca rezultat al formării acidului acetic și un gust străin, datorat formării de diacetil care, în combinație cu gustul acru, dă o notă neplăcută.

- **Bacteriile lactice**, produc transformarea acidului malic în acid lactic și dioxid de carbon ceea ce duce la reducerea acidității și stabilității. Bacterii lactice din genul *Leuconostoc* (*L. mesenteroides*) pot proveni din zahăr și

materii prime și produc poliglucide mucilaginoase optim la 30-37°C mai intens în prezența ionilor de calciu și la un pH=4. Ca rezultat al activității lor se produce un gust acru, precum și formarea de dextran, care, în concentrație de 0,5-1% dă o băutură filantă cu consistența albușului de ou. Dacă nu se face bine dozarea acizilor (lactic, citric) sau se folosește o apă dură, atunci o parte din acizi sunt neutralizați și apar condiții favorizante pentru dezvoltarea bacteriilor.

**b) Microorganismele care produc modificări ale aspectului și a gustului**, în băuturi necarbonatate din care fac parte mușcăiuri din genul *Aspergillus*, genul *Penicillium* iar dintre bacterii, bacterii acetice din genurile *Acetobacter* și *Acetomonas*. Aceste bacterii se pot dezvolta în băuturi cu potențial de oxido-reducere ridicat și sunt inhibate de prezența CO<sub>2</sub> dar pot fi rezistente și la unii conservanți, ca de exemplu la acidul sorbic și acidul benzoic.

Înmulțirea bacteriilor acetice denotă o spălare insuficientă, o umplere incompletă a sticlelor și capsule cu defecte de etanșeitate.

**c) Microorganismele care nu produc modificări senzoriale** dar prezintă risc pentru sănătatea consumatorilor, în care sunt incluse bacterii, agenți ai toxiinfecțiilor și intoxicațiilor alimentare.

Cercetările au stabilit că dacă conținutul în celule vii de drojii în băuturi nealcoolice pe bază de sucuri de fructe, la data îmbutelierii a fost egal cu  $50 \cdot 10^{-1}/l$ , după 6-7 zile numărul a crescut la  $1,2 \cdot 10^5/l$  și în continuare stabilitatea produsului poate dura 8-30 zile în funcție de pH și compoziție.

### 1.7.2. Factori care influențează creșterea și dezvoltarea microorganismelor

Celula microbiană având o masă redusă este puternic influențată de condițiile mediului ambiant și reacționează foarte rapid la diferiți factori, fie prin adaptare sau în caz contrar prin dispariție.

Pentru a înțelege modul în care celula microbiană reacționează la condițiile mediului ambiant, diferiți factori au fost împărțiți în mod arbitrar în trei mari grupe, cu precizarea că, în condiții naturale, bioefectul acestora poate fi cumulativ sau sinergic:

- **Factori extrinseci** sunt factori exogeni, ai mediului natural/industrial: temperatură, umezeală relativă a aerului, concentrația de oxigen, radiații, factori mecanici, factori chimici;
- **Factori intrinseci** sunt factori dependenți de natura alimentului care influențează creșterea și activitatea culturilor starter dar și natura alterării specifice a produselor alimentare (compoziția chimică și concentrația în nutrienți,  $a_w$ , pH, rH, structura anatomică, substanțe chimice etc).
- **Factori implicați** sunt factori biologici determinați de relațiile ce se pot stabili între diferitele grupe de microorganismele care alcătuiesc microbiota alimentului respectiv.

#### 1. Nutrienții

Bacteriile necesită pentru creștere nutrienți care constituie sursă de energie precum și materiale de structură a protoplasmei. Cele mai importante elemente sunt: C, H, O, N, S, P, cantități mici de Fe, Mg, K și Ca sunt de asemenea necesare. Carbohidrații și aminoacizii sunt utilizați în mod comun ca surse de carbon și energie, necesarul de azot și sulf este satisfăcut de compuși organici ce conțin

aceste două elemente (exemplu aminoacizi, peptide sau proteine). Factorii de creștere, care includ nutrienții necesari în cantități mici sunt:

aminoacizi necesari pentru sinteza proteinelor;  
purine și pirimidine necesare pentru sinteza acizilor nucleici ADN, ARN;  
vitamine ca și tiamină, riboflavină și acid nicotinic care sunt necesare pentru sinteza enzimelor [40].

## 2. Temperatura

Cel mai important mijloc de inhibare al creșterii microorganismelor îl constituie scăderea temperaturii. Fiecare tip de microorganism ce poate fi întâlnit în infecțiile alimentare crește și se dezvoltă într-un anumit interval de temperatură. Optimul de dezvoltare este depășit datorită temperaturilor mai mari, când reacțiile catabolice devin mai pregnante decât reacțiile anabolice și cele de schimb de substanță pentru biosinteza materialului celular. Datorită acestui fapt celulele pierd din substanțele nutritive și de rezervă până la uscare și oprirea creșterii. Băuturile puternic acide au rata de supraviețuire a microorganismelor mai redusă [38].

Microorganismele sunt piokiloterme, deci temperatura acestora variază cu cea a mediului. Temperatura are o mare influență asupra proceselor fiziologice ale celulei deoarece stimulează sau inhibă activitatea echipamentului lor enzimatic. În funcție de temperaturile posibile ale mediului natural și ca rezultat al adaptării, diferite specii prezintă anumite *temperaturi cardinale*: **temperatura minimă** - temperatura la care mai poate avea loc creșterea, în schimb dacă temperatura scade sub valoarea minimă, creșterea este oprită; **temperatura optimă** - temperatura la care rata specifică de creștere este maximă și **temperatura maximă** la care creșterea este încă posibilă dar prin depășirea acesteia efectul devine letal.

Domeniul general al temperaturilor cardinale pentru majoritatea microorganismelor cu implicații în industria alimentară este situat între 0-75°C și este mai extins în limite extreme de (-34°C) +250°C (de exemplu în cazul archebacteriilor) [37].

În cadrul domeniului general al temperaturilor cardinale, în funcție de domeniul specific de creștere, microorganismele sunt separate în patru categorii:

**Psihrofile** - cuprinde specii care cresc bine la 0°C, au o temperatură optimă la 10-15°C și maximă la aproximativ 20°C. Se consideră că aproximativ 90% din microbiota apelor prezintă temperaturi optime la aproximativ 5°C. Tolerază temperaturi negative și se consideră că temperatura limită pentru creșterea microorganismelor este -10°C. Această creștere chiar și sub temperatura de înghețare a apei este posibilă datorită prezenței în produs a unor adaosuri cum este zahărul. Aceste adaosuri favorizează cel mai bine înmulțirea bacteriilor saprofite, a drojdiilor și mucegaiurilor [38].

Din grupa bacteriilor psihrofile de putrefacție fac parte genurile: *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*.

**Psihotrofe** - sunt facultativ psihrofile, au temperatura minimă de creștere la 0°C, cresc bine la 7°C și produc prin păstrare la această temperatură colonii vizibile. Au temperatura optimă între 20-30°C și maximă la 35-40°C. În acest grup sunt incluse bacterii din genurile *Enterobacter*, *Hafnia*, *Pseudomonas*, *Campylobacter*, *Vibrio*, *Listeria*; drojdiile din genul *Candida*, *Rhodotorula* și mucegaiuri, microorganismele ce pot da alterării ale alimentelor păstrate prin refrigerare.

**Mezofile** - reprezintă grupul majoritar, cu temperaturi minime la 15-20°C temperature optime în intervalul 30-40°C și maximum la temperaturi peste 45°C.

Acest grup cuprinde bacterii, drojdii, mucegaiuri, inclusiv microorganismele patogene pentru om/animale.

**Termofile** – sunt microorganismele adaptate să crească la temperaturi mai mari de 45°C; majoritatea au temperaturi optime la 55-65°C și temperaturi maxime de 90°C.

Sunt considerate microorganismele **termotolerante** acele organisme care continuă să crească și la temperatura de 50°C și **termodurice** – microorganismele care supraviețuiesc prin expunere la temperaturi relativ ridicate care nu necesită aceste temperaturi pentru creștere.

Microorganismele termofile sunt folosite industrial pentru obținerea de produse lactate acide, a enzimelor termostabile, pentru purificarea apelor reziduale, ca bioindicatori pentru anumite tratamente termice. Pot produce alterarea conservelor și încingerea cerealelor.

În tabelul 1.6 sunt indicate domeniile de temperaturi pentru creșterea microbiană.

Tabelul 1.6. Temperaturi eugenezice ale unor microorganismele

Microorganismele	T. minimă, [°C]	T.optimă, [°C]	T.maximă, [°C]
<b>Bacterii</b>			
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	4	25-30	40
<i>Staphylococcus aureus</i>	6,5	30-37	46
<i>Enterococcus faecalis</i>	0	37	44
<i>Escherichia coli</i>	10	37	45
<i>Bacillus stearothermophilus</i>	30	60-65	75
<b>Fungi</b>			
<i>Candida scottii</i>	0	4-15	15
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1-3	28	40
<i>Mucor pusillus</i>	21-23	45-50	50-58

Dacă în condiții favorabile de mediu prin păstrarea alimentelor în domeniul temperaturilor eugenezice, în 7 ore se pot produce prin sciziune dintr-o celulă bacteriană, peste  $2 \cdot 10^6$  noi celule, în domeniul disgenetic, la temperaturi supramaximale are loc denaturarea ireversibilă și moartea fiziologică a celulelor în timp ce la temperaturi subminimale în funcție de regimul  $T^0/t$  celulele trecând în stare de anabioză își reduc activitatea enzimatică sau are loc distrugerea structurii celulare.

Viteza de inactivare termică a celulelor microbiene este dependentă de raportul de temperatură/timp, respectiv cu cât crește temperatura se reduce timpul necesar pentru inactivare (moarte fiziologică prin inactivarea enzimelor).

Păstrarea prin refrigerare a alimentelor la temperaturi la care nu se atinge punctul lor de congelare, prelungește durata de păstrare a valorii alimentare a produselor, la zile-săptămâni. Durata este limitată de natura și concentrația microorganismelor aflate pe produs și de gradientul de temperatură.

Astfel prin introducerea alimentelor calde în spațiul de refrigerare, microorganismele continuă să se înmulțească la o rată impusă de viteza de răcire.

Păstrarea prin congelare (-10 la -60°C) nu conduce la o sterilizare a produselor, deoarece microorganismele pot rămâne viabile în produsul congelat, în proporții de 10-40% din numărul inițial.

La congelare apa liberă și o parte din apa legată de compușii celulari se transformă în cristale de gheață, crește concentrația în enzime și alți biopolimeri care generează un șoc osmotic și se produc modificări uneori ireversibile, în conformația macromoleculilor.

Ca urmare a deshidratării și scăderii indicelui  $a_w$  are loc și o dezorientare a lipidelor din structura membranei celulare, ca rezultat al slăbirii interacțiunilor hidrofobe, având ca efect creșterea permeabilității celulare. Din punct de vedere microbiologic dezorganizarea membranei sub acțiunea cristalelor de gheață are un dublu efect. Pe de o parte crește numărul celulelor distruse, pe de altă parte conținutul acestora reprezintă un mediu favorabil pentru creșterea celulelor supraviețuitoare, în timpul decongelării.

Mucegaiurile din genul *Penicillium* la  $-10^{\circ}\text{C}$  sunt inactivate în proporție de 35%, iar la  $-20^{\circ}\text{C}$  letalitatea ajunge la 90%. Procentul de supraviețuitori este influențat de viteza cu care se produce congelarea.

Deoarece prin congelare apa legată îngheață greu, în timpul păstrării se produce deshidratarea, au loc pierderi de gaze  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  modificări de pH de până la 0,2-2 unități și unele proteine sunt ireversibil denaturate. În produsele congelate  $a_w$  este de 0,8 și scade la 0,62 la temperaturi de  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Conservarea prin congelare (șoc termic) a alimentelor, cu menținerea la temperaturi sub  $-10^{\circ}\text{C}$  le asigură stabilitatea microbiologică și extinde durata de păstrare de 5-50 ori comparativ cu păstrarea prin refrigerare.

Temperaturi care depășesc cu  $10^{\circ}\text{C}$  temperatura maximă de creștere determină în celula microbială denaturări ireversibile ce conduc la moartea fiziologică a celulelor ca rezultat al coagulării proteinelor, a unor procese de oxidoreducere și a inactivării enzimelor [37].

**Pasteurizarea** este un tratament termic la temperaturi sub  $100^{\circ}\text{C}$  un timp variabil dependent de natura produsului, și are drept scop distrugerea microorganismelor: bacterii (în formă vegetativă), drojdii și mucegaiuri (în formă vegetativă și sporulantă), precum și inactivarea enzimelor responsabile de modificări biochimice nedorite, pentru a asigura stabilitatea biologică a produsului finit.

Eficiența pasteurizării este de 98-99% deoarece endosporii bacterieni nu își pierd valabilitatea în aceste condiții.

**Sterilizarea** are drept scop distrugerea tuturor microorganismelor - forme vegetative și spori, a toxinelor microbiene și inactivarea enzimelor tisulare și microbiene dintr-un produs alimentar.

Și într-un caz și în altul, produsul alimentar poate fi ambalat de la început într-un recipient ermetic închis sau acesta se ambalează după pasteurizare în condiții aseptice.

Distrugerea microorganismelor cu ajutorul căldurii este îmbunătățită în prezența unor compuși antimicrobieni: ioni de hidrogen, alcool etilic,  $\text{CO}_2$ , conservanți.

Operațiile de pasteurizare și sterilizare trebuie astfel optimizate încât să nu fie afectate calitățile produsului finit [36].

Matematic denaturarea termică a microorganismelor poate fi concretizată prin relațiile (1.1):

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -kN; \\ \ln \frac{N_0}{N} &= kdt \\ 2,303 \cdot \lg \frac{N_0}{N} &= kt \\ t &= 2,303 \cdot \lg \frac{N_0}{N} \end{aligned} \quad (1.1)$$

unde :  $N_0$  – numărul de microorganisme la începutul sterilizării,



N - număr de celule care mai pot rămâne în produs fără ca acesta să influențeze calitatea produsului sterilizat (de la 1 la 100 celule/g).

Raportul  $2,303/k$  este o constantă specifică determinată practic, se notează cu D și este denumit **timp de reducere decimală**, respectiv timpul care asigură la o temperatură dată distrugerea a unui procent de 90% din totalul celulelor existente inițial.

În stabilirea formulelor de sterilizare în funcție de raportul de sterilizare dorit și de valoarea stabilită pentru D se poate calcula timpul de sterilizare la o temperatură dată.

În tabelul 1.7. sunt prezentate rezistențele termice a unor microorganisme contaminante ale produselor alimentare.

Tabelul 1.7. Rezistența termică a microorganismelor [37]

Tipuri de microorganisme	Valori t/T <sup>0</sup> maxim, letal pentru 10 <sup>6</sup> celule la pH 6,8 și a <sub>w</sub> 0,98	Genuri/Specii
Mucegaiuri și drojdii Bacterii asporogene	30 minute la 65°C	<i>Penicillium, Aspergillus</i> <i>Bissochlamys, Microbacterium</i> <i>Alcaligenes, Enterococcus</i>
Endospori bacterieni cu rezistență mică	10 minute la 90°C	<i>Clostridium botulinum tip E</i> <i>Bacillus macerans, Bacillus megatherium, Bac.cereus</i>
Endospori bacterieni cu rezistență medie	30 minute la 100°C	<i>Clostridium botulinum tip A,</i> <i>Bacillus species</i>
Endospori bacterieni cu rezistență ridicată	10 minute la 115°C 4 minute la 120°C	<i>Bacillus sthearothermophilus</i> <i>Clostridium nigrificans</i> <i>Clostridium sporogenes</i>
Endospori bacterieni cu rezistență de excepție	45 minute la 120°C	<i>Clostridium</i> <i>Thermosaccharolyticum</i> <i>Xezones</i>

### 3. Umiditatea

Viața microbiană este posibilă numai când în mediul nutritiv există și apă liberă care participă ca și solvent, ca mediu de reacție pentru enzimele celulare și pentru transportul bidirecțional al produselor de metabolism.

În atmosferă există o umezeală relativă de 70-90% și prin păstrarea alimentelor, în timp, în funcție de temperatură și compoziția produsului are loc o absorbție a vaporilor de apă în aer, instalându-se o stare de echilibru, cu creșterea cantității de apă liberă și a indicelui de activitate a apei – a<sub>w</sub>. Acesta se poate calcula cu relația:

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (1.2)$$

unde: - P este presiunea de vapori ai apei din produs, atm;  
- P<sub>0</sub> reprezintă presiunea de vapori a apei pure, atm.

La starea de echilibru indicele:

$$a_w = \frac{EHR}{100\%} \quad (1.3)$$

unde: EHR- umiditatea relativă de echilibru, %.

Microorganismele se pot dezvolta într-un domeniu larg de a<sub>w</sub> situat între valori de 0,62-0,99 și în funcție de de adaptare în raport cu limitele de a<sub>w</sub> care le permit creșterea se pot împărți în trei categorii:

- **microorganismele xerofite** -  $a_w = 0,62-0,75$ ; din care fac parte mucegaiuri ale genului *Xeromyces*, genul *Aspergillus*, drojdii osmotolerante, bacterii halotolerante.
- **microorganismele mezofite** -  $a_w = 0,75-0,85$ ; cuprind majoritatea fungilor, bacterii
- **microorganismele hidrofite** -  $a_w = 0,85-0,99$ ; sunt predominant bacteriile [37].

Cantitatea de apă pe care microorganismele o necesită pentru creștere reprezintă 80-90% din cantitatea totală a celulelor vii și a întregului organism. Este vorba despre cantitatea de apă liberă (nelegată), nu de apa totală prezentă, care este pusă la dispoziția microorganismelor.

Mucegaiurile tolerează valori  $a_w$  mai mici decât bacteriile. Drojdiile se găsesc între mucegaiuri și bacterii în ceea ce privește necesarul de apă, o valoare de  $a_w=0,9$  fiind limită pentru majoritatea [40].

#### 4. Concentrația de oxigen

Aerul atmosferic conține aproximativ 20% oxigen. Microorganismele necesită oxigen pentru biosinteza compușilor organici și pentru desfășurarea proceselor de oxido-reducere biologice.

În funcție de necesarul de oxigen procurat din aer se disting 5 tipuri de comportare diferențiată a microorganismelor și anume:

- **aerobe** sunt dependente de oxigenul din aer, se dezvoltă la suprafața lichidelor, a mediilor solide aerobe. Acestea sunt mucegaiurile, bacteriile acetice și drojdiile în faza de înmulțire.

- **facultativ anaerobe**, nu necesită oxigen pentru creștere, dar cresc mai bine în prezența sa. Se dezvoltă în medii lichide în care solubilitatea oxigenului este mai redusă (bacterii lactice ș.a.)

- **anaerobe aerotolerante** nu necesită oxigen pentru creștere și cresc la fel de bine în prezența sau absența sa. (*Enterococcus faecalis*, *Lactobacillus plantarum*).

- **strict anaerobe**, nu tolerează oxigenul și mor în prezența acestuia. Nu pot obține energie prin respirație propriu-zisă și folosesc fermentația sau respirația anaerobă în acest scop. (Bacterii butirice, metanobacterii etc).

- **microaerofile** - aparțin microorganismelor aerobe care necesită concentrații reduse de oxigen pentru creștere, respectiv 2-10%.

Oxigenul molecular și derivații săi:  $H_2O_2$ , radicalul superoxid ( $O_2^-$ ) și radicalul hidroxil ( $OH^-$ ); reprezintă agenți puternici de oxidare ce pot distruge constituenții celulari (inactivarea de enzime prin oxidarea grupărilor -SH la -SS-) [37].

Cum oxigenul este un agent de oxidare, prezența sa într-un sistem va asigura potențiale redox ridicate și va fi propice dezvoltării organismelor aerobe. Potențialul redox este o măsură a capacității de oxidare și reducere a mediului. Creșterea potențialului redox se poate realiza și prin creșterea concentrației agenților de oxidare în aliment. Dacă un agent de reducere puternic este prezent potențialul redox va scădea ceea ce va fi propice dezvoltării anaerobelor [40].

Prevenirea procesului de oxidare datorat pătrunderii aerului în produs se face în momentul umplerii buteliilor prin dezaerare - eliminarea aerului din spațiul de deasupra produsului folosind dozatoare de azot, precum și prin folosirea de recipiente impermeabile pentru oxigen [25].

### 5. pH-ul

pH-ul are un efect major asupra dezvoltării bacteriilor. Toate microorganismele au un pH optim la care cresc cel mai bine, un pH minim care este valoarea ridicată a acidității la care mai are loc creșterea și un pH maxim care este valoarea cea mai ridicată a alcalinității ce permite creșterea lor [40].

Printre cei mai importanți constituenți ai fructelor și legumelor se găsesc acizii organici, care deși diferă ca și structură și compoziție, au proprietatea de a da naștere ionilor de hidrogen când sunt dizolvați în apă. Concentrația ionilor de hidrogen este o măsură a intensității acidității care este exprimată prin valoarea de pH a soluției.

În condiții de pH puternic acid, adică valori de  $pH < 4,5$ , se dezvoltă un număr limitat de microorganisme care pot fi stopate prin tratament termic, încălzire la  $100^{\circ}C$ . În cazul unui produs slab acid adică valori de  $pH > 4,5$  sunt necesare tratamente termice mai severe pentru prevenirea alterării alimentelor, dar care afectează calitatea produsului finit prin degradare termică [25].

Valoarea pH-ul sucurilor influențează creșterea microorganismelor iar acidifierea prin adaosul de acizi sau prin fermentație este folosită la conservarea multor tipuri de alimente. Acizi precum: acidul malic, acidul citric și acidul tartric contribuie la aciditatea fructelor și a legumelor. Acidifiantii folosiți pentru a reduce pH-ul băuturilor carbogazoase includ acizi anorganici ca și acidul fosforic [41].

Microorganismele se dezvoltă în limite largi de pH între 1,5-11. În acest interval microorganismele acidotolerante-drojdii, mucegaiuri, bacterii lactice și acetice preferă pH 2,5-5,5 și se vor dezvolta în produse acide care pot suferi fermentația și mucegăirea. Există bacterii care preferă un pH scăzut ( $4 \div 6$ ), care își crează singure aceste condiții producând acizi din carbohidrați [40].

Bacteriile de putrefacție care preferă un  $pH = 7$  nu se pot dezvolta în medii acide care sunt astfel protejate. Acțiunea pH-ului asupra creșterii se poate observa în mediu deoarece disponibilitatea unor nutrienți este modificată de echilibrul ionic. Astfel la pH acid, ionii de magneziu formează complexe insolubile, în timp ce la pH bazic sunt complexați ionii de calciu, zinc, și ionii ferici, elemente cu rol de cofactori ai enzimelor microbiene. Valori extreme de pH influențează permeabilitatea membranelor celulare; în mediu acid permeazele cationice sunt saturate de ioni de  $H^+$  care limitează sau anulează transportul cationilor indispensabili pentru celule; în mediu alcalin membrana este saturată cu  $OH^-$  și este împiedicat transferul de anioni necesari.

În tabelul 1.8 sunt redată valori limită de pH pentru creșterea microorganismelor în alimente.

Tabelul 1.8. Valori limită de pH pentru creșterea microbiană

Grupe microorganisme	Valori minime	Valori optime	Valori maxime
Drojdii	1,5-3,5	4-6,5	8-8,5
Mucegaiuri	1,5-3,5	4,5-6,8	8-11
Bacterii	4,5	6,5-7,5	11
Staph. Aureus	4,2	7-7,5	9,3
Escherichia coli	4,4	6-7	9,0
Acetobacter sp.	4	5,4-6,3	9,2
Bacterii lactice	3,2	3,5-6,5	8
Lactobacillus acidophilus	4-4,6	5,8-6,6	6,8
Lactobacillus plantarum	3,5	5,5-6,5	8
Leuconostoc cremoris	5	5,5-6	6,5
Clostridium botulinum	4,8	6-7	8,2
Clostridium sporogenes	5-5,8	6,8-7,5	9,4-10

### 6. Valoarea umidității relative, rH

Parametrul rH este dependentă de prezența în alimente a substanțelor cu caracter oxidant sau reducător. Se poate exprima în funcție de valoarea de pH cu relația (1.4):

$$rH = \frac{(E_H + 0,058pH)}{0,029} \quad (1.4)$$

Unde: rH – umiditate relativă, %

$E_H$  – potențial de oxido-reducere, V.

Fruitele cu potențial de oxido-reducere ridicat (18,5-28) favorizează dezvoltarea microorganismelor aerobe. Diverse lichide cu valori medii de rH (12-18,5) permit activitatea fermentativă a drojdiilor, bacteriilor lactice. Potențialul de oxido-reducere,  $E_H$  depinde atât de raportul dintre substanțele cu caracter reducător și oxidant cât și de prezența oxigenului și contactul produsului cu aerul.

Oxigenul influențează potențialul de oxido-reducere din mediu și are efect specific asupra metabolismului; în prezența oxigenului are loc oxidarea glucidelor, aminoacizilor, acizilor grași, cu formarea de apă și gaze:  $CO_2$ ,  $NH_3$ , în timp ce în absența oxigenului se formează produse intermediare: alcoolii, acizi, glicerol, acizi grași,  $NH_3$ ,  $H_2S$ .

Potențialul de oxido-reducere măsoară facilitatea cu care un mediu pierde sau câștigă electroni. Dacă pierde electroni este reducător și potențialul de oxido-reducere este negativ, dacă el câștigă electroni este oxidant, iar  $E_H$  este pozitiv. Sucurile au un  $E_H$  pozitiv (+200- +300) și sunt alterate de mucegaiuri, bacterii aerobe [37].

### 7. Indicele de activitate al apei ( $a_w$ )

În alimente apa nu se distribuie uniform în toate elementele de volum dV ale acestora deoarece nici forțele de interacție apă-constituenți nu sunt identice (sunt de tip dipolar, ion-dipol, punți de hidrogen).

Activitatea apei este un parametru ce corelează conservabilitatea alimentelor cu calitățile lor compoziționale și funcționale.

Indicele de activitate al apei,  $a_w$  poate fi exprimat prin trei relații. Astfel, activitatea apei corespunde umidității relative de echilibru,  $U_r$  (%) la temperatura T.

$$a_w = \frac{U_r T}{100} \quad (1.5)$$

Indicele de activitate a apei,  $a_w$  reflectă conținutul de apă liberă din produsele alimentare pusă la dispoziție microorganismelor pentru reacții chimice, biochimice, transfer de metaboliți prin învelișurile celulare [38].

$$a_w = \frac{\text{presiunea parțială a vaporilor de apă de asupra alimentului la } T \text{ dată}}{\text{presiunea parțială a apei pure la } T \text{ dată}} \quad (1.6)$$

O altă metodă de calcul o constituie legea lui Raoult:

$$a_w = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (1.7)$$

unde:  $n_1$  reprezintă solutul, iar  $n_2$  solventul.

Domeniul general al  $a_w$  pentru dezvoltarea microorganismelor este 0,62-0,99, cele mai pretențioase sunt bacteriile care necesită cantități mari de apă liberă, în timp ce drojdiile osmotolerante, și mucegaiurile xerofite se dezvoltă la valorile minime ale domeniului. Între conținutul de umiditate al produselor alimentare

determinat prin uscarea la etuvă la temperaturi de 105°C până la masă constantă și indice de  $a_w$  nu se pot stabili relații de dependență.

Explicarea fiziologică a osmotoleranței drojdiilor constă în capacitatea acestora de a sintetiza intracelular poliooli (glicerol, arabitol, eritrol) atunci când  $a_w$  este scăzut. Acești compuși sunt soluți compatibili și compensează diferențele de concentrație de-a lungul membranei celulare și permit funcționarea normală a enzimelor.

În tabelul 1.9 se dau valori minime ale indicelui de activitate al apei pentru unele genuri și specii de microorganisme întâlnite pe produsele alimentare.

Tabelul 1.9. Valori minime de  $a_w$  pentru specii/genuri de microorganisme

Microorganisme	Indicele de activitate al apei, $a_w$
<i>Clostridium botulinum</i>	0,95- 0,97
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,9-0,85
<i>Pseudomonas, Achromobacter</i>	> 0,65
<i>Escherichia coli</i>	0,95
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0,94
<i>Aspergillus flavus</i>	0,78
<i>Penicilium expansum</i>	0,85
<i>Zygosaccharomyces rouxii, mellis</i>	0,62-0,65

Alimentele cu  $a_w$  între 0,62-0,85 suferă alterări datorită drojdiilor osmotolerante și mucegaiurilor xerofite. Se consideră că un aliment prezintă garanția stabilității atunci când are un  $a_w = 0,7$ .

Este important de precizat că:

- indiferent de temperatură capacitatea microorganismelor de a crește este redusă când  $a_w$  este scăzut,
- domeniul de  $a_w$  la care creșterea are loc este cel mai extins la temperatura optimă de creștere,
- prezența nutrienților necesari în aliment crește domeniul de  $a_w$  în care microorganismele pot supraviețui [37].

Descreșterea activității apei întârzie creșterea microorganismelor, încetinește reacțiile catalizate de enzime (în special cele în care sunt implicate hidrolazele) și în cele din urmă întârzie îmbrunările non-enzimatice. O posibilitate pentru descreșterea  $a_w$  și astfel pentru îmbunătățirea timpului de valabilitate al alimentelor este folosirea aditivilor cu o capacitate mare de legare a apei (adaos de clorură de sodiu, zahăr) [38].

Prin măsurarea și controlul activității apei este posibilă preconizarea tipului de microorganism care ar putea fi potențială sursă de alterare și infecție precum și minimizarea reacțiilor de îmbrunare non-enzimatică [42].

### 8. Substanțele de inhibare

Alimentele pot conține o varietate de substanțe care pot afecta creșterea microbiană, acestea pot să se găsească în mod natural în produs, pot fi produse de creșterea microbiană sau adăugate artificial. Substanțele de inhibare care se acumulează ca și produși secundari ai creșterii microbiene includ acizii: lactobacilii descompun carbohidrații cu producere de acid lactic care inhibă creșterea majorității bacteriilor (ceea ce conduce la scăderea pH-ului).

Substanțele chimice care se adaugă pentru a inhiba creșterea microorganismelor nedorite sunt sorbații, ce au rol de a controla mucegăirea și sărurile acidului benzoic [40]. Acidul sorbic și sărurile sale sunt active împotriva

mușcăiurilor și drojdiilor (datorită dublei legături) și acționează mai puțin ca bacteriostatici și bactericizi (la un pH mai mic decât 6,5 este și inhibitor relativ al proliferării lui *Clostridium botulium*). Activitatea fungistatică și fungicidă este potențată prin adaos de acizi organici și clorură de sodiu [27].

Multe dintre organismele spoliatoare de tipul descris mai sus prezente în aceste alimente sunt inhibitate la temperaturi sub 8°C. Din acest motiv, normele igienico-sanitare prevăd stocarea sucurilor concentrate la 4°C [38].

### 1.8. Degradarea și biodeteriorarea microbiană a sucurilor

Termenul de biodeteriorare a alimentelor include orice modificare nedorită a proprietăților, a compoziției chimice și a structurii produsului în urma degradării biomoleculilor componente cauzată de activitatea microorganismelor. Termenul nu este foarte precis deoarece mulți cercetători numesc ca "biodegradarea alimentelor" transformările oxidative mai mult sau mai puțin distructive ale vitaminelor în țesuturile legumelor și fructelor produse sub acțiunea enzimelor.

Apariția biodegradării microbiene a alimentelor este influențată de:

- condițiile de păstrare și conservare a alimentelor;
- condițiile de pH, umiditate, temperatură.

Aceste condiții sunt cele care determină tipul de microorganism care se dezvoltă pe aliment ca și produșii care se formează.

Problema reacțiilor de oxidare și prevenirea lor ocupă un rol important în asigurarea calității sucurilor de fructe. După cum se știe în timpul presării, gazele prezente în spațiile intercelulare (oxigen, dioxid de carbon, azot) trec în lichid împreună cu constituenții celulari, astfel încât, pe seama oxigenului, pot avea loc importante reacții de oxidare. Unele dintre ele sunt catalizate de enzime ca oxidaza acidului ascorbic sau polifenoli sau polifenoli-oxidaza. Activitatea catalitică a enzimelor poate fi prevenită prin reducerea sau eliminarea oxigenului, prin inactivarea termică a enzimelor sau prin adăugarea unor agenți de inhibiție [4].

În vederea protejării față de deteriorarea produsă de către microorganisme s-au folosit și se folosesc mijloace diverse, ca adaosuri de uleiuri eterice, dioxid de carbon, conservanți chimici. Astfel îmbogățirea sucurilor de fructe și a apei minerale cu dioxid de carbon pe lângă îmbogățirea calitativă a gustului, îmbunătățește și stabilitatea acestora din punct de vedere microbiologic.

Adaosul de conservanți chimici ca sorbat de potasiu, benzoat de sodiu este supravegheată atât de legislația internațională cât și de legislația proprie fiecărei țări.

Tehnicile de conservare au ca scop combaterea sau încetinirea schimbărilor care cauzează deteriorarea prin microorganismele, reacții enzimatice și reacții chimice.

În literatura de specialitate există mai multe căi prin care se poate estima termenul de valabilitate al produselor, dar majoritatea lor se bazează pe teoria cinetică la care rata degradării produsului este exprimată prin ecuația (1.8) [43]:

$$v = \frac{dP}{dt} = k \cdot P^n \quad (1.8)$$

unde:  $v$  – viteză de reacție, mol/l·s;

$P$  – denotă proprietatea care ne interesează;

$n$  – ordinul de reacție (a fost determinat practic  $n=0$  sau  $n=1$  în cazul alimentelor);

$k$  – constanta de viteză de reacție,  $s^{-1}$  ( $k$  este negativ dacă  $P$  scade cu timpul și este dependentă de temperatură).

Cele mai întâlnite reacții de degradare sunt cele de tip Arrhenius, iar cu cât temperatura de păstrare este mai mare, cu atât mai repede este atins un nivel mai ridicat de degradare [44,45,46,47].

Un alt parametru cinetic important determinat în studiile perioadei de viață a sucurilor este energia de activare care reprezintă cantitatea minimă de energie necesară pentru ca o reacție sau un proces de degradare să aibe loc. Legătura dintre energia de activare și constanta de viteză de reacție la diferite temperaturi este dată de ecuația (1.9):

$$k = C \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (1.9)$$

în care:  $k$  – constanta de viteză de reacție,  $s^{-1}$ ;

$C$  – coeficient caracteristic fiecărei reacții;

$E_a$  – energia de activare, J/mol;

$R$  – constanta generală a gazelor ideale (8,3145), J/K·mol;

$T$  – temperatura absolută, K.

Experiența tehnică acumulată până în prezent, studiile realizate pe produse destinate consumului uman identifică cauza probabilă a degradării acestora, a reducerii duratei de viață a alimentelor ca fiind [48,49] :

- creșterea microbiană;
- deteriorarea aromei și a texturii produsului, cauzată de schimbările fizico-chimice;

Cunoașterea mecanismului de biodeteriorare a oricărui produs alimentar este primul pas în procesul de determinare a termenului de valabilitate.

Valoarea nutrițională a sucului de portocale este legată în principal de conținutul în vitamina C. Două dintre cele mai mari schimbări care au loc în timpul depozitării sucului de portocale sunt degradarea aromei și îmbrunarea. Acidul ascorbic este un antioxidant adăugat pentru a încetini reacția de îmbrunare.

Cu toate acestea acidul ascorbic se oxidează ușor și se descompune la temperaturi ridicate contribuind la îmbrunarea alimentului. Descompunerea acidului ascorbic împreună cu îmbrunarea non-enzimatică este principala reacție de degradare care are loc în timpul depozitării sucului de portocale. Factorii care influențează degradarea vitamine C sunt: pH-ul, oxigenul, concentrația de acid ascorbic, temperatura, lumina, metalele, acidul citric ș.a.

Alterarea produselor și durata lor de viață este influențată de efectele acțiunii în combinație a următoarelor grupe de factori [50,51,52]:

1. Factori intrinseci:

- materiile prime,
- compoziția și structura produsului,
- valoarea activității apei,
- valoarea pH-ului și a acidității totale,
- disponibilitatea oxigenului.

2. Factori extrinseci:

- procesarea,
- igiena,
- materialele din care sunt confecționate ambalajele,
- condițiile de depozitare și de transport (se referă în special la fluctuațiile de temperatură și umiditate, expunerea la lumină).

3. Alți factori

- felul în care este consumat,
- considerente comerciale.

În orice analiză bazată pe principiile HACCP (Hazard Analysis Critical Control Points) sinonimul siguranței alimentare sunt esențiale următoarele:

identificarea pericolelor majore (pericol în cazul de față îl reprezintă probabilitatea reducerii duratei de viață a produselor destinate consumului);  
determinarea punctelor critice de control, stabilirea limitelor critice și a procedurilor de monitorizare ale acestora.

Este lesne de înțeles că pericolele majore le reprezintă creșterea microbiană și deteriorarea aromei și a texturii alimentului ca urmare a modificărilor fizico-chimice induse de prezența microorganismelor [53,54].

### **1.8.1. Protejarea sucurilor de fructe cu ajutorul conservanților împotriva alterării microbiene**

Principala diferență care există între conservare și procesare se bazează pe faptul că în timp ce procesarea urmărește extinderea liniilor de producție și varietatea lor, conservarea este condusă în scopul prelungirii duratei de viață.

Tendențele actuale referitoare la cerințele consumatorilor sunt folosirea unor metode care asigură produse superioare calitativ, mai puțin conservate, fără aditivi, cu valoare nutrițională și totuși sigure din punct de vedere microbiologic [25,55].

***Deteriorarea calitativă a alimentelor este datorată unui număr mare de reacții fizice, chimice, enzimatică sau microbiologice. Formele variate de alterare și infestare a alimentelor cauzate de microorganisme pot fi combătute în mare măsură printr-o serie de tehnici de conservare, majoritatea acestora prevenind sau încetinind creșterea microbiană. Acestea includ congelarea, răcirea, uscarea, conservarea, ambalarea în vid, ambalarea în atmosferă modificată, acidifierea, fermentația și adaosul de conservanți. În contrast, un număr mai restrâns de tehnici folosesc încălzirea pentru inactivarea microorganismelor (pasteurizare și sterilizare). Tehnici complementare restricționează accesul microorganismelor în aliment, exemplu procesarea și ambalarea aseptică [55].***

De cele mai multe ori omul aplică conservanți naturali și metode de conservare fără să cunoască cum ajută acești la protejarea alimentului împotriva alterării. Acidul benzoic, acetic și sorbic împreună cu propionatul și dioxidul de sulf constituie conservanți acizi folosiți pe scară largă la conservarea alimentelor și băuturilor. Condițiile întâlnite în multe alimente conservate (valori mici ale activității apei, pH scăzut, prezența conservanților, a dioxidului de carbon sau etanolului, absența oxigenului) nu reprezintă mediile ideale creșterii microorganismelor. Drojdiile și fungii joacă un rol important în alterarea alimentelor conservate la un pH mic, valori mici ale activității apei cu sau fără adaos de conservanți. [56,57].

### **1.8.2. Utilizarea flavonoidelor ca antioxidanți la protejarea băuturilor funcționale**

Este bine cunoscut faptul că adaosul de antioxidanți este necesar pentru a păstra aroma și culoarea alimentelor și pentru a evita distrugerea vitaminelor.

Antioxidanții sunt substanțe capabile de a întârzia sau inhiba procesele de oxidare a diferitelor sisteme cu oxigen atmosferic sau specii chimice reactive



derivate de la acesta. Antioxidanții sunt utilizați de obicei în stabilizarea produșilor polimerici, petrochimici, alimentelor, cosmeticelor și produșilor farmaceutici. În plus, acest tip de substanțe intră în alcătuirea mecanismului de apărare al organismului împotriva stărilor patologice generate de atacul radicalilor liberi [58].

Antioxidanții se pot clasifica după natura grupării funcționale care este răspunzătoare de activitatea acestor substanțe în:

-*antioxidanți fenolici și polifenolici*- activitatea lor este determinată de către gruparea OH ecranată de substituenți voluminoși existenți în pozițiile 2 și 6 ale nucleului aromatic și de efectul de conjugare exercitat de substituentul din poziția 4. Această categorie include pirocatecoli, trifenoli, derivații hidoxilați ai acidului benzoic (acidul galic), tetrafenoli și în special tocoferoli și derivații lor care sunt cei mai importanți antioxidanți biologic activi;

- *compuși aminici*;

- *antioxidanți macromoleculari naturali, unele antocianine, complecși flavonoidici etc.*

Flavonoidele aparțin unui grup de substanțe naturale cu structuri fenolice diferite care se găsesc în fructe, legume, cereale, rădăcini, flori, ceaiuri și vinuri. Flavonoidele pot fi împărțite în mai multe clase în funcție de structura lor moleculară. Cele patru grupe de flavonoide sunt: flavone, flavanone, catechine și antociani.

Flavonele au o structură plană datorită dublei legături din inelul aromatic central. Cel mai important compus din această grupă este quercetina. Flavanonele se găsesc în special în fructele citrice. Taxifolinul sau dehidroquercetina este un reprezentant al acestei grupe. Flavonoidele care aparțin catechinelor sunt reprezentate în principal de epigallocatechin-galat prezent în ceaiul verde, negru și în vinul roșu, iar antocianii se găsesc în căpșuni, fructe de pădure, vin și ceai.

În fig. 1.11, 1.12, 1.13 și 1.14 sunt prezentate structurile chimice ale principalelor flavonoide.

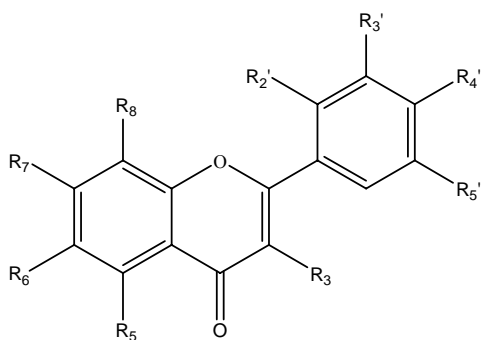


Fig. 1.11. Flavone

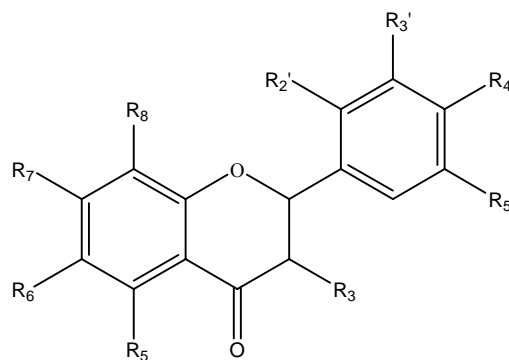


Fig. 1.12. Flavanone

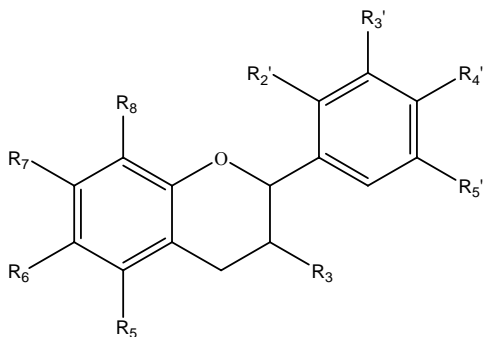


Fig. 1.13. Catechine

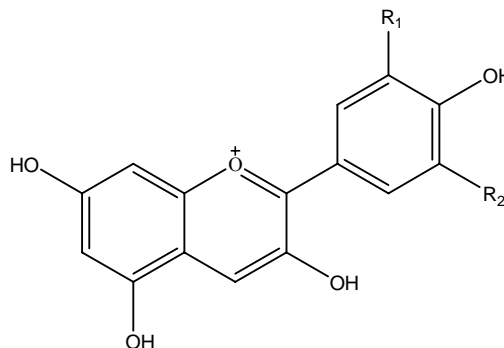
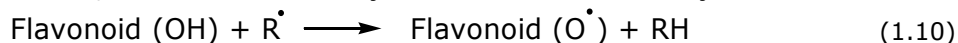


Fig. 1.14. Antociani

Un rol important al flavonoidelor pe lângă proprietățile antiinflamatoare, antialergice, antivirale și anticancerigene, este de a capta oxigenul derivat din radicalii liberi. Flavonoidele pot preveni efectele nefaste ale radicalilor liberi pe mai multe căi. Un exemplu este captarea directă a acestora. Flavonoidele sunt oxidate de către radicali rezultând unii mai stabili, mai puțin reactivi. Cu alte cuvinte flavonoidele stabilizează speciile reactive ale oxigenului prin reacția cu compusul reactiv al radicalului. Datorită reactivității mari ale grupărilor hidroxilice ale flavonoidelor, radicalii sunt inactivați conform următoarei ecuații:



unde  $\text{R}^\bullet$  este un radical liber, iar  $\text{O}^\bullet$  este un radical liber al oxigenului [59].

Capacitatea flavonoidelor de a acționa ca și antioxidanți depinde de structura lor moleculară. Poziția grupelor hidroxil și a altor grupări în structura chimică a flavonoidelor sunt importante pentru activitatea lor antioxidantă, pentru capacitatea de a fixa radicalii liberi.

Flavonoidul quercetină este majoritarul care reunește o activitate antioxidantă, capacitatea sa antioxidantă fiind de 5 ori mai mare decât cea a vitaminei E și C și are o hidrosolubilitate similară cu cea a vitaminei E. Funcția antioxidantă a quercetinei este de efect sinergic asupra vitaminei C și protejare a oxidării la vitamina E.

În fig. 1.15 este prezentată structura chimică a quercetinei.

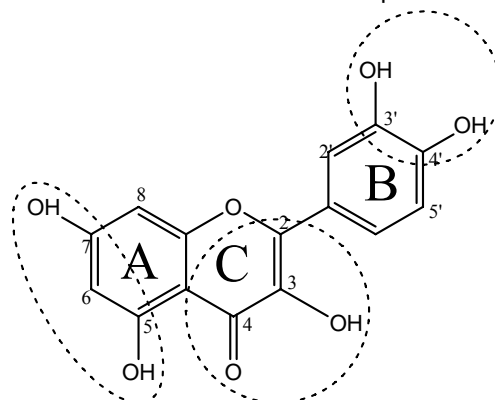


Fig. 1.15. Quercetina

Quercetina este cel mai des studiat component al plantelor ce conțin polifenoli. Proprietățile antioxidante ale quercetinei se datorează prezenței a 3 grupări funcționale reactive în structura prezentată mai sus: structura orto dihidroxila inelul B; legătura dublă din poziția 2,3 care se conjugă cu gruparea 4-oxo; și prezența celor 2 grupări OH din pozițiile 5 și 7 [60].

## **1.9. Sinteza principalelor legi, hotărâri, standarde și reglementări naționale și internaționale privind igiena produselor alimentare – studiu de caz: nectaruri**

Obiectivul major legat de aplicarea principiilor HACCP îl constituie identificarea și descrierea principalilor factori ai infrastructurii calității din România, sub aspectul cadrului legal de organizare și funcționare, atribuții și activitate desfășurată, în vederea analizei impactului transpunerii sistemului calității din Uniunea Europeană în România.

Acest lucru este necesar implementării standardelor în activitatea pe care o desfășoară operatorii cu activitate în industria sucurilor și nu numai. Studiul de caz privind implementarea programelor HACCP pentru procesul de obținere a nectarului de portocale are un rol important în vederea standardizării și a creșterii competitivității industriale.

În ultimii ani, s-a pus un accent tot mai mare în ceea ce privește reglementarea producției, circulației și comercializării alimentelor. Legile, hotărârile și reglementările existente în legislația în vigoare transpun prevederile Regulamentului Parlamentului European și al Consiliului Uniunii Europene.

Astfel, Hotărârea nr. 1.197 din 24 octombrie 2002, publicată în M.O. nr. 883 din 7 decembrie 2002 pentru aprobarea normelor privind materialele și obiectele care vin în contact cu alimentele, Ordinul nr. 510 din 5 august 2003, publicat în M.O. nr. 660 din 17 septembrie 2003, pentru aprobarea Normelor cu privire la natura, compoziția, fabricarea și etichetarea sucurilor din fructe și a altor produse similare destinate consumului uman, Hotărârea nr. 924 din 11 august 2005, publicată în M.O. nr. 804 din 5 septembrie 2005 privind aprobarea regulilor generale pentru igiena produselor alimentare aduc la cunoștință obligațiile operatorilor cu activitate în domeniul alimentar, care transpune prevederile Regulamentului Parlamentului European și al Consiliului Uniunii Europene nr. 852/2004/CE. Printre acestea se numără și aplicarea, implementarea și menținerea uneia sau mai multor proceduri permanente bazate pe principiile HACCP (Hazard Analysis. Critical Control Points) [61,62]. Evoluția este și continuă să fie spectaculoasă atât sub aspectul calității produselor alimentare, cât și al performanțelor care se vor înregistra odată cu aplicarea acestor practici tehnologice și de igienă.

### **1.9.1. Sistemul HACCP ca instrument de gestiune a securității sanitare a alimentelor**

#### **1.9.1.1. Introducere**

Siguranța alimentelor este o preocupare globală în continuă creștere, nu datorită importanței pentru sănătatea publică, ci datorită impactului său asupra comerțului internațional. Aplicațiile managementului calității (TQM-Total Quality Management) asigură grija continuă pentru îmbunătățirea produselor și serviciilor în

găsirea sau eventuala depășire a nevoilor și așteptărilor consumatorilor. Proiectarea sistemului TQM necesită o cunoaștere în amănunt a industriei agro-alimentare, în timp ce implementarea, necesită o abordare complexă care implică toate fazele lanțului agro-alimentar.

Începând de la 1959 este perfecționat și recomandat pentru aplicare în toate subramurile industriei alimentare sistemul HACCP bazat pe identificarea, evaluarea și ținerea sub control a tuturor riscurilor chimice, fizice și biologice (microbiene și parazitologice) ce ar putea interveni în procesul de fabricare, păstrare, distribuție a produselor alimentare, în scopul asigurării inocuității acestora [63].

Un program HACCP, necesită în aceeași măsură tehnologii competente care să determine și să monitorizeze fiecare punct critic.

Rolul caracterizării pericolelor și a evaluării riscurilor la alimente nu poate fi neglijat. Un număr tot mai mare de companii se străduiesc să obțină un certificat de conformitate, să realizeze atât „beneficii externe” ca parte a strategiei lor de piață, cât și „beneficii interne” pentru a deschide o cale către îmbunătățiri semnificative și eficiență [64].

Industria alimentară și serviciile oficiale de control alimentar din lumea înțrăgă sunt axate pe implementarea sistemului HACCP. O bună înțelegere a terminologiei și a metodelor pentru aplicare facilitează adoptarea sa și conduce la o abordare armonizată a securității sanitare a alimentelor la scară mondială. Multe țări au integrat sau sunt în curs de integrare a sistemului HACCP în reglementările lor. În consecință, există o mare cerere, mai ales în țările în curs de dezvoltare pentru instruire în HACCP.

În fig. 1.16 este prezentat modelul unui sistem de management al calității bazat pe proces în conformitate cu ISO 9001:2000.

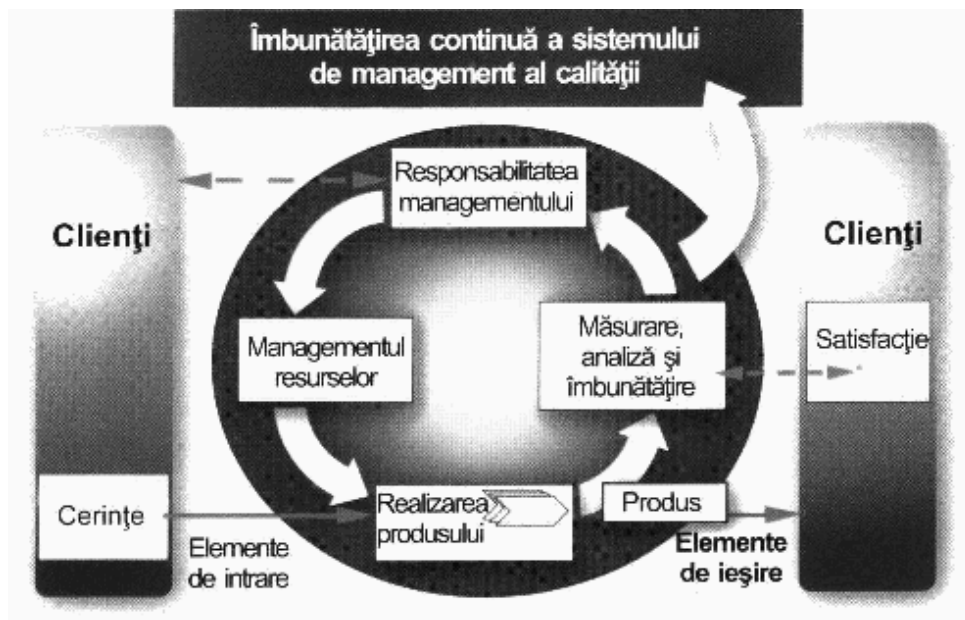


Fig. 1.16. Modelul unui sistem de management al calitatii

Sistemul de management al calității se adresează companiilor din toate domeniile de activitate, din orice regiune a globului, care doresc să supună propriile organizații unei evaluări externe și unei comparații de bună practică în raport cu concurența și totodată companiilor care doresc să își îmbunătățească performanța și competitivitatea pe piață națională și internațională.

În fig. 1.17 este prezentat topul primelor zece sectoare de activitate la care se adresează sistemul de management al calității (ISO 9001) conform bazei de date DQS din 30 aprilie 2003.

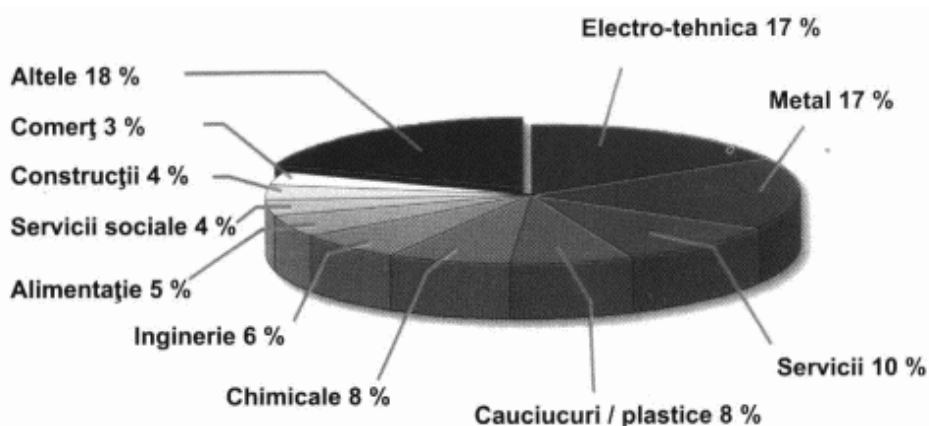


Fig. 1.17. Sectoare de activitate abordate de către sistemul HACCP

Analiza pericolelor, estimarea riscurilor, sistemele de monitorizare precum și măsurile de control prezintă un interes tot mai ridicat pentru toate ramurile industriei. Astfel, planurile HACCP tind să acopere și să elimine pericolele potențiale asociate proceselor caracteristice fiecărui sector de activitate.

### 1.9.1.2. Istoricul și bazele sistemului HACCP

Sistemul HACCP a devenit sinonimul securității sanitare a alimentelor. El este recunoscut în lumea întreagă ca o abordare sistematică și preventivă pentru controlul pericolelor biologice, chimice și fizice prin anticipare și prevenire față de inspecții și analize ale produsului finit.

HACCP este o metodă care trebuie aplicată de companii în scopul de a proteja calitatea produselor alimentare, bazată pe două obiective: analiza pericolului (HA = Hazard Analysis) și determinarea punctelor în procesul de producție în care aceste pericole sunt controlate (Critical Control Points) [65].

HACCP reprezintă sistemul bazat pe date științifice și coerente, care definește pericolele specifice și indică măsurile de întreprins în vederea controlului lor și garantarea salubrității alimentului. Totodată sistemul HACCP trebuie să fie capabil de evoluție și să țină cont de progresele apărute de ex. în conceperea produselor, metodelor de transformare și inovațiile tehnologice.

Sistemul HACCP de gestiune a problemelor de securitate sanitară a alimentelor s-a născut plecând de la două mari idei.

Prima etapă este asociată lui W. E. DEMING ale cărui teorii despre gestiunea calității sunt universal recunoscute pentru contribuția lor majoră la îmbunătățirea

calității produselor japoneze în anii '50. Dr. DEMING și alți cercetători au dezvoltat sisteme de gestiune a calității totale (TQM) care pun în aplicare o abordare ce permite îmbunătățirea calității proceselor de producție cu efect asupra scăderii costurilor [37,66].

A doua etapă este dezvoltarea conceptului HACCP. Acesta a fost pus la punct în timpul anilor '60 de către Societatea PILLSBURY, armata S.U.A. și NASA în cadrul unui efort de colaborare pentru producerea unor alimente sănătoase pentru astronauți. NASA dorea un program de tipul „ZERO DEFECTE” în scopul garantării securității sanitare a alimentelor care trebuiau consumate de astronauți în spațiu.

În acest scop, societatea PILLSBURY a dezvoltat sistemul HACCP ca sistem ce oferă cea mai mare securitate posibilă reducându-se totodată dependența față de inspecția și controlul produselor finite [67].

Sistemul HACCP a pus accent pe controlul proceselor pe parcursul etapelor de producție inițiale utilizând controlul operatorilor de proces și/sau a tehnicilor de evaluare continuă a punctelor critice pentru control.

PILLSBURY a prezentat public conceptul HACCP în timpul unei conferințe despre securitatea sanitară a alimentelor în 1971.

Utilizarea principiilor HACCP pentru elaborarea reglementărilor sanitare a produselor slab acide a fost finalizat în 1974 de Administrația alimentelor și cosmeticilor din S.U.A.

Începând cu anii '80 mai multe societăți agro-alimentare au monitorizat și adoptat această abordare.

În 1985 Academia națională de științe din S.U.A. a stabilit că abordarea HACCP constituie baza asigurării securității sanitare a alimentelor în industria alimentară. De asemeni, mai multe asociații profesionale au recomandat generalizarea sistemului HACCP pentru asigurarea securității sanitare a alimentelor.

Recunoscând importanța HACCP pentru controlul alimentelor, Comisia Codex Alimentarius a adoptat documentul „Analiza riscurilor – puncte critice pentru control (HACCP) și directivele privind aplicarea sa”, ultima revizie a acestuia fiind făcută în 2003.

Principiile generale de igienă alimentară din Codex Alimentarius reprezintă o bază solidă în materie de igienă alimentară. Ele se aplică la întreg lanțul alimentar, de la producția primară la consumator, punând în evidență controalele fundamentale de igienă la fiecare etapă și recomandând aplicarea, când este posibil, a metodei HACCP pentru asigurarea securității sanitare și acceptabilitatea alimentelor pentru consum uman și pentru comerțul internațional [67,68].

În fig. 1.18 este prezentată schema logică de conexiuni a condițiilor necesare pentru derularea programului HACCP.

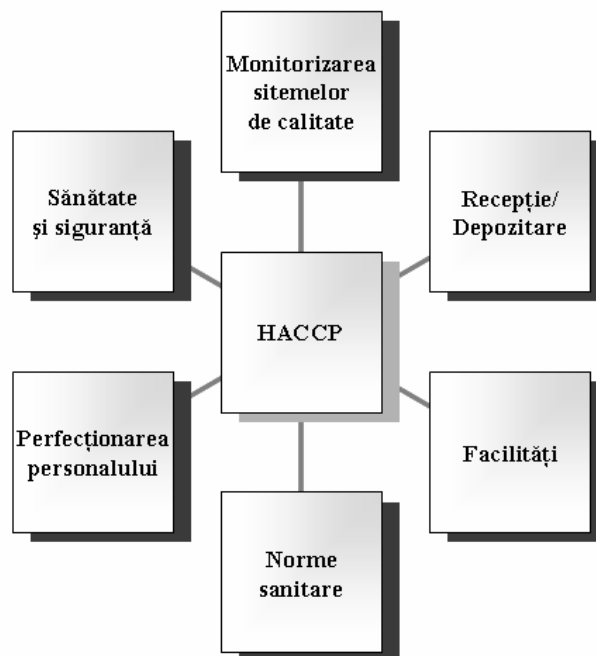


Fig. 1.18. Condiții generale necesare programelor HACCP

HACCP nu este un program de sine stătător, ci mai degrabă un segment al unui program mare utilizat în scopul controlului producției alimentare. Aceste programe auxiliare trebuie să fie funcționale individual, înainte ca HACCP să fie chiar implementat [68].

### 1.9.1.3. Avantajele sistemului HACCP

Sistemul HACCP, ca instrument de gestiune a securității sanitare a alimentelor folosește o metodă de control al punctelor critice în timpul transformării produselor în scopul prevenirii apariției problemelor de securitate sanitară a acestora. Acest sistem, care se bazează pe date științifice, identifică sistematic pericolele specifice și măsurile pentru controlul acestora în scopul asigurării securității sanitare a alimentelor. HACCP se bazează pe prevenire și reducere a dependenței de inspecții și teste asupra produselor finite.

Sistemul poate fi aplicată la întreg lanțul alimentară, de la producătorul primar până la consumator.

În afara îmbunătățirii securității sanitare a alimentelor, aplicarea acestui sistem permite o mai bună utilizare a resurselor, economii și un răspuns rapid la problemele legate de securitatea sanitară a alimentelor.

El duce la creșterea gradului de responsabilitate și de control în industria alimentară. Implementarea corectă a sistemului permite o mai mare participare a angajaților la înțelegerea și garantarea securității sanitare a alimentelor, oferindu-le o sursă de motivare suplimentară în activitatea acestora.

Aceasta nu înseamnă că societatea trebuie să abandoneze procedurile de managementul calității sau de bună practică de fabricație deja stabilite, dar ea trebuie să revizuiască aceste proceduri în scopul integrării în planul HACCP.

Pe de altă parte, aplicarea sistemului HACCP poate ajuta organismele oficiale de inspecție și control în activitatea acestora, promovând totodată comerțul internațional și crescând încrederea consumatorilor.

Sistemul HACCP trebuie să se adapteze la progresul în domeniul industriei alimentare, al echipamentelor specifice și al tehnologiilor de transformare al alimentelor.

#### Sistemul HACCP și comerțul

În anul 1986 a fost creată Organizația Mondială a Comerțului, consecință a lucrărilor Comitetului Uruguay, unde s-a abordat pentru prima dată liberalizarea comerțului cu produse agricole. Actul final al Comitetului Uruguay a avut pentru Comisia Codex Alimentarius consecințe importante. Este vorba de Acordul de aplicare a măsurilor sanitare și fitosanitare (SPS) și Acordul asupra obstacolelor tehnice în comerț (OTC).

Scopul Acordului SPS este de a asigura că măsurile stabilite de guverne pentru protejarea vieții și sănătății oamenilor, animalelor și plantelor din sectorul agricol sunt conforme cu obligațiile care interzic discriminările arbitrare sau nejustificate între țările unde aceste condiții prevalează și acestea nu constituie restricții deghizate în comerțul internațional.

Acordul SPS este în particular legat de securitatea sanitară a alimentelor și constituie o bază pentru elaborarea și armonizarea măsurilor sanitare și fitosanitare. Acest lucru înseamnă că măsurile sunt fundamentate pe date științifice implementate într-o manieră transparentă. Ele nu pot fi utilizate ca obstacole nejustificate în comerț, stabilind o discriminare între furnizorii străini sau favorizarea injustă a producătorilor naționali în raport cu cei străini.

Pentru facilitarea producției de alimente sănătoase, acceptate pe piața locală și internațională.

Acordul SPS încurajează guvernele să armonizeze cerințele naționale cu normele, directivele și recomandările internaționale dezvoltate de organismele internaționale de reglementare.

Scopul Acordului OTC este de a evita folosirea cerințelor tehnice naționale sau regionale sau unor norme în general, ca bariere tehnice nejustificate în comerț. Acordul acoperă toate tipurile de norme incluzând exigențe de calitate ale produselor alimentare (cu excepția cerințelor privind măsurile sanitare și fitosanitare) și multe măsuri concurente la protejarea consumatorilor contra nemulțumirilor și fraudelor economice. În plus, acordul OTC insistă pe utilizarea normelor internaționale. Țările membre OTC trebuie să utilizeze aceste norme, în parte sau în totalitate, exceptând cazul când acestea nu sunt eficiente sau nu se adaptează situației interne.

Normele, directivele și alte recomandări ale Codexului au devenit referințe pentru producția de alimente sănătoase în cadrul Acordului SPS. În acest context, acestea au căpătat o importanță fără precedent în domeniul protecției consumatorilor și în comerțul alimentar internațional. Activitatea Comisiei Codex Alimentarius, în speță „Linii directoare pentru aplicarea analizei riscurilor – puncte critice pentru control”(HACCP) a devenit referința pentru exigențele internaționale de securitate sanitară a alimentelor. În acest sens, este important ca liniile directoare ale Codexului pentru aplicarea HACCP să fie clare și fără echivoc pentru a servi ca referință, în scopul evitării apariției conflictelor referitoare la securitatea sanitară a alimentelor [69].

Aplicarea sistemului HACCP ca și strategie națională comportă definirea rolului guvernelor pentru utilizarea sa. Țările exportatoare vor avea nevoie să facă apel la resurse suplimentare în scopul îmbunătățirii industriei alimentare pentru a



face față exigențelor partenerilor comerciali. Etapele adecvate trebuie respectate pentru facilitarea comerțului cu alimente. Este vorba de evaluarea securității sanitare a alimentelor, instruirea personalului, transfer de tehnologie și întărirea sistemelor naționale de control alimentar.

## 1.9.2. Dezvoltarea standardelor de managementul calității și siguranța alimentelor

### 1.9.2.1. Principiile sistemului HACCP

Sistemul HACCP se bazează pe următoarele principii:

**Principiul 1:** Efectuarea unei analize a riscurilor. Identificarea pericolelor potențiale asociate tuturor etapelor lanțului alimentar, începând cu producția primară, continuând cu tratamentul, transformarea și distribuția până la consumator. Determinarea probabilității de manifestare a pericolelor și identificarea măsurilor de control ale acestora.

**Principiul 2:** Determinarea punctelor critice pentru control (PCC). Determinarea punctelor, procedurilor sau etapelor de tratament care pot fi controlate pentru eliminarea pericolelor sau minimizarea probabilității de manifestare a acestora. O „etapă” reprezintă oricare etapă de producție alimentară și/sau de transformare incluzând recepția și/sau producția de materii prime, recoltatul, transportul, formularea, tratamentul, depozitarea, etc.

**Principiul 3:** Stabilirea limitelor (pragurilor) critice. Stabilirea limitelor critice care trebuie respectate pentru a garanta că PCC sunt sub control.

**Principiul 4:** Implementarea unui sistem de monitorizare care să permită controlul PCC. Stabilirea unui sistem pentru monitorizarea controlului PCC cu ajutorul observațiilor și analizelor programate.

**Principiul 5:** Determinarea măsurilor corective care trebuie întreprinse atunci când monitorizarea arată că un PCC dat nu este controlat.

**Principiul 6:** Aplicarea procedurilor de verificare în scopul confirmării că sistemul HACCP funcționează eficient.

**Principiul 7:** Constituirea unui dosar care să conțină toate procedurile și observațiile privind aceste principii și punerea lor în aplicare [70].

### 1.9.2.2. Aplicarea sistemului HACCP

Aplicarea sistemului HACCP în toate segmentele și sectoarele lanțului alimentar este posibilă, însă toate aceste sectoare trebuie să adere la Principiile de bună practică de fabricație și Principiile generale de igienă alimentară din Codex Alimentarius. Reușita unui segment sau sector din industria alimentară în implementarea sistemului este condiționată de această adeziune.

Ea implică un angajament total al managementului și lucrătorilor. În același timp, ea necesită o abordare multidisciplinară care va trebui să includă, după caz, competențe în agronomie, medicină veterinară, microbiologie, sănătate publică, tehnologie alimentară, chimie, inginerie, etc. În plus, aplicarea sistemului HACCP este compatibilă cu implementarea sistemelor de gestiune al calității totale (TQM) cum ar fi SMC conform ISO 9001.

Aplicarea principiilor HACCP constă în executarea următoarelor sarcini, așa cum sunt ele descrise în secvența logică de aplicare a sistemului HACCP (fig. 1.19) [68]:

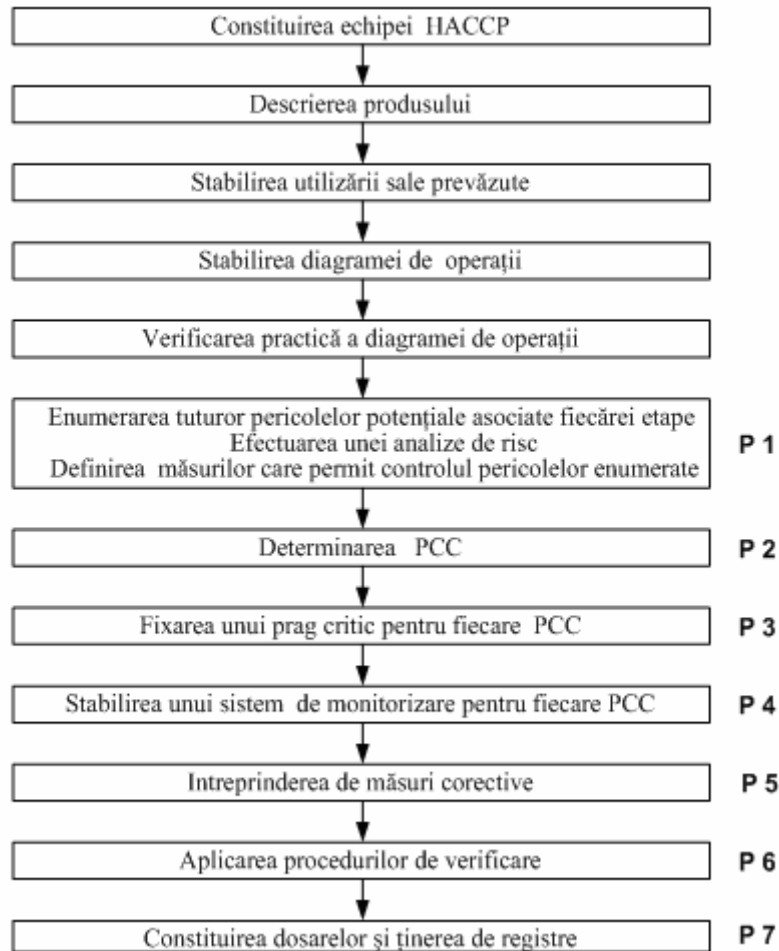
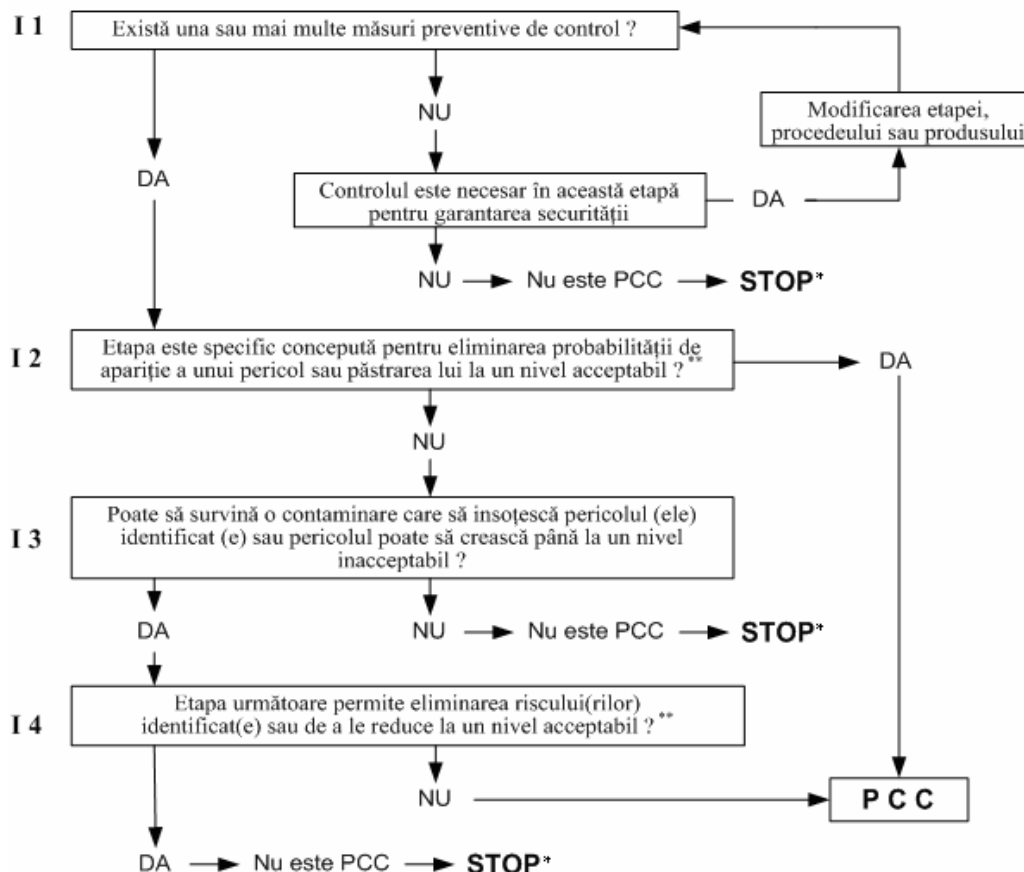


Fig. 1.19. Etapele sistemului HACCP

Determinare a punctelor critice pentru control (PCC) în cadrul unui sistem HACCP poate fi facilitată de aplicarea „arborelui de decizie” [71-74] (fig. 1.20) care prezintă un raționament logic.

Trebuie manifestată suplețe în aplicarea arborelui de decizie, după cum operația privește producția, abatorizarea, transformarea, depozitarea, distribuția, etc.



\* treceți la următorul pericol identificat în procesul descris;

\*\*este necesară definirea nivelurilor acceptabile și inacceptabile ținând cont de obiectivele generale în determinarea PCC din planul HACCP.

Fig. 1.20. Arborele de decizie

### 1.9.3. Implementarea programelor HACCP pe procesul tehnologic de obținere a nectarului – studiu de caz

Pentru implementarea studiilor HACCP pentru procesul de obținere a nectarului de portocale s-au întocmit materiale care cuprind informații succinte referitoare la:

- Diagrama de flux a procesului de obținere a nectarului de portocale;
- Descrierea fluxului tehnologic;
- Analiza și evaluarea pericolelor pentru procesul de preparare și îmbuteliere a nectarului la sticlă;
- Identificarea punctelor critice de control (PCC);
- Stabilirea limitelor critice;
- Stabilirea sistemului de monitorizare și a frecvenței de monitorizare;
- Stabilirea acțiunilor corective și responsabilităților pentru acestea;

- Elaborarea Planului HACCP.

Sinteza acestor documente sunt prezentate în Anexele 1 și 2, respectiv tabelele 1.10 și 1.11.

Din analiza și evaluarea procesului de preparare și îmbuteliere a nectarului la sticlă s-au identificat punctele critice de control prezentate în tabelul 1.10.

Tabelul 1.10. Identificarea punctelor critice de control în procesul de preparare și îmbuteliere a nectarului la sticlă

Etapa	Proces	Tip pericol	Descriere pericol	Clasa risc	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>4</sub>	PC/PCC
3	Dozare materii prime	fizic	Fragmente de sticlă, sau corpuri străine	3	da	nu	da	da	PC <sub>1</sub>
5	Preparare	fizic	Cioburi de sticlă, sau corpuri străine	3	da	nu	da	da	PC <sub>2</sub>
7	Pasteurizare	biologic	Bacterii, mucegaiuri, virusuri	3	da	da	-	-	PCC <sub>1</sub>
10	Umplere	fizic	Cioburi de sticlă, sau corpuri străine	3	da	nu	da	da	PC <sub>3</sub>

Unde: I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>, I<sub>4</sub> sunt cele patru întrebări din arborele decizional.

1. Există măsuri de control?
2. Este etapa special proiectată pentru a elimina sau reduce posibilitatea de apariție a unui risc potențial?
3. Există posibilitatea contaminării datorită apariției unui risc potențial peste nivelul acceptabil sau chiar să crească peste nivelele inacceptabile?
4. Poate o etapă ulterioară să elimine un risc potențial identificat sau să reducă posibilitatea de apariție a unui risc potențial la un nivel acceptabil?

Totodată, în urma evaluării s-a ajuns la concluzia că etapa corespunzătoare pasteurizării constituie cel mai ridicat risc potențial în obținerea unui băuturi salubre. Pasteurizarea sucului este necesară pentru distrugerea microorganismelor capabile să se înmulțească în timpul depozitării și pentru inactivarea enzimelor cu scopul prevenirii modificării, degradării, oxidării substanțelor nutritive și responsabile de culoarea sucului.

În tabelul 1.11 este prezentat planul HACCP aplicat PCC corespunzător etapei de pasteurizare.

Tabelul 1.11. Planul HACCP pentru procesul de preparare și îmbuteliere a nectarului la sticlă

ETAPA	Pericol(e) importante	Măsuri de control	PCC (nr.)	Limite critice	Monitorizare	Măsuri acțiuni corective și	Înregistrări documente	Responsabilități
-------	-----------------------	-------------------	-----------	----------------	--------------	-----------------------------	------------------------	------------------

<b>PASTEURIZARE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- NTG.</li> <li>-Bact. coliforme</li> <li>-Drojdii și mucegaiuri</li> <li>-Bact. acetice</li> <li>- Bact. lactice</li> <li>- Leuconostoc</li> <li>- Salmonella</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Monitorizare pasteurizare,</li> <li>- Etalonare senzor temperatură.</li> </ul>	PCC <sub>1</sub>	90±2°C 30 s	LA INTERVAL DE 30 MIN	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Izolare și tratare produs nepasteurizat,</li> <li>-Revizie pasteurizator,</li> <li>-Etalonare periodică senzor temperatură,</li> <li>-Instruire personal.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Fișă pasteurizare,</li> <li>-Memorie PLC.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Preparator</li> <li>-lab. CTC</li> <li>-Sef întreținere</li> <li>-Sef preparare</li> </ul>
---------------------	--	--	------------------	----------------	-----------------------	--	--	--

#### 1.9.4. Concluzii

Sistemul pentru siguranța alimentelor – HACCP acționează prin reguli de bună practică de igienă și producție, proceduri și instrucțiuni, pregătire profesională corespunzătoare, disciplină și conștiinciozitate, bună comunicare, sistem de înregistrare corect și complet și monitorizare în PCC.

Eficiența sistemului poate fi dovedită de un produs finit sigur la care analizele microbiologice și fizico-chimice să nu semnaleze contaminanți periculoși în afara limitelor maxime stabilite, lipsa reclamațiilor, lipsa abaterilor majore în PCC, creșterea solicitării produsului pe piață și acțiuni corective puține.

Menținerea în funcțiune a sistemului pentru siguranța sucurilor de fructe – nectar proiectat și implementat este asigurată dacă se planifică o derulare a principalelor acțiuni ale sistemului astfel:

Nr.crt.	Acțiune	Termen
1	Audit intern	Trimestrial
2	Reevaluare a planului HACCP	Anual
3	Revizuire a planului HACCP	În caz de schimbări
4	Analiza abateriilor de la limitele critice în PCC	Trimestrial
5	Revizuire în caz de tendințe de reclamare	Lunar
6	Simularea procedurii de rechemare	Anual
7	Noutăți tehnice	După caz
8	Analiza instruirii și reinstruirii pentru cerințe de operare	Trimestrial

Comunicarea este un factor important în buna implementare și funcționare a sistemului HACCP, pentru că astfel se asigură o legătură permanentă între toate compartimentele implicate, precum și între acestea și echipa HACCP și, ulterior, pe parcursul funcționării sistemului.

Programele HACCP sunt necesare atâta timp cât există și apar noi cerințe pentru producătorii din industria alimentară și a sucurilor din întreaga lume. Astfel, pentru ca operatorii din industria alimentară să fie certificați ca producători ISO, trebuie întocmit un plan HACCP. Dezvoltarea programelor HACCP a devenit un segment important a siguranței alimentare pentru industria alimentară și cea a sucurilor, iar implementarea unui sistem HACCP este o muncă laborioasă, specifică fiecărei companii.

## 1.10. Modelarea matematică

### 1.10.1. Considerații generale. Clasificarea modelelor

Tendința actuală de cercetare se caracterizează printr-o utilizare mai mare a calculatorului în studierea fenomenelor din ingineria chimică. Domeniul de utilizare îl reprezintă analiza de date, respectiv simularea de fenomene chimice, fizice, biologice, etc. În domeniul chimiei și ingineriei chimice se lucrează cu modele de diverse tipuri.

Modelul reprezintă o simplificare, o reflectare parțială a fenomenului sau obiectului original, neglijându-se anumite laturi neesențiale pentru studiul căruia îi este destinat, cu scopul de a oferi un material mai accesibil investigației teoretice sau experimentale.

**Modelul matematic** al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, ce caracterizează și descriu interdependențele dintre parametri constructivi și funcționali ai sistemului. Prezența inecuațiilor în model se datorează unor restricții cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv [75-79].

Elaborarea unui model corect și eficient al unui sistem original reprezintă o sinteză a ceea ce se cunoaște despre acel sistem. Paradoxal este faptul că, pentru a modela corect un fenomen, este necesară cunoașterea cât mai cuprinzătoare a acestuia, ceea ce este în opoziție cu nevoia de a-l cerceta. De asemenea, modelul trebuie să fie adecvat scopului propus. Astfel, un model excesiv de complicat, care își propune să aibă în vedere toate aspectele și detaliile posibile ale fenomenului original, poate deveni costisitor, greoi sau chiar inoperant, iar un model simplist, prea sumar, poate fi incorect, ca urmare a neglijării unor aspecte importante ale sistemului investigat.

Modelarea sistemelor poate fi abordată și prin optica teoriei sistemelor, care, prin domeniile de modelare, conducere și reglare a sistemelor își găsește multe aplicații în experimentele chimice, monitorizare, etc.

Conceptul de *model matematic* este cunoscut și denumit în știința denumită teoria sistemelor.

Modelele se pot referi la indivizi, la sisteme chimice și vizează comportarea acestora în regim staționar sau regim dinamic.

Modelarea matematică este utilă în toate fazele de dezvoltare ale unei teorii, cercetări științifice sau tehnice, ea aducând o serie de avantaje certe [80-83]:

- aprofundarea cunoașterii și înțelegerii fenomenului sau procesului (trebuie luate în considerare secvențe complexe cauze – efect, interdependențele dintre variabile);
- proiectarea optimală a instalațiilor de cercetare sau producție (dimensionarea utilajelor și evaluări ale parametrilor pe baza datelor obținute pe instalații pilot, studiul efectelor modificărilor în dimensiuni, structura optimală a fluxului tehnologic, etc.);
- optimizarea exploatarei instalațiilor în funcțiune;
- controlul optimal, etc.

În construcția modelului se adoptă, în general, o linie de compromis între cerințele legate de o descriere riguroasă a fenomenului sau procesului (ecuații complexe) și posibilitățile de simulare numerică. Nu este necesar ca modelul să constituie o descriere extrem de amănunțită a mecanismelor reale din sistem. El trebuie să aibă gradul de complexitate minim cerut de scopul pentru care a fost construit.

În ceea ce privește clasificarea, există mai multe criterii utilizabile:

- forma ecuațiilor (liniare – neliniare, parametri concentrați – parametri distribuiți);
- gradul de cunoaștere al parametrilor modelului (deterministe – când fiecărui parametru sau variabile independente  $i$  se poate atribui o valoare bine definită; stohastice – parametri sau variabilelor procesului au valori care se pot exprima doar probabilistic).

Din punct de vedere al modului de deducere al relațiilor dintre variabile, se deosebesc următoarele tipuri de modele [77,82,83]:

- *modele analitice* – bazate pe cunoașterea legilor fizicii și chimiei care guvernează starea și evoluția sistemului studiat. La determinarea acestor tipuri de modele se pornește de la adoptarea unor ipoteze, logic justificate, prin care se particularizează și se simplifică sistemul analizat. În continuare, se scriu ecuațiile diferențiale, care descriu fenomenologia proceselor de transformare specifice sistemului, după care se integrează aceste ecuații pentru câteva cazuri particulare idealizate, considerate ca stări limită. Verificarea experimentală a modelelor propuse este foarte importantă;

- *modele statistice* (numite și *empirice* sau *experimentale*) – bazate pe corelarea datelor experimentale. În cazul modelării empirice, se renunță în mod deliberat la analiza detaliată a fenomenelor care au loc în sistem și a interacțiunii dintre ele, urmărindu-se exclusiv stabilirea, pe principiile statisticii matematice și analizei regresionale, a legăturii dintre variabilele de ieșire și variabilele independente ale sistemului într-o formă matematică cât mai simplă (cel mai des, polinomială), adaptabilă calculului automat și utilizabilă nemijlocit în aplicații practice. Domeniul de valabilitate al acestor modele se rezumă la domeniul în care au fost modificate variabilele.

- *modele analitico-experimentale (mixte)* – deducerea modelului se realizează mixt: pe baza relațiilor dintre variabile se stabilește structura modelului, iar prin prelucrarea statistică a datelor experimentale se obțin coeficienții din ecuații [84-86].

Experiența acumulată arată că eficiența de ansamblu a modelării analitice scade, iar a modelării empirice crește pe măsură ce complexitatea și caracterul difuz al sistemelor analizate se accentuează [87]. De aici, rezultă importanța cercetărilor experimentale în inginerie și implicit în perfecționarea sistemelor tehnologice.

Interesul pentru modelarea sistemelor a crescut considerabil. Motivații ale acestui fapt trebuie căutate în numeroase aplicații pe care modelarea sistemelor le are în foarte multe domenii. Modelarea proceselor industriale în scopul ameliorării cunoașterii acestora sau/și al conducerii lor este în continuă dezvoltare, propulsată fiind de explozia din domeniul informaticii, care a dus la apariția de noi limbaje care oferă facilități reale în simularea comportării proceselor pe baza modelelor matematice.

Aplicarea modelării matematice și a simulării are priză tot mai mare, fiind de un real ajutor mai ales în domeniile de automatizare și optimizare a proceselor chimice [88].

Modelarea experimentală constă în determinarea unui model pentru un proces sau sistem cunoscând variabilele de intrare și ieșire. Experiența a arătat că o astfel de abordare conduce la modele simple, însă proiectarea experimentului pentru culegerea datelor nu este în nici un caz o problemă simplistă.

În fig. 1.21 este prezentată schema logică de desfășurare a modelării unui proces.

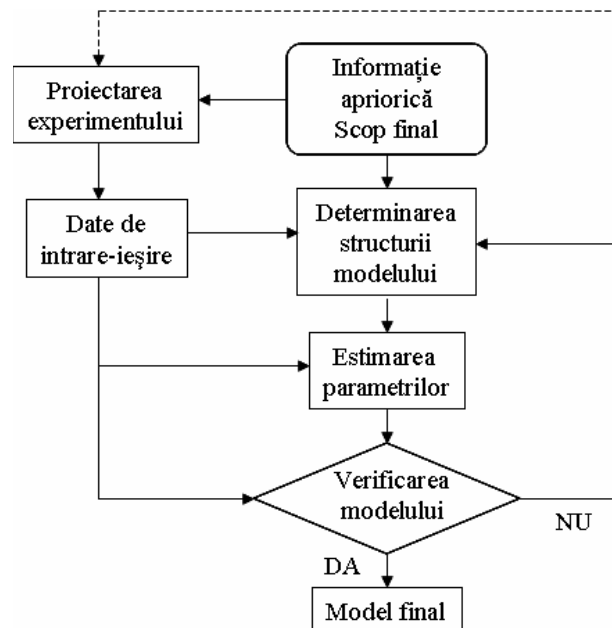


Fig. 1.21. Schema logică de desfășurare a modelării unui proces [89]

De cele mai multe ori este avantajoasă cuplarea modelării analitice cu cea experimentală. Ori de câte ori este posibil, identificarea mixtă este de preferat datorită posibilităților practic nelimitate de utilizare a programelor de calcul automat. Determinarea analitică a parametrilor este în general foarte dificilă, în consecință parametri vor fi estimați utilizând date experimentale. Într-o astfel de abordare, modelarea analitică furnizează informații apriorice procedurii de modelare experimentală. Etapa efectivă de modelare a procesului este cea experimentală.

Fig. 1.22 relevă corelarea dintre cunoștințele analitice și cele obținute pe bază de experiment în elaborarea modelului matematic [77].

Pe baza legilor fizico-chimice care guvernează fenomenul sau procesul, se stabilește structura modelului (forma ecuațiilor care descriu relațiile dintre variabilele procesului). În cazul în care structura este prea complexă pentru scopul pentru care a fost construit modelul, se trece la liniarizarea și reducerea ecuațiilor cu derivate parțiale. O astfel de necesitate poate apare în cazul conducerii procesului cu calculatorul: dacă se utilizează un model prea complex, calculatorul ar pierde prea mult timp cu soluționarea ecuațiilor, soluția fiind obținută prea târziu, în proces putând avea loc între timp alte evoluții.

Liniarizarea se poate face prin dezvoltarea ecuațiilor în serie Taylor – Lagrange în jurul punctului de funcționare normală. Reducerea se poate realiza prin utilizarea unor ecuații de bilanț pe zone, de exemplu ale unui utilaj (în lungul coordonatei axiale), fiecare ecuație cu derivate parțiale fiind transformată într-un sistem de ecuații diferențiale ordinare.



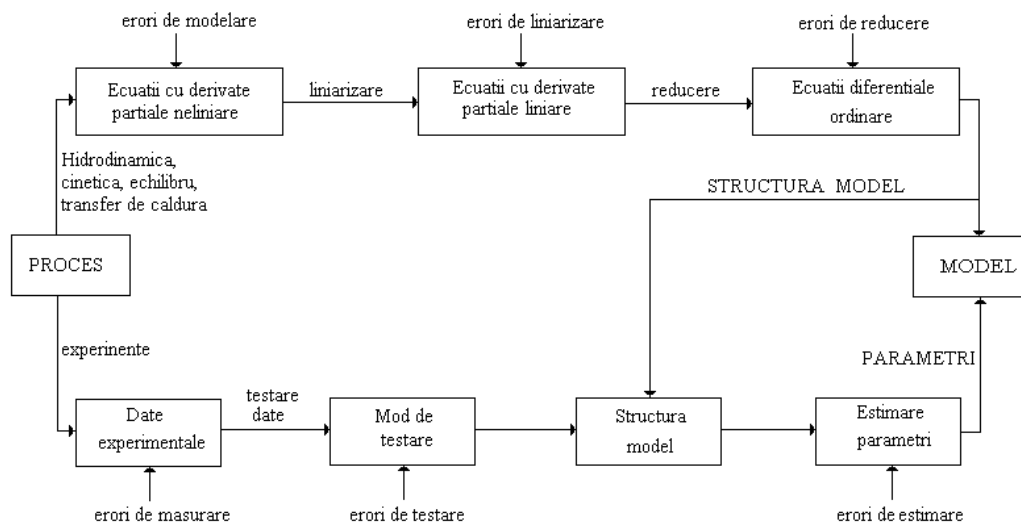


Fig. 1.22. Corelarea dintre cunoștințele teoretice și cele experimentale în elaborarea modelului matematic [77]

Coefficienții ecuațiilor se vor determina prin prelucrarea datelor obținute experimental. Datele experimentale trebuie să fie mai întâi unui proces de validare în vederea eliminării seturilor care au fost afectate de erori (determinarea bilanșurilor de materiale și termice – în cazul în care este vorba de regim staționar, teste statistice). Pe baza structurii stabilite pentru ecuațiile modelului și pe baza datelor experimentale validate, se trece la determinarea parametrilor modelului: prin estimare se urmărește ca diferența între valorile mărimilor de ieșire în cazul procesului și modelului să fie cât mai mică.

Se folosesc criteriile de eroare cum ar fi eroarea medie pătratică. Un astfel de model este valabil doar în limitele în care au fost modificați parametri.

Modelarea matematică a proceselor chimice presupune următoarele etape mai importante [90]:

- I. Colectarea, analiza și interpretarea datelor experimentale.
- II. Formularea legilor empirice care descriu procesul.
- III. Elaborarea modelului matematic.
- IV. Testarea modelului matematic.
- V. Utilizarea modelului obținut.

Problemele care se pun în *prima etapă* țin mai ales de domeniul statisticii. O strategie de analiză a fenomenului sau a procesului cuprinde formularea problemei, a obiectivelor și criteriilor de apreciere.

A *doua etapă* a procesului de modelare urmărește de fapt obținerea unui rezumat convenabil prezentat al cercetării experimentale. Această etapă presupune determinarea preliminară a relațiilor între elemente, analiza variabilelor, etc.

Ce mai esențială etapă este *a treia* care constă în elaborarea propriu-zisă a modelului matematic. Analiza unui anumit tip de model depinde de profunzimea cunoașterii sistemului studiat, de obiectivele propuse, de mijloacele de calcul și de instalațiile avute la dispoziție.

În *etapa a patra* se realizează testarea și validarea modelului. Valoarea unui model este dată de măsura în care predicțiile sale concordă cu realitatea. Dar stabilirea adecvantei unui model la realitate este deosebit de complexă. Încă din

etapele de elaborare a modelului este necesar să se mențină un echilibru rațional între precizia cerută modelului și cea a informațiilor primare de care se dispune. Se caută ca rezultatul modelului să aibă gradul de precizie al datelor care se introduc în model. La nivelul de cunoaștere atins astăzi în studiul sistemelor există posibilitatea dezvoltării mult mai riguroase decât precizia datelor care se utilizează și care provin din experiențe sau din formule aproximative. Modelul ridică de multe ori probleme interesante din punct de vedere strict matematic, dar lipsite de semnificație pentru procesul concret studiat. Orice model conține un anumit număr de parametri ce trebuie estimați pentru a compara predicțiile cu datele empirice. Este important ca parametri modelelor să fie studiați în condiții apropiate de cele existente în natură sau în sistemele reale. Precizia cu care trebuie determinați parametri depinde și de influența lor în model. Dacă un model conține parametri care nu pot fi estimați, el trebuie modificat astfel încât să devină verificabil.

A *cincea etapă* se referă la utilizarea modelelor obținute pentru progresul științific și tehnologic. Dincolo de simpla confirmare a modelului se pune problema utilizării pentru descoperirea unor aspecte încă necunoscute ale procesului studiat.

### 1.10.2. Modele statistice

În contextul continuu evolutiv al cercetării statistice se remarcă un aspect general. Acesta se referă la faptul că rezultatele fundamentale ale statisticii își găsesc aplicații aproape universale. Limbajul statisticii devine în prezent familiar oricărui cercetător, indiferent de domeniul specific al activității sale. Explicația acestui fenomen rezidă în faptul că în procesul de matematizare al științelor, statistica matematică, ca ramură a matematicii, prezintă cea mai mare pondere [91].

Modelul statistic al unui proces înlocuiește un model ipotetic, real (≡adevărat). Acesta ar putea fi obținut numai prin efectuarea unui număr infinit de experiențe. Dar statistica matematică este știința care urmărește explicarea fenomenelor de masă dintr-un număr relativ redus de observații. Limitând experiențele la numai o selecție din întreaga populație, problema devine una de inducție de la parte la întreg, metodă de inferență statistică. Ea folosește deci metode inductive de cercetare, plecând de la particular la general. Deoarece modelul adevărat nu poate fi atins, se preferă să se găsească două limite, una inferioară - alta superioară, în care să se încadreze răspunsul exact. De aceea se afirmă că limitele încadrează răspunsul exact cu probabilitatea respectivă care poate fi deliberat aleasă. Limitele respective definesc intervalul de încredere [92]. Firește, concluziile obținute prin inducție statistică nu sunt legități absolut sigure, însă gradul de incertitudine se poate calcula. Cunoscând gradul de incertitudine al concluziilor trase, metoda statistică de cercetare poate fi considerată o metodă matematică exactă [93].

Deci, cercetarea statistică pornește de la observarea unităților colectivității statistice după diferite caracteristici, materializată în strângerea datelor de bază și se continuă cu prelucrări și analize succesive care legitimează concluziile statistice. Aplicarea ecuațiilor statistice asupra rezultatelor experimentale obținute, permite definirea legilor statistice. Aceste legi acționează numai la nivelul colectivității, exprimând comportamentul ansamblului de unități și nu a fiecărei unități în parte [94].

Elaborarea experimentală a modelului matematic se impune fie când fenomenul sau procesul este insuficient cunoscut, fie când el este prea complex și se dorește un model mai simplu, bazat pe prelucrarea datelor experimentale [77,95].

Zadeh [96], definește identificarea ca fiind determinarea, pe baza unor seturi de valori ale mărimilor de intrare și a celor de ieșire, a încadrării unui sistem într-o clasă de sisteme față de care acesta este echivalent.

### Elemente matematice ale modelării statistice

Elaborarea modelelor statistice se bazează pe corelarea statistică a datelor experimentale. Valabilitatea acestor modele este limitată de domeniul în care au fost modificate variabilele. Funcția de eroare,  $E$  depinde de mărimile de ieșire ale procesului și modelului ( $y$  și respectiv  $y_m$ ):

$$E = E(y, y_m) \quad (1.11)$$

În general, etapele de desfășurare a identificării sunt următoarele:

- stabilirea structurii modelului;
- organizarea și realizarea experimentărilor pe instalația reală;
- interpretarea și prelucrarea rezultatelor;
- deducerea formei finale a ecuațiilor modelului și calculul coeficienților din ecuații (parametri modelului);
- verificarea modelului.

În cazul în care cunoștințele disponibile despre proces nu permit stabilirea structurii modelului, această operație se face în cadrul etapei de deducere a modelului.

Informații cu privire la structură pot fi obținute prin examinarea unui model analitic al procesului. Întrucât obținerea datelor este afectată de erori, în modelul experimental este introdusă o anumită incertitudine, fapt ce îi conferă un caracter probabilistic.

În continuare se va aborda problematica modelării statistice în regim staționar recurgând la următoarele etape [77]:

1. *Inventarierea variabilelor.*
2. *Alegerea formei modelului.*
3. *Obținerea și testarea datelor.*
4. *Determinarea coeficienților modelului.*
5. *Testarea modelului.*

#### 1. Inventarierea variabilelor

Întrucât variabilele ne semnificative se elimină de la sine în cadrul analizei de regresie, este recomandabilă o oarecare larghețe în stabilirea lor. Creșterea numărului de variabile face necesară, pentru același nivel de încredere în model, creșterea numărului de date experimentale. Cel mai sigur mod de a nu greși este examinarea unui model bazat pe ecuații de conservare (a unui model analitic).

#### 2. Alegerea formei modelului

În cazul elaborării unui model matematic pentru regim staționar, forma de bază a modelului este cea a unui sistem de ecuații algebrice.

Obișnuit, stabilirea numărului de ecuații se face pe baza împărțirii variabilelor în dependente (de ieșire) și independente (de intrare). Această împărțire este adesea o chestiune de experiență și de bun simț tehnic. Împărțirea se poate face și pe baza unui model dedus analitic.

Dacă  $u_1, u_2, \dots, u_m$  sunt variabile independente (de intrare) și  $y_1, \dots, y_k$  sunt variabilele dependente (de ieșire), pentru forma relațiilor de tipul:

$$y_j = f_j(u_1, u_2, \dots, u_m); \quad j=1, \dots, k \quad (1.12)$$

nu se pot indica reguli fixe (aceste relații constituie modelul matematic).

În cazul în care există o singură variabilă independentă, reprezentarea grafică a datelor experimentale poate să sugereze o anumită formă a ecuației.

Stabilirea formei ecuațiilor se mai poate face și prin analiza dimensională. În mod arbitrar, se poate alege pentru exprimarea dependenței o formă polinomială:

$$y(u_1, u_2, \dots, u_m) = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m + a_{11} \cdot u_1^2 + a_{12} \cdot u_1 \cdot u_2 + \dots + a_{1m} \cdot u_1 \cdot u_m + \dots + a_{mm} \cdot u_m^2 + \dots \quad (1.13)$$

Alegerea unei forme de tipul ecuației (1.13) este justificată de faptul că, în principiu, ea corespunde unei dezvoltări în serie trunchiată (de exemplu serie Taylor) a dependenței reale  $y(u_1, u_2, \dots, u_m)$ .

Avantajul principal al formei (1.13) îl constituie liniaritatea în raport cu coeficienții modelului ( $a_1, \dots, a_m, a_{11}, \dots, a_{1m}, \dots, a_{mm}$ ).

### **Obținerea și testarea datelor**

Experimentele trebuie să se desfășoare astfel încât:

- numărul datelor experimentale să fie suficient de mare pentru a putea determina coeficienții modelului;
- experimentele să fie astfel distribuite încât să acopere în mod uniform domeniul de variație al variabilelor;
- precizia determinărilor să fie corespunzătoare cerințelor impuse modelului.

Testarea și interpretarea datelor experimentale poate include aspecte referitoare la testarea reproductibilității datelor, verificarea omogenității dispersiilor și a normalității distribuțiilor, respectarea ecuațiilor de conservare (bilanț de materiale, termic) în cadrul fiecărui experiment, reconcilierea datelor de operare, reconciliere ce poate implica corectarea datelor preluate din instalație minimizând erorile în raport cu clasa de precizie a sistemelor de măsurare și evaluarea valorilor mărimilor nemăsurate [96].

## **4. Determinarea coeficienților modelului**

### **4.1. Estimatorul celor mai mici pătrate (metoda celor mai mici pătrate)**

Aplicarea estimatorului celor mai mici pătrate impune variabilelor de intrare și celor de ieșire o serie de condiții (regim staționar, mărimile de intrare nu sunt variabile aleatoare și sunt reciproc independente, iar cele de ieșire sunt variabile aleatoare de repartiție normală și cu dispersie constantă) a căror îndeplinire trebuie testată. O utilizare corectă a metodei celor mai mici pătrate implică de asemenea o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale [97].

*a) Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă - cazul dependenței liniare*

Pentru un proces cu o intrare  $u$  și o ieșire  $y$ , informații preliminare (fie un model analitic, fie reprezentarea grafică a datelor experimentale) au dus la concluzia că dependența dintre  $y$  și  $u$  este liniară:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u \quad (1.14)$$

Se presupune că măsurând concomitent intrarea și ieșirea s-a obținut următorul set de date:  $(u_1, \hat{y}_1), \dots, (u_n, \hat{y}_n)$ .

Conform metodei celor mai mici pătrate, suma pătratelor abaterii valorilor măsurate  $\hat{y}_i$  de la valorile  $y_i$  calculate pe baza relației (1.14) trebuie să fie minimă:

$$\begin{aligned} F(a_0, a_1) &= [\hat{y}_1 - (a_0 + a_1 \cdot u_1)]^2 + \dots + [\hat{y}_n - (a_0 + a_1 \cdot u_n)]^2 = \\ &= \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 = \min. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Estimarea coeficienților se realizează punând condiția de minim pentru funcția F: derivatele parțiale în raport cu coeficienții  $a_0, a_1$  se egalează cu zero.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial (a_0)} &= -2 \cdot \left[ n \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i - \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \right] = 0 \\ \frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial (a_1)} &= -2 \cdot \left[ a_0 \cdot \sum_{i=1}^n u_i + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{i=1}^n u_i \cdot \hat{y}_i \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.16)$$

Rezultă următorul sistem:

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i \\ \sum u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

Prin rezolvarea relației (1.17) se obțin coeficienții  $a_0$  și  $a_1$ .

*b) Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă – cazul dependenței neliniare*

Aici se pot întâlni două situații:

- dependența nu este liniară, dar este liniarizabilă.

Exemplu:

$$y = k \cdot e^{a \cdot u} \quad (1.18)$$

Prin logaritmare, relația (1.18) devine liniară, iar coeficienții se obțin prin rezolvarea sistemului (1.17), unde  $a_0 = \ln(k)$ , iar  $a_1 = a$ .

- dependența dintre  $y$  și  $u$  nu este liniarizabilă.

Exemplu:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u + a_2 \cdot u^2 \quad (1.19)$$

Pentru calculul coeficienților modelului se poate aplica tot metoda celor mai mici pătrate:

$$F(a_0, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i + a_2 \cdot u_i^2)]^2 = \min. \quad (1.20)$$

Egalând cu zero derivatele parțiale în raport cu coeficienții  $a_0, a_1$  și  $a_2$  după aranjarea termenilor, se obține următorul sistem matricial:

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i & \sum u_i^2 \\ \sum u_i & \sum u_i^2 & \sum u_i^3 \\ \sum u_i^2 & \sum u_i^3 & \sum u_i^4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \\ \sum u_i^2 \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (1.21)$$

a cărui rezolvare conduce la obținerea coeficienților modelului  $a_0$ ,  $a_1$  și  $a_2$ .

### c) Analiza de regresie multiplă

Cazul cel mai general al modelării statice este cazul procesului cu mai multe intrări  $u_1, \dots, u_m$  și o singură ieșire  $y$ . Problema determinării modelului pentru procesele cu mai multe intrări și mai multe ieșiri se reduce la acest caz (fiecare ieșire se exprimă în funcție de mărimile de intrare).

Dacă:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m \quad (1.22)$$

este forma modelului matematic (o ieșire și  $m$  intrări), determinarea coeficienților  $a_0, \dots, a_m$  se efectuează minimizând suma abaterilor pătratice ale valorilor măsurate ale ieșirii  $\hat{y}_i$  față de cele calculate pe baza relației (1.22).

$$F(a_0, \dots, a_m) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \min. \quad (1.23)$$

Dacă  $U$  este matricea valorilor măsurate ale variabilelor de intrare și  $Y$  este vectorul valorilor măsurate ale variabilei de ieșire:

$$U = \begin{bmatrix} 1 & u_{11} & u_{21} & \dots & u_{m1} \\ 1 & u_{12} & u_{22} & \dots & u_{m2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & u_{1n} & u_{2n} & \dots & u_{mn} \end{bmatrix}; \quad Y = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \dots \\ \hat{y}_n \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

atunci vectorul parametrilor modelului se calculează pe baza relației:

$$A = (U^T \cdot U)^{-1} \cdot U^T \cdot Y \quad (1.25)$$

O utilizare corectă a estimatorului celor mai mici pătrate implică o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale.

În cazul în care structura modelului este neliniară în raport cu parametri, punând din nou condiția de minim a sumei abaterilor pătratice ale valorilor măsurate față de cele calculate pe baza ecuației de regresie, se obține un sistem de ecuații algebrice neliniare. Rezolvarea unor astfel de sisteme este posibilă numeric utilizând tehnici specifice [98,99]: algoritmul Newton-Raphson, algoritmul Broyden, etc.

#### 4.2. Estimatorul generalizat al celor mai mici pătrate. Alți estimatori

Între premisele care stau la baza estimatorului celor mai mici pătrate este și aceea că dispersia  $\sigma^2$  este constantă (eroarea în determinarea variabilei dependente  $y$  nu depinde de valoarea ei absolută) [77].

Dacă dispersia lui  $y$  depinde de valoarea sa absolută, pentru a lua în considerare acest lucru, se poate introduce o mărime  $w$  care să cuantifice „importanța” punctelor luate în calcul. Cu cât dispersia măsurătorii este mai mare, cu atât „importanța” sa trebuie să fie mai mică. Pentru calculul parametrilor modelului, în cazul unui sistem liniar monovariabil, trebuie minimizată funcția:

$$F(a_0, a_1) = \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 \cdot w_i = \min. \quad (1.26)$$

Se ajunge astfel la estimatorul generalizat al celor mai mici pătrate. În cazul regresiei multiple, valoarea parametrilor modelului se obține din următoarea ecuație matriceală ( $W$  este matricea „importanțelor”):

$$A = [U^T \cdot W \cdot U]^{-1} \cdot U^T \cdot W \cdot Y \quad (1.27)$$

Estimatorul celor mai mici pătrate recursiv este un estimator secvențial: vectorul parametrilor modelului se obține ca o combinație liniară între estimația anterioară și un termen de corecție care depinde de eroarea dintre ultima măsurătoare și valoarea estimată a acesteia (se pornește fie cu un set de valori de start, fie primele seturi de date sunt utilizate pentru a obține vectorul start – de exemplu cu ajutorul estimatorului generalizat al celor mai mici pătrate – după care estimarea decurge secvențial) [98,99].

Alți estimatori, cum ar fi cel al verosimilității maxime și Bayes, impun definirea densității de probabilitate a lui  $y$  condiționată de parametri modelului și respectiv densitatea de probabilitate a parametrilor înșiși.

### 5. Testarea modelului

După calcularea parametrilor modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile modelului și datele furnizate de procesul real.

Adecvanța globală a modelului reprezintă capacitatea modelului identificat (cu structură precizată și parametri identificați) de a reprezenta datele experimentale cu o suficientă precizie în raport cu precizia (eroarea) experimentală [100].

Dacă modelul este adecvat, el poate fi acceptat cu condiția să nu poată fi simplificat, de pildă prin eliminarea unor termeni sau variabile (este necesară testarea semnificației coeficienților).

Drept indicatori ai adecvănței modelului se pot folosi:

#### Testul $F$ (Fischer)

În limbajul statisticii matematice, testul  $F$  sau criteriul  $F$  arată că pe baza unui număr mic de observații trebuie comparate dispersiile,  $s_e$  a două probe.

Criteriul Fischer,  $F_C$  se calculează cu expresia  $F_C = \frac{s_{e,max}^2}{s_{e,min}^2}$ , dintre cea mai

mare (maximă) și cea mai mică (minimă) dispersie. În funcție de gradele de libertate  $v_1$  și  $v_2$  ale celor două teste, în cazul unui nivel de încredere  $P=95\%$ , din tabele din literatura de specialitate se află valoarea criteriului Fischer ( $F_T$ ).

Se compară criteriul Fischer calculat,  $F_C$  cu criteriul Fischer tabelat,  $F_T$ . Dacă:

$F_C < F_T$  – dispersiile sunt omogene, nu diferă semnificativ;

$F_C > F_T$  – dispersiile sunt neomogene, se consideră că dispersia maximă corespunde unui test eronat și aceasta se reface. Se testează dispersia imediat inferioară celei maxime ș.a.m.d., până se obține  $F_C < F_T$  [93].

Testul Fischer se utilizează și pentru modele matematice cu o singură variabilă dependentă ( $y$ ) și mai multe independente ( $x$ ), dacă eroarea experimentală (considerată constantă) este necunoscută, dar evaluabilă din  $n_e$  experiențe replicabile [101]:

$$\sigma^2 \approx E(s_e^2); \quad s_e^2 = \frac{\sum_i^{n_e} (y_i - \bar{y})^2}{n_e - 1} \quad (1.28)$$

unde:  $E$  reprezintă media variabilei repartizate statistic, iar  $s_e^2$  dispersiile valorilor variabilelor față de mediile lor aritmetice.

*Dispersia de adecvanță  $\sigma^2$  :*

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{n - m - 1} \quad (1.29)$$

*Deviația standard (deviația medie pătratică) :*

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{n - m - 1}} \quad (1.30)$$

*Indicatorul preciziei modelului,  $R^2$ :*

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{calc}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (1.31)$$

*Coeficientul de corelare multiplă*

Coeficientul de corelare multiplă reprezintă o măsură a capacității „globale” a modelului de a reprezenta datele experimentale, chiar dacă pe porțiuni modelul este mai puțin adecvat.

Coeficientul de corelare multiplă trebuie să fie mai mare de 90%, fiind recomandabilă utilizarea numai împreună cu alte teste de adecvanță pentru model și calitatea estimatului:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}} \quad (1.32)$$

unde:  $n$  – numărul de seturi de date,



$m$  – numărul de variabile independente,  
 $y$  – variabila dependentă,  
 $y_{\text{calc}}$  – valoarea rezultată pentru  $y$  pe baza ecuației de regresie,  
 $\hat{y}_j$  - valoarea experimentală,  
 $\bar{y}$  - valoarea medie.

Dacă modelul nu este adecvat, se pot lua următoarele decizii:

- care nu implică schimbarea formei modelului (completarea datelor experimentale, modificarea intervalului de variație al factorilor, etc.);
- care implică schimbarea formei modelului și reluări ale determinărilor experimentale.

### 1.10.3. Modele neurale artificiale

#### 1.10.3.1. Introducere

Dezvoltarea sistemelor inteligente, unele inspirate din rețelele neurale biologice, au condus la avantaje numeroase în ceea ce privește rezolvarea unor probleme legate de validarea modelelor, predicție, optimizare, memorie asociativă, control [102]. Crearea și utilizarea rețelelor neurale artificiale a fost inițial motivată de încercarea de a simula prin calcul modalitatea de percepție și recunoaștere a formelor și de memorare a informației de către cortexul cerebral.

Inițiatori în studiul rețelelor neurale au fost McCulloch și Pitts în 1943, care la momentul elaborării primului model matematic, trecuseră 42 ani de la acceptarea neuronului ca și constituent al creierului, dar fără a se fi clarificat exact funcționalitatea sa. După 1963, când s-a clarificat modul de funcționare al cortexului cerebral, a mai fost necesară o perioadă îndelungată de timp până la apariția unor schimbări majore în principiul de bază al algoritmilor ce descriu Rețelele Neurale Artificiale (Minsky –1969– prin perceptronul multistrat și Rumelhart –1986– prin algoritmul de propagare înapoi) [103,104].

Pentru un proces oarecare descrierea fundamentală a funcționării în comportarea creierului uman constă în primirea stimulilor din mediul înconjurător. Receptorii transformă această informație în impulsuri electrice și le transmit rețelei neurale (neuroni și sinapse). După evaluarea din cadrul rețelei se elaborează un răspuns sub formă de acțiuni și impulsuri, care sunt transmise spre exterior.

În fig. 1.23 este prezentată schema neuronului biologic (celula nervoasă).

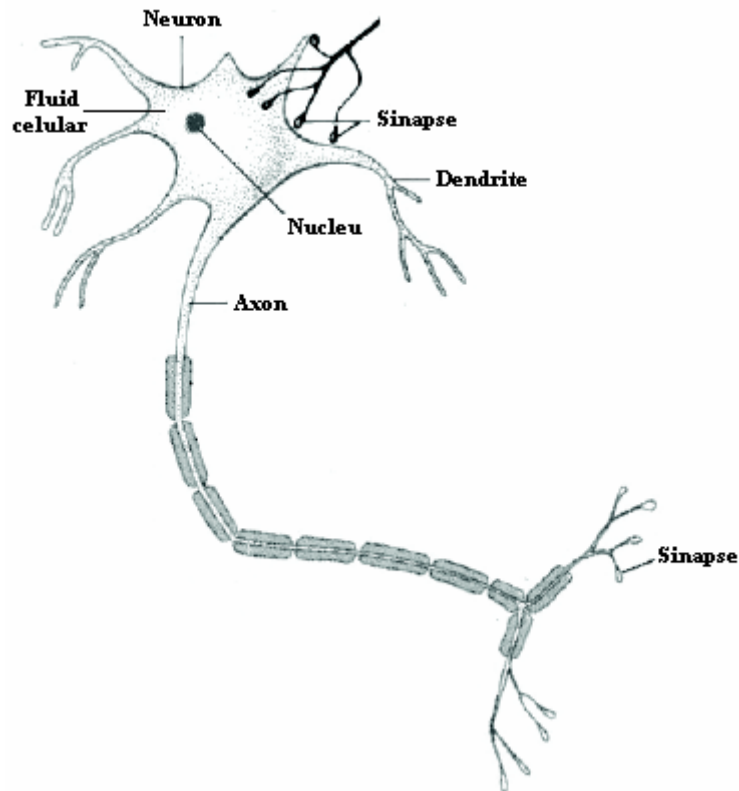


Fig. 1.23. Schema neuronului biologic

Celula nervoasă sau *neuronul* – este elementul fundamental al sistemului nervos central. Modalitatea de interconectare spațială a celulei nervoase este realizată prin intermediul unor zone de conductanță electrică îmbunătățită, denumite sinapse, și care constituie practic o legătură între axonul unui neuron și o dendrită a altui neuron, cu rol de comunicare între cele două celule [105,106].

Lucrarea de față nu își atribuie un caracter pregnant inovator în domeniul Rețelelor Neurale Artificiale, ci este axată pe o utilizare rațională și atent motivată de particularitățile aplicației, subliniindu-se superioritatea acestei forme de modelare în detrimentul modalităților clasice de abordare a fenomenelor specifice chimiei și ingineriei chimice.

Sunt vizate acele aplicații ale Rețelelor Neurale Artificiale în care se urmărește atât capacitatea de învățare a acestora cât și mecanismul de învățare și capacitatea de predicție pentru sisteme. Dacă pentru dependențele intrare-ieșiere simple, corelarea prin regresie multiliniară sau modele matematice rezolvate numeric sunt preferabile, pentru interdependențe complexe modelele corelaționale clasice sunt nesatisfăcătoare [107].

Modelele neurale se adresează exact acestor tipuri de procese în care dependența intrare-ieșiere este complexă și în care selecția și cuprinderea într-un model analitic a variabilelor este dacă nu imposibilă, foarte dificilă [108].

### 1.10.3.2. Rețele cu propagare înapoi (Backpropagation Networks)

Principiul de bază al acestui model este că erorile pentru unitățile de pe stratul ascuns sunt determinate prin propagare înapoi (by backpropagation) a erorilor de pe stratul de ieșire. Propagarea înapoi constituie o generalizare a *regulei delta* pentru funcții de activare neliniare aplicate rețelelor multistrat [109].

O rețea neurală cu propagare înainte (fig. 1.24) are o structură multistrat, fiecare strat primind intrările de pe stratul anterior și trimițând ieșirile stratului imediat următor. În cadrul unui strat nu există conexiuni între unitățile proprii. Unitățile de intrare sunt doar unități generatoare, în ele neavând loc nici un proces de prelucrare a datelor.

Activarea unităților ascunse se face prin aplicarea unei funcții  $F$  asupra ponderilor care le preced și adăugarea unei constante denumită *bias*, care nu este obligatorie. Ieșirea unității ascunse este distribuită stratului imediat următor de unități ascunse, care dacă e ultimul strat de unități ascunse, alimentează unitățile de pe stratul de ieșire.

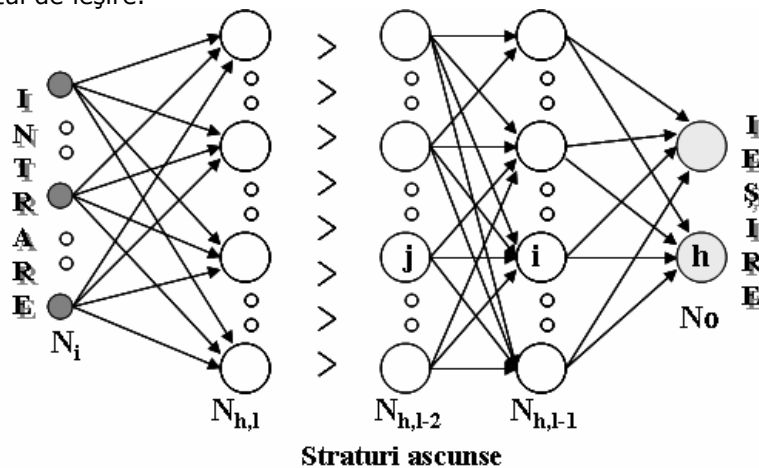


Fig. 1.24. Rețea neurală multistrat

Algoritmul de propagare înapoi poate fi aplicat oricărui tip de rețele cu oricât de multe straturi.

#### Generalizarea regulii delta [103]

Funcția de activare,  $F(i_i^p)$  este o funcție diferentiabilă a intrării dată de relația (1.33):

$$a_i^p = F(i_i^p) \quad (1.33)$$

în care  $a_i^p$  este ieșirea unității  $i$  obținută pentru intrarea  $i_i^p$  în cazul tiparului  $p$  (valoarea de activare a elementului  $i$  al rețelei pentru vectorul  $p$  aplicat la intrarea rețelei). Valoarea de intrare este obținută prin relația (1.34):

$$i_i^p = \sum_j w_{i,j} a_j^p + \theta_i \quad (1.34)$$

în care  $w_{i,j}$  ponderea conexiunii dintre unitatea  $i$  și unitatea  $j$ , iar  $\theta_i$  este o valoare tip *bias*.

Pentru obținerea unei generalizări complete a regulii *delta*, se admite:

- $\Delta^p \omega_{i,j}$  termenul de ajustare a ponderii conexiunii,
- $\eta_{i,j}$  rata de învățare asociată cu ponderea  $\omega_{i,j}$ .

$$\Delta^p w_{i,j} = -\eta \frac{\partial E^p}{\partial w_{i,j}} \quad (1.35)$$

Mărima  $E^p$  este definită ca eroarea pătratică totală pentru tiparul  $p$  la ieșire:

$$E^p = \frac{1}{2} \cdot \sum_p^{N_{tip}} (d_i^p - a_i^p)^2 \quad (1.36)$$

expresie ce denotă termenul care trebuie minimalizat pe parcursul rulării rețelei. Coeficientul  $1/2$  din fața expresiei este un coeficient de conveniență pentru simplificarea expresiei gradientului obținut prin derivare, acesta neafectând localizarea minimumului de eroare și nici procesul de minimizare în sine.  $d_i^p$  reprezintă elementele vectorului de ieșire dorite ale rețelei pentru tiparul  $p$  aplicat la intrarea rețelei.

Termenul erorii totale a rețelei la un anumit moment, este dat de suma erorilor tiparelor:

$$E_T = \sum_p^{N_{tip}} E^p \quad (1.37)$$

Se poate scrie:

$$\frac{\partial E^p}{\partial w_{i,j}} = \frac{\partial E^p}{\partial i_i^p} \frac{\partial i_i^p}{\partial w_{i,j}} \quad (1.38)$$

Al doilea factor rezultă din relația (1.38):

$$\frac{\partial i_i^p}{\partial w_i^p} = a_j^p \quad (1.39)$$

Definind  $\delta_i^p$  ca semnalul de eroare asociat elementului  $i$  pentru vectorul  $p$  aplicat la intrarea rețelei:

$$\delta_i^p = -\frac{\partial E^p}{\partial i_i^p} \quad (1.40)$$

se obține o regulă nouă care este echivalentă cu regula *delta* constând într-un gradient descendent al suprafeței de eroare dacă schimbările ponderilor se vor face în concordanță cu relația (1.41):

$$\Delta^p w_{i,j} = \eta \cdot \delta_i^p \cdot a_j^p \quad (1.41)$$

Rămâne de demonstrat ce reprezintă  $\delta_i^p$  pentru fiecare unitate  $i$  din rețea. Pentru a calcula  $\delta_i^p$  se va aplica regula derivării înlănțuite pentru a se scrie derivata parțială ca un produs de doi factori, unul reflectând variația erorii ca funcție de ieșire, iar celălalt schimbarea ieșirii ca funcție de schimbarea intrării. Astfel, rezultă:

$$\delta_i^p = -\frac{\partial E^p}{\partial i_i^p} = -\frac{\partial E^p}{\partial a_i^p} \cdot \frac{\partial a_i^p}{\partial i_i^p} \quad (1.42)$$

Din relațiile 1.42 și 1.33 se observă că:

$$\frac{\partial a_i^p}{\partial i_i^p} = F'(i_i^p) \quad (1.43)$$

Expresie care este derivata funcției pentru unitatea  $i$ ,  $F'(i_i^p)$  evaluată la intrarea  $i_i^p$  a acestei unități. Pentru a calcula primul factor din relația (1.33) vor fi considerate două cazuri [109]:

*Unitatea  $i$  este o unitate de ieșire a rețelei.* În acest caz, din definiția erorii tiparului  $E^p$ , se obține:

$$\delta_i^p = (d_i^p - a_i^p) F'_i(i_i^p) \quad (1.44)$$

pentru o unitate de ieșire  $i$ .

*Unitatea  $i$  nu este o unitate de ieșire.* În acest caz, nu se cunoaște contribuția unității la eroarea de ieșire a rețelei. Deci, valoarea erorii, poate fi scrisă ca funcție de intrările din stratul ascuns spre stratul de ieșire:

$$E^p = E^p(i_1^p, i_2^p, \dots, i_i^p, \dots) \quad (1.45)$$

Utilizând aceeași regulă de derivare înlănțuită, rezultă:

$$\frac{\partial E^p}{\partial a_i^p} = \sum_{h=1}^{No} \frac{\partial E^p}{\partial i_h^p} \frac{\partial i_h^p}{\partial a_i^p} = \sum_{h=1}^{No} \frac{\partial E^p}{\partial i_h^p} \frac{\partial}{\partial a_i^p} \sum_{k=1}^{Nh} w_{hk} a_k^p = \sum_{h=1}^{No} \frac{\partial E^p}{\partial i_h^p} w_{h,i} = - \sum_{h=1}^{No} \delta_h^p w_{h,i} \quad (1.46)$$

Substituind rezultatul în ecuația (1.46), rezultă:

$$\delta_i^p = F'_i(i_i^p) \sum_{h=1}^{No} \delta_h^p w_{h,i} \quad (1.47)$$

Ecuațiile (1.44) și (1.46) redau o procedură de calcul a valorii lui  $\delta$  pentru toate unitățile din rețea care la rândul lor sunt utilizate pentru a calcula schimbările în valoare ale ponderilor în concordanță cu ecuația (1.41). Această procedură constituie generalizarea regulii delta pentru o rețea cu unități neliniare [111].

#### *Modul de lucru cu backpropagation*

Aplicarea *regulii delta* generalizată implică două faze prezentate schematic în fig. 1.25 [77,112]:

În decursul primei faze, se aplică intrarea și se propagă de-a lungul rețelei pentru calculul valorilor  $a_i^p$  pentru fiecare termen al unității de ieșire; această valoare este comparată cu valoarea dorită rezultând un semnal de eroare  $\delta_i^p$  pentru fiecare termen al unității de ieșire;

Cea de-a doua fază implică o trecere înapoi prin rețea în decursul căreia semnalul de eroare este transmis fiecărui element din rețea, calculându-se schimbările de pondere adecvate.

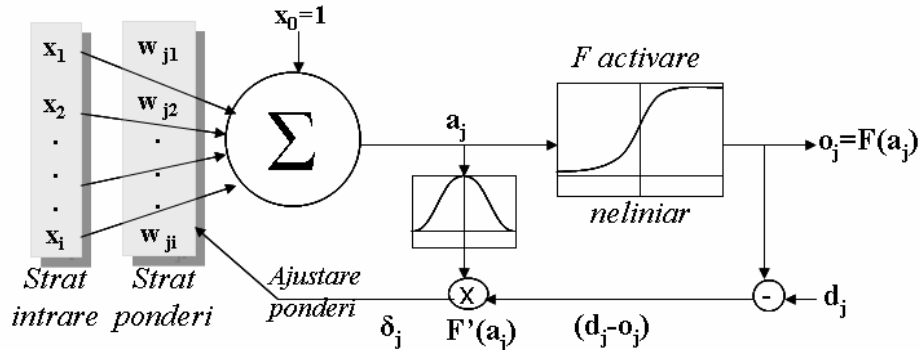


Fig. 1.25. Scema logică a unei rețele backpropagation

Ponderea conexiunii este ajustată cu o cantitate proporțională cu produsul semnalului de eroare  $\delta$  pe unitatea  $i$  primind intrarea iar ieșirea unității  $j$  trimitând acest semnal de-a lungul conexiunii:

$$\Delta^p \omega_{i,j} = \eta_{i,j} \delta_i^p a_j^p \quad (1.48)$$

Dacă unitatea este situată la ieșirea din rețea, semnalul de eroare este dat de:

$$\delta_k^p = (d_k^p - a_k^p) F'(z_k^p) \quad (1.49)$$

unde:  $z_k^p$  - intrarea netă a neuronului  $k$  pentru vectorul de intrare  $p$ .  
 $d_k^p$  - al  $k$ -lea element al vectorului de ieșire dorit al rețelei pentru vectorul  $p$  aplicat la intrarea rețelei.

Definită ca funcție de activare sigmoidă, funcția  $F$  este:

$$a_j^p = F(y_j^p) = \frac{1}{1 + e^{-y_j^p}} \quad (1.50)$$

Semnalul de eroare pentru o unitate de ieșire poate fi scris:

$$\delta_j^p = (d_j^p - a_j^p) a_j^p (1 - a_j^p) \quad (1.51)$$

Semnalul de eroare pentru o unitate ascunsă este determinat recursiv în termenii semnalelor de eroare ale unității cu care este direct conectată și ponderile acestor conexiuni. Pentru funcția de activare sigmoidă forma relației este (1.52):

$$\delta_j^p = F'(y_j^p) \sum_{k=1}^N \delta_k^p \omega_{j,k} = a_j^p (1 - a_j^p) \sum_{k=1}^N \delta_k^p \omega_{j,k} \quad (1.52)$$

## BIBLIOGRAFIE

1. L. Pîrvulescu, I. Gergen, D. Perju – *Spectral characterization of natural fruit juices quality, Agroalimentary processes and technologies*, VI, Editura EUROSTAMPA Timișoara, 2000, p. 211-214
2. Gh. Bădescu, M. Constantinescu, L. Bădescu, Gr. Isac „*Fructele și sănătatea*”, Editura Ceres, București, 1984
3. Natalia Tăutu-Stănescu „*Conservarea fructelor pentru iarnă*”, Editura CERES, București, 1978
4. Ionel Jianu, „*Concepte, sisteme și tehnici de analiză și control a produselor agroalimentare*”, Editura Eurostampa, Timișoara, 2000
5. B. Segal, R. Segal, I. Barbu, M. Novaceanu, G. Mihalca „*Tehnologia sucurilor limpezi din fructe*”, nr. 27, Centrul de material didactic și propagandă agricolă, București, 1977
6. B. Marănescu, **M. Glevitzky** „*Caracterizarea analitică a sucurilor carbogazoase de tip Cola*”, 3<sup>rd</sup> edition of New Trends in Chemistry Research, Timișoara, 10-11 nov. 2005, p.7
7. M. Uzuru, Gh. Câmpeanu „*Cercetări privind îmbunătățirea tehnologiei de obținere a sucurilor și nectarurilor din coacaze și zmeură*”, [www.unibuc.ro/eBooks/](http://www.unibuc.ro/eBooks/) Vol.1, cap.8, data consultării 18.02.2005
8. D.G. Constantinescu, E.M. Hațieganu „*Plantele medicinale*”, Editura Medicală, București, 1979
9. \*\*\*\* „*Mâncarea și sănătatea*”, The Reader’s digest Association Limited, London, Ed. Reader’s Digest, București, 2006
10. Richard Kinney „*Florida Citrus Packers*”, Food and Drug Administration, Rockville, 2004
11. L. Pîrvulescu, D. Perju „*Quality Research of Fruit Juice Using a Measuring System of the Global Antioxidant Capacity*”, Chem.Bull.“POLITEHNICA” Univ. Timișoara, vol. 47(61), 1-2, 2002, p.47-50
12. Y. Shinoda, M. Murata, S. Homma, H. Komura „*Browning and Decomposed Products of Model Orange Juice*”, Biosci.Biotechnol.Biochem. 68 (3), 529-536, 2004
13. A. Laza, G. Racz „*Plante medicinale și aromatice*”, Editura Ceres, București, 1975
14. Frederick J. Francis „*Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology*” (2<sup>nd</sup> Edition), Beverages: Carbonated, Editura John Wiley&Sons, 2003, p.171-176
15. H. Diehl, A. Ludington „*Tablete de stil de viață*”, Editura Viață și Sănătate, București, 2006
16. R. Segal, I. Barbu „*Analiza senzorială a produselor alimentare*”, Editura Tehnică, București, 1982
17. Eleni Mangina, Ilias P. Vlachos „*The changing role of information technology in food and beverage logistics management: beverage network optimisation using intelligent agent technology*” Journal of Food Engineering, 70, (2005) p. 403-405
18. **M. Glevitzky**, B. Marinescu „*Analytical Mathematical Modeling and Chromatographic Study of Soft Drinks*”, 12<sup>th</sup> International Conference on Physical Chemistry, Bucharest, 2006, p.37
19. Constantintin Banu „*Manualul inginerului de industrie alimentară*”, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1998

20. \*\*\*\* Schoolsience, [www.schoolscience.co.uk](http://www.schoolscience.co.uk), data consultării 06.09.2005
21. Alan H. Varnam, Jane P. Sutherland „*Beverages - Food Products Series. Technology, chemistry and microbiology*”, vol.2, Aspen Publication, 1999
22. Nada O. Kassem, Jerry W. Lee „*Understanding Soft Drink Consumption Among Male Adolescents Using the Theory of Planned Behavior*”, Journal of Behavioral Medicine , Vol. 27, Nr. 3, 2004, p. 273 – 296
23. Philips R. Ashurst „*Food flavorings*”, 3<sup>rd</sup> edition, Blackwell Publishing, 2005
24. Philips R. Ashurst „*Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juice*”, second edition, Blackwell Publishing, Hereford, UK, 2005
25. M.D. Ranken, R.C. Kill, C.G. Baker „*Food Industries Manual*” 24<sup>th</sup> edition, Ed. Springer-Verlag, electronic release 2005
26. Andrea Maselli, John Dierking „*Influence of Dissolved CO<sub>2</sub> on the Measurement of Diet Berberages*” [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com), data consultării 12.02.2007
27. Constantin Banu „*Aditivi și ingrediente pentru industria alimentară*” Ed. Tehnică, București, 2000
28. Luminița Pîrvulescu „*Estimarea calității sucurilor de fructe cu ajutorul analizoarelor automate*” Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 2003
29. **M. Glevitzky**, G.A. Brusturean, D. Perju, G. Laslău, L. Matyas „*Studies Regarding the Variation of Carbon Dioxide in Certain Carbonated Beverages Stored in Polyethylene Terephthalate Bottles*” Chem.Bull Politehnica Univ., 50(64), 2005, p. 18-21
30. \*\*\*\* MO. 660 din 17 septembrie 2003 „*Norma din 5 august 2003 cu privire la natura, compoziția, fabricarea și etichetarea sucurilor din fructe și ale altor produse similare destinate consumului uman*”, data consultării: 22.05.2006
31. C. Muntean „*Tehnologii generale în industria alimentară*” (suport de curs), Facultatea de Horticultură, specializarea TPPA, Craiova, 2003
32. C.I. Beristain, F.Cruz-Sosa, C. Lobato-Calleros, R.Pedroza-Isas, M.E. Rodriguez-Huezo, J.R. Verde-Calvo „*Applications of soluble dietary fibers in beverages*”, Revista Mexicana de Ingenieria Quimica, vol. 5, Mexico, 2006, pag. 81-95
33. Erich Ziegler, Herta Ziegler „*Flavourings production, composition, application, regulations*”, Ed. Wiley, Wienheim, 1998
34. \*\*\*\* „*Vitamin C in food processing*”, Takeda Canada Vitamin & Food, Inc., data consultării 14.07.2007
35. T.R. Graumlich, J.E. Marcy, J.P. Adams „*Aseptically Packaged Orange Juice and Concentrate: A Review of the Influence of Processing and Packing Conditions on Quality*”, J. Agric. Food Chem. 1986, 34, 402-405
36. Constantin Banu „*Manualul inginerului de industrie alimentară*”, vol II, Ed.Tehnică, București, 2002
37. Valentina Dan „*Microbiologia alimentelor*” Editura Alma, Galați, 2001
38. Alfa Xenia Lupea „*Transformări ale biocompușilor procesați în scop alimentar*”, Ed. CEP USM, Chișinău, 2004
39. Constantin Banu „*Biotehnologii în industria alimentară*”, Ed.Tehnică, București, 2000
40. S.J. Forsythe, P.R. Hayes, „*Food Hygiene, microbiology and HACCP*”, Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland, 1998
41. B.M. Lund, Tony C. Baird-Parker and all „*Microbiological Safety and Quality of food*”, vol I, II, Ed. Springer-Verlag, electronic release 2005



42. Anthony J. Fontana „*Water activity's role in food safety and quality*” Deagon Devices, Washinton, data consultării: 01.02.2007
43. Andre M.K. Pedro, Marcia M.C. Ferreira „*Multivariate accelerated shelf-life testing: a novel approach for determining the shelf-life of foods*”, J. Chemometrics 2006; 20, p.76-83
44. T.P. Labuza „*Shelf-Life Dating of Foods*”, Food & Nutrition Press: Westport, UK, 1982
45. D. Kilcast, P. Subramanian „*The Stability and Shelf-Life of Food*”, CRC Prerss: New York, USA, 2000
46. C.M.D. Man, A.A. Jones „*Shelf - Life Evaluation of Foods*”, Blackie Academic & Professional, London, UK, 1996,
47. T.P. Labuza, M.K. Schmidl „*Accelerated self-life testing of foods*”, Food Technol., 1985, 39, p. 57-64
48. Dominic Man „*Shelf life*”, Ed. Blackwell Science, Londra, 2002
49. Cavadonga R. Arias, Jacqueline K. Burns, Lorrie M. Friedrich, Renee M. Goodrich, Mickey E. Parish „*Yeast Species Associated with Orange Juice: Evaluation of Different Identification Methods*”, Appl. Environ. Microbiol., vol. 68, nr.4, 2002, p. 1955-1961
50. M. González, M. Gallego, M. Valcárcel, J.Chromatogr. A 823 (1998), p.321,
51. Lili Wang, Xiao Zhang, Yiping Wang, Wei Wang „*Simultaneous determination of preservatives in soft drinks, yogurts and sauces by a novel solid-phase extraction element and thermal desorption-gas chromatography*”, Analytica Chimica Acta, 577 (2006), p.62-67
52. Yuki Shinoda, Masatsune Murata, Seiichi Homma, Hajime Komura „*Browning and Decomposed Products of Model Orange Juice*”, Biosci. Biotechnol. Biochem., 68 (3), 2004, p.529-536
53. N. Koca, H. Selen Burdurlu, F. Karadeniz „*Kinetics of Nonenzymatic Browning Reaction in Citrus Juice Concentrates during Storage*”, Turk J. Agric. For. 27, 2003, p.353-360
54. Audrey Morris, Audia Barnett, Olive-Jean Burrows „*Food Preservation. Food and nutrition Resource Manual for the Small-scale Food Processor in the Caribbean*”, vol.37, nr.3, 2004, p.119-126
55. Grahame W. Gould „*Preservation: past, present and future*”, British Medical Bulletin, 26, 2000, p. 84-96
56. Peter Piper, Claudia Ortiz Calderon, Kostas Hatzixanthis, Mehdi Mollapour „*Weak acid adaptation:the stress response that confers yeasts with resistance to organic acid food preservatives*”, Microbiology, 2001, 147, p.2635-2642
57. Alyce Stiles Battey, Siobain Duffy, Donald W. Schaffner „*Modeling mould spoilage in cold-filled ready-to-drink beverages by Aspergillus niger and Penicillium spinulosum*”, Food Microbiology, 2001, 18, p.521-529
58. G.L. Radu „*Tendințe actuale în biotehnologie*”, Ed. Ilex, București, 2001, pag 143
59. R.J. Nijveldt, E. van Nood, D.E.C. van Hoorn, P.G. Boelens, K. van Norren, P.A.M. van Leeuwen „*Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications*”, Am. J. Clin. Nutr. 2001, 74, p.418-425
60. R. Casagrande, S.R. Georgetti, W.A. Jr. Verri, J.R. Jabor, A.C. Santos, M.J.V. Fonseca „*Evaluation of Functional Stability of Quercetin as a Raw Material and in Different Topical Formulations by its Antilipoperoxidative Activity*” A.A.Ps.Pharm.Sci.Tech. 2006; 7(1): Art.10

61. \*\*\*\* LEGIS - H.G. nr. 924 din 11 august 2005, publicată în M.O. nr. 804 din 5 septembrie 2005 privind Aprobarea regulilor generale pentru igiena produselor alimentare, data consultării 20.01.2007,
62. \*\*\*\* SintACT® EON Programming SA – Ordinul 510/2003, M.Of. 660 din 17-sept-2003, data consultării 22.02.2007
63. G. Rotaru, C. Moraru „*Analiza riscurilor. Puncte critice de control*”, Editura Academică, Galați, 1997
64. A.W. Barendsz „*Food safety and total quality management*”, Elsevier Science-Food Control, Vol.9, Nr.2-3, p.163-170, 1998
65. Luc Van Looveren „*Directiva 1993/43/EEC Igiena alimentelor, HACCP – Codex Alimentarius*”, Euro Info Centre BE002 ANTWERPEN
66. Lgia Petrescu „*Primii pași în calitate*”, Tehnică și Tehnologie-Calitate și control, Nr.1, p.18-19, 2001
67. I.C. Bacivarov, D.G. Stoichițoiu „*Joseph M. Juran – O viață închinată calității*”, Asigurarea calității, Anul X, nr.40, 2004
68. Brad Rush „*Developing HACCP Programs in Grain-Based Brewing and Food Ingredient Production Facilities*”, MBAA TQ vol.43, no.1, 2006, p. 26-30
69. Maria-Silvia Rogoz „*Igiena și securitatea produselor alimentare în contextul integrării României în Uniunea Europeană*”, Revista Standardizarea, 6, 2005, p.1-3
70. John G. Surak „*HACCP and ISO development of a food safety management standard*”, Department of Food Science and Human Nutrition, Clemson University, USA
71. www.codexalimentarius.net, „*Codex Alimentarius 97/13*”, data consultării 30.01.2007
72. Laurian J. Unnevehr, Helen H. Jensen „*The Economic Implications of Using HACCP as a Food Safety Regulator Standard*”, Food Policy, Working Paper 99-WP 228,1998
73. Traian Teodoru „*Implementarea și creșterea sistemelor de management*”, Editura Conteca 94, București, 2004
74. \*\*\*\* „*Ghidul național de bune practici pentru siguranța alimentelor – Sistemul de siguranța alimentelor HACCP*”, Editura Uranus, București, 2006
75. Delia Perju, T.Todinca „*Automatizarea proceselor chimice*”, Centrul de multiplicare, vol.2, Timisoara, 1995
76. Delia Perju, M.Geantă, M.Șuta, Carmen Rusnac, „*Automatizarea proceselor chimice*”, Mirton, vol.2, Timisoara, 1998
77. T. Todinca, M. Geantă „*Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în MATLAB*”, Politehnica, Timișoara, 1999
78. Delia Perju, M. Șuta, T. Todinca, Carmen Rusnac, „*Echipamente de automatizare pneumatice de joasa presiune. Aplicații*”, Politehnica, Timisoara, 2001
79. Delia Perju, M.Șuta, Carmen Rusnac „*Echipamente de automatizare pneumatice de joasa presiune*”, Politehnica, Timisoara, 2003
80. O. Muntean, A. Woinaroschy, G. Bozga „*Aplicații la calculul reactoarelor chimice*”, Tehnica, Bucuresti, 1984
81. B.W. Bequette „*Process Dynamics. Modeling, Analysis and Simulation*”, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1998
82. G. Bozga, O. Muntean „*Reactoare chimice*”, Tehnică, vol.1, Bucuresti, 2000
83. A.Imre Lucaci, P.S.Agachi „*Optimizarea proceselor din industria chimică*”, Tehnică, Bucuresti, 2002

84. D. Perju, M. Şuta, D. Dumitrel, C. Tănasie, Proceedings of the 4<sup>th</sup>International Conference of PHD Students. University of Miskolc, Engineering Sciences 1, 359, 2003
85. D. Perju, M. Şuta, A. Căta, G.A. Brusturean, Proceedings of the 4<sup>th</sup>International Conference of PHD Students. University of Miskolc, 413, 2003
86. D. Perju, M. Şuta, C. Rusnac, G.A. Brusturean, *Revista de Chimie*, 54(3), 250, 2003
87. A. Nichici, E. Cicală, R. Mee „*Prelucrarea datelor experimentale. Curs si aplicatii*”, Centrul de multiplicare, Timisoara, 1996
88. Roger G. Franks „*Modelarea și simularea în ingineria chimică*”, Editura Tehnică, Bucureşti, 1979
89. M. Tertişco, P. Stoica „*Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor*”, Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1980
90. O. Iordache, Gh. Maria, S. Corbu, „*Modelarea statistică și estimarea parametrilor proceselor chimice*”, Editura Academiei Române, Bucureşti, 1991
91. Gh. Mihoc, V. Urseanu, Emiliana Ursianu „*Modele de analiză statistică*”, Editura Ştiinţifică și Enciclopedică, Bucureşti, 1982
92. R. Mihail „*Introducere în strategia experimentării, cu aplicații din tehnologia chimică*”, Editura Ştiinţifică și Pedagogică, Bucureşti, 1976
93. Andrei Glück „*Metode matematice în industria chimică*”, Editura Tehnică, Bucureşti, 1971
94. I.D. Resa, Şt. Petrescu, M. Precupaş, Al. Căra „*Probleme de statistică rezolvate pe calculator*”, Editura Facla, Timișoara, 1984
95. M. Titu, C. Oprean, E. Cicala, „*Statistica tehnica si control statistic*”, Univ. „Lucian Blaga”, Sibiu, 2001
96. L.A. Zadeh, C.A. Desoer „*Linear system theory*”, McGraw-Hill, New York; San Francisco; Toronto, 1963
97. Nasta Tănăsescu „*Modelarea matematică și simularea numerică a proceselor tehnologice din industria alimentară*”, Editura Matrix Rom, Bucureşti, 2000
98. S.Kilyeni, „*Metode numerice. Algoritme. Programe de calcul. Aplicatii in energetica*”, Ed. Orizonturi Universitare, ediția a 3-a, Timisoara, 2004
99. G.J. Borse, „*Numerical Methods with MATLAB®*”, PWS Publishing Company, Boston, 1997
100. Anthony J. Wheeler, Ahmad R. Ganji „*Introduction to Engineering Experimentation*”, Prentice Hall, New Jersey, 1996
101. A. Aloman „*Statistică și probabilitate în experimentul științific*”, Editura Matrix Rom, Bucureşti, 1998
102. Anil K. Jain, Jianchang Mao, K.M. Mohiuddin „*Artificial Neural Networks: A Tutorial*”, Computer, 1996, p.31-44
103. Mircea Geantă „*Utilizarea rețelelor neurale în ingineria chimică*”, Teză de doctorat, UP Timisoara, 1998
104. M. Geantă, B. Pancan, N. Vaszilcsin, M. Niculescu „*Modeling of the Bright-Nickel Electrodepositing Process using Neural Networks*”, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. Timișoara, vol. 43(57).2, 1998, p.356-363
105. Li Gao „*Evolutionary polymorphic neural networks in chemical engineering modeling*”, Dissertation, Faculty of New Jersey Institute of Technology, Departament of Chemical Engineering, 2001

106. Karl Nygren „*Stock Prediction – A Neural Network Approach*”, Master Thesis, Royal Institute of Technology, KTH, 2004
107. E.R. Duarte, L. Ender, Filho R. Maciel „*Advanced Control Strategy to a Fermentation Process to Obtain Ethanol*”, University of Campinas (UNICAMP) Spain, Brazil
108. S. Piche, J. Keeler, G. Martin, G. Boe, D. Johnson, M. Gerules „*Neural Network Based Model Predictive Control*”, Proceedings of Neural Information Processing System Conference, 2000
109. M. Geantă, N. Vasilcsin „*Prediction of Periodic Proprieties of Elements using an Artificial Neural Network*”, Chem. Bull.“POLITEHNICA” Univ. Timișoara, vol. 43(57).1, 1998, p.44-50
110. M. Geantă, Delia Perju „*The Main Parameters of Backpropagation Artificial Neural Network*”, Chem. Bull.“POLITEHNICA” Univ. Timișoara, vol. 42(56), 1997, p.35-430
111. Sebastian Seung „*Introduction to Neural Networks -Delta Rule and Gradient Descent*”, MIT Department of Brain and Cognitive Sciences, 2005
112. [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com), *Backpropagation*, data consultării 01.04.2007

## 2. MATERIALE, APARATURĂ ȘI METODE EXPERIMENTALE

### 2.1. Analiza parametrilor fizico-chimici folosiți în caracterizarea băuturilor răcoritoare

#### 2.1.1. Determinarea substanței uscate (SU) [1]

##### **Principiul metodei**

Conținutul în substanțe uscate solubile este determinat prin refractometrie. Este vorba de procentul de masă al zaharozei dintr-o soluție apoasă care în condițiile date, prezintă același indice de refracție ca produsul analizat.

Indicele de refracție al produsului este influențat de prezența altor substanțe solubile, de exemplu acizii organici, minerale, aminoacizi. Ținând cont de conținutul ridicat în acid al sucurilor de citrice și al concentratelor din sucul de citrice, este necesară o corecție a valorii în °Brix. Brixul este o unitate ce definește procentul de zahăr dizolvat (zaharoză).

##### **Mod de lucru**

Refractometrul trebuie să fie etalonat înaintea fiecărei grupe de măsurători conform instrucțiunilor producătorului. Înaintea fiecărei măsurători sau etalonări se clătește cu apă distilată suprafața de sticlă a refractometrului și apoi se îndepărtează cu hârtie de filtru urmele de apă. Se folosește un refractometru gradat cel puțin în 0,1% pentru zaharoză și echipat cu un dispozitiv ce permite efectuarea măsurătorilor la  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .



Fig. 2.1. Refractometrul Abbe RFM800

Înaintea oricărei măsurători, probele se agită bine. Produsele concentrate se analizează fără a fi diluate.

Pe prisma inferioară a refractometrului se pune o cantitate mică de probă. Aceasta trebuie să acopere în mod omogen suprafața de sticlă atunci când sistemul de prisme este închis.

Se așteaptă ca proba să atingă echilibrul său termic (aproximativ 30 s) și se efectuează măsurarea conform instrucțiunilor de utilizare a aparatului. Este importantă menținerea unei temperaturi constante pe parcursul măsurării. Se citește direct procentul conținutului în zaharoză cu o precizie de 0,1%.

### **Exprimarea rezultatelor**

Conținutul produsului în substanțe uscate solubile este exprimat în grame de zaharoză la 100 grame de produs. Rezultatul obținut reprezintă procentul de zahăr determinat refractometric. Pentru sucurile de citrice și concentratele din sucuri de citrice la rezultatul indicat de refractometru trebuie să fie efectuată o „corecție de aciditate” – Cor, cu ajutorul formulei următoare:

$$Cor = 0,012 + 0,193 \cdot m - 0,0004 \cdot m^2 \quad (2.1)$$

unde: m - aciditatea totală exprimată în acid citric anhidru (SR EN 12147:1999), în grame la o sută grame produs, la un pH = 8,1. Toate determinările S.U. prezentate în lucrare reprezintă valori corectate.

## **2.1.2. Determinarea acidității titrabile [2,3]**

### **Principiul metodei**

Titrarea probei de analizat cu soluție de hidroxid de sodiu, în prezența fenolftaleinei ca indicator sau se titrează potențiomtric, folosind un titrator cu electrod de pH.

### **Reactivi**

- hidroxid de sodiu, soluție 0,1 n, lipsit de carbonați.
- indicator fenolftaleină, soluție 1%.

### **Mod de lucru**

Proba se omogenizează prin agitare. Se cântărește într-un pahar Erlenmayer de 250 cm<sup>3</sup> o cantitate de 1 g probă, cântărită cu o precizie de 0,001g. Se adaugă 100-150 cm<sup>3</sup> apă distilată în porțiuni mici, sub agitare continuu pentru dizolvarea probei. Se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1n.

Titrarea se poate realiza în prezența fenolftaleinei până la roz persistent 1 minut, sau folosind un electrod de pH.

### **Calculul și exprimarea rezultatelor**

Aciditatea titrabilă la concentratele de fructe se exprimă în procente de acid citric și se calculează cu formula:

$$Ac = \frac{V_t \cdot N \cdot f \cdot 0,070}{m} \cdot 100 [\% \text{ acid citric}] \quad (2.2)$$

în care: V<sub>t</sub> – volumul soluției de hidroxid de sodiu 0,1 N folosit la titrare, [ml] ;

N – normalitatea soluției de hidroxid de sodiu, [mval/ml];

f – factorul soluției de hidroxid de sodiu 0,1 N;

m – cantitatea de probă luată pentru determinare, [g].

Factori de transformare:

0,064 miliechivalentul gram al acidului citric (0,070, pentru acid citric monohidrat);

0,067 miliechivalentul gram al acidului malic;  
 0,075 miliechivalentul gram al acidului tartric;  
 0,060 miliechivalentul gram al acidului acetic.

Pentru a transforma aciditatea din procente în g/l:

$$Ac = Ac [\% \text{ acid citric}] \cdot 10 \cdot \rho_{suc} [g / ml] \quad (2.3)$$

Pentru validarea rezultatelor, experimental s-a utilizat și un titrator automat Mettler Toledo prezentat în fig. 2.2.

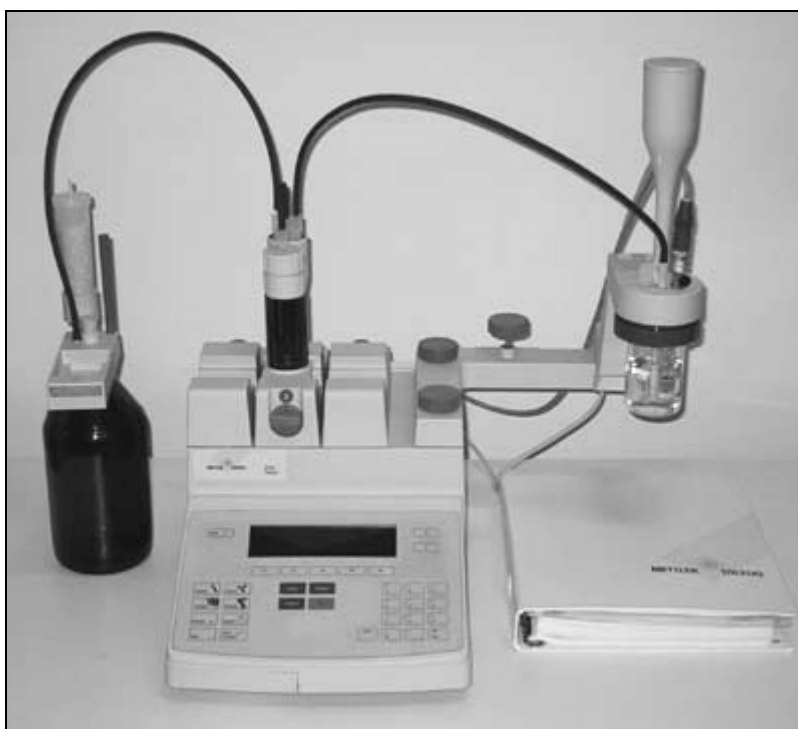


Fig. 2.2. Titrator automat Mettler Toledo DL53



### **2.1.3. Determinarea conținutului de dioxid de carbon. Metoda manometrică [4,5]**

Fig. 2.3. Afrometru

#### **Principiul metodei**

Determinarea conținutului de dioxid de carbon se realizează pe baza relației dintre cantitatea de dioxid de carbon dizolvat în probă și presiunea înregistrată la o anumită temperatură. Determinarea conținutului de dioxidului de carbon se face cu afrometrul; acesta este destinat determinării presiunii de dioxid de carbon în sticlele închise. Aparatul se compune din corpul propriu-zis, corpul mobil, garnitura de etanșare, acul de străpungere, manometrul gradat și brățara cu pârghia de strângere.

**Mod de lucru**

Aparatul se fixează cu corpul pe gâtul sticlei, în poziție verticală, astfel ca garnitura de cauciuc și acul perforator să se așeze pe dopul sticlei.

Apăsând pârghia de strângere acul perforază dopul pătrunzând în spațiul de deasupra lichidului. Garnitura de cauciuc asigură etanșarea, evitând pierderile de presiune, manometrul indicând presiunea dioxidului de carbon din spațiul de deasupra lichidului.

**Exprimarea rezultatelor**

În funcție de valoarea citită pe manometru și de temperatura la care se face determinarea, utilizând un tabel de corelare (tabelul 2.1.), se poate afla conținutul de dioxid de carbon al băuturii răcoritoare în g CO<sub>2</sub>/litru.

Tabelul 2.1. Conținutul de CO<sub>2</sub> în funcție de presiunea și temperatura probei

Presiune (bar)	Temperatura (°C)										
	0	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20
1	3,35	3,21	3,09	2,98	2,87	2,77	2,68	2,49	2,32	1,97	1,69
1,1	3,69	3,53	3,40	3,28	3,16	3,05	2,95	2,74	2,55	2,17	1,86
1,2	4,02	3,85	3,71	3,58	3,44	3,32	3,22	2,99	2,78	2,36	2,03
1,3	4,36	4,17	4,02	3,87	3,73	3,60	3,48	3,24	3,02	2,56	2,20
1,4	4,69	4,49	4,33	4,17	4,02	3,88	3,75	3,49	3,25	2,76	2,37
1,5	5,03	4,82	4,64	4,47	4,31	4,16	4,02	3,74	3,48	2,96	2,54
1,6	5,36	5,14	4,94	4,77	4,59	4,43	4,29	3,98	3,71	3,15	2,70
1,7	5,70	5,46	5,25	5,07	4,88	4,71	4,56	4,23	3,94	3,35	2,87
1,8	6,03	5,78	5,56	5,36	5,17	4,99	4,82	4,48	4,18	3,55	3,05
1,9	6,37	6,10	5,87	5,58	5,45	5,26	5,09	4,73	4,41	3,74	3,21
2	6,70	6,42	6,18	5,96	5,74	5,54	5,36	4,98	4,64	3,94	3,38

Solubilitatea dioxidului de carbon depinde de presiune și temperatură (fig. 2.4). Se observă cât de importantă este o temperatură scăzută pentru o carbonatare eficientă.

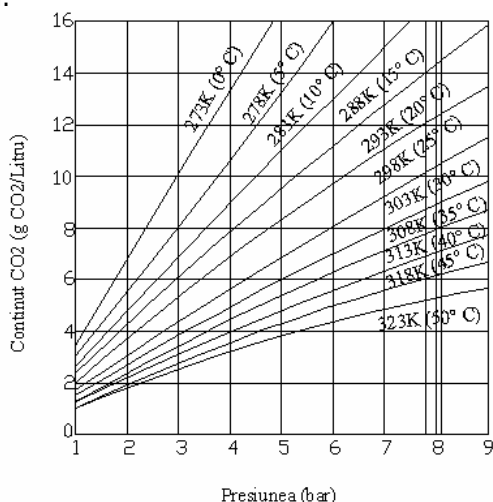


Fig. 2.4. Dependența conținutului de dioxid de carbon de temperatură și presiune



**2.1.4. Determinarea acidului ascorbic [6,7]****Principiul metodei**

Extracția acidului ascorbic din proba pentru analiză, cu soluție de acid oxalic și titrarea cu 2,6 diclorfenolindofenol, până la obținerea unei colorații roz-deschis.

**Reactivi**

1. Soluție de extracție 1‰ acid oxalic (1g acid oxalic dihidrat se dizolvă în apă distilată și se aduce la semn până la 1 litru);
2. Soluție acetat de sodiu 10% în apă distilată (apă oxigenată);
3. Soluție standard etalon acid ascorbic. Se cântăresc cu precizie 50 mg acid ascorbic într-un balon cotat de 50 cm<sup>3</sup> și se aduce la semn cu soluție de extracție. Soluția conține 1 mg acid ascorbic într-un cm<sup>3</sup>. Soluția nu este stabilă și se prepară la momentul utilizării.
4. Colorant indofenolic (2,6 diclorfenolindofenol) soluție (titrant DPIP). Se dizolvă 0,295mg 2,6 diclorfenolindofenol în 1 litru apă distilată agitând puternic, se filtrează și se adaugă 100 mg bicarbonat de sodiu. Această soluție se poate păstra într-un flacon de sticlă brună, la temperatura de 0÷5°C timp maxim de 15 zile. La fiecare utilizare se verifică cu soluție etalon de acid ascorbic.

**Mod de lucru****Etalonarea soluției de colorant indofenolic**

Într-un pahar Erlenmayer se introduc 10 ml apă distilată 15 ml soluție de extracție și 1 ml soluție de acetat de sodiu. Se adaugă 1 ml (V<sub>1</sub>) soluție etalon acid ascorbic. Se titrează repede cu soluție de colorant indofenolic până la apariția colorației roz-deschis (V<sub>2</sub>) care să persiste 30 s.

**Titrearea**

Într-un vas Erlenmayer se introduc 10 ml apă distilată, 15 ml soluție de extracție și 1 ml soluție de acetat de sodiu. Se adaugă 10 ml probă (V<sub>3</sub>). Se titrează cu soluție de colorant indofenolic, până la apariția colorației roz deschis (V<sub>4</sub>).

**Calculul și exprimarea rezultatelor**

Conținutul în acid ascorbic, exprimat în mg/l produs se calculează cu formula:

$$C = \frac{V_1 \cdot V_4}{V_2 \cdot V_3} \cdot C_1 \cdot 1000 \text{ [mg / l]} \quad (2.4)$$

în care: C – cantitatea de acid ascorbic (vitamina C), [mg/l];

V<sub>1</sub> – volumul soluției etalon de acid ascorbic, [ml];

V<sub>2</sub> – volumul soluției de colorant indofenolic folosit pentru titrarea soluției etalon de acid ascorbic, [ml];

V<sub>3</sub> – volumul probei luată pentru analiză, [ml];

V<sub>4</sub> – volumul probei de colorant indofenolic folosit pentru titrarea probei, [ml];

C<sub>1</sub> – concentrația în acid ascorbic a soluției etalon (1mg), [mg].

### 2.1.5. Măsurarea pH-ului [8]



Fig. 2.5. pH-metru WTW pH 340i

#### Principiul metodei

pH-ul este o măsură a activității ionilor de hidrogen și indică aciditatea. Poate fi măsurat prin determinarea potențialului electric dintre electrodul de sticlă și electrozii de referință folosind aparate standardizate.

#### Mod de lucru

Măsurarea pH-ului s-a realizat la 25°C cu pH-metru WTW pH 340i și a unei celule electrochimice: Electrode SenTix 81. Pentru aceeași probă măsurătorile s-au repetat de câte trei ori, rezultatul final fiind media aritmetică a acestora.

### 2.1.6. Măsurarea densității



Măsurarea densității probelor de suc s-a realizat în triplicate cu ajutorul unui aparat Densito 30PX, marca Mettler Toledo. Valoarea finală reprezintă media aritmetică a celor trei valori (fig. 2.6).

Fig. 2.6. Aparat Densito 30PX

### **2.1.7. Determinarea valorii activității apei [9]**

#### ***Principiul metodei***

Activitatea apei reprezintă raportul dintre presiunea de vapori a apei din produs și presiunea de vapori a apei pure la aceeași temperatură și este numeric egală cu 1/100 din umiditatea relativă generată de produs într-un sistem închis. Umiditatea relativă, rH poate fi calculată prin măsurarea indirectă de către senzori ai căror caracteristici fizice sau electrice sunt influențate de umiditatea relativă la care sunt expuși.



Fig. 2.7. Aquaspector AQS-2-TC

Activitatea apei pentru probele analizate s-a realizat cu Aquaspector AQS-2-TC, NAGY, prezentat în fig. 2.7, aparat prevăzut cu un senzor capacitiv de detectare a umidității din aerul din preajma probei. Probele lichide de suc au fost analizate la 20°C în (cutia din plastic) cuva aparatului, în care în prealabil s-a introdus praf diatomit-kieselgur ca mediu adsorbant. Pentru fiecare probă s-au realizat trei determinări, rezultatul final fiind media aritmetică a acestora.

### **2.1.8. Determinarea culorii și a clarității pentru concentratele clare de fructe [10]**

Culoarea unei băuturi răcoritoare sau a unui suc de fruct poate fi evaluată prin mai multe metode. Dacă produsul este limpede se poate determina prin măsurarea absorbției la una sau mai multe lungimi de undă.

Valorile alese depind în particular de culoarea produsului. Pentru un produs galben cum este sucul de mere, la evaluarea culorii sunt alese lungimile de undă de 465, 430 sau 420 nm. Valorile de °Brix alese pentru evaluarea culorii produselor finite sunt cuprinse între 11 și 12. [11].

Pentru determinări s-a utilizat spectrofotometrul Perkin Elmer UV/VIS, Lambda 20 prezentat în fig. 2.8.



Fig. 2.8. Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer, Lambda 20

### **Mod de lucru**

Sucul clar se diluează cu apă distilată pentru a obține o soluție de 11,5<sup>0</sup>Brix. Astfel într-un pahar Berzelius se cântărește cantitatea necesară de suc, calculată cu pătratul lui Peasson, pentru o cantitate de 100g soluție. Se adaugă apă până la 100 g. Se omogenizează soluția cu ajutorul unei baghete. Se verifică concentrația soluției preparate cu refractometrul. În cazul în care este necesar, se ajustează prin adăugare de apă sau suc, după caz, astfel încât concentrația să fie exact 11,5<sup>0</sup>Brix.

Soluției astfel preparate i se citește transmitanța la spectrofotometru. Citirea se face la 440 nm pentru determinarea culorii și la 625 nm pentru determinarea clarității.

## **2.2. Analiza microbiologică pentru băuturile juice sau nectar**

Conform normativelor interne [10] și [11,12], această operație se referă la metodele de analiză pentru băuturile ce conțin pulpă de fruct și care sunt ambalate în cutii Tetra Pak, pentru sucurile cu vitamine. Acest aspect (conținutul de pulpă de fruct) face imposibilă filtrarea datorită colmatării porilor și din această cauză analiza se limitează la 1 ml probă de analizat.

### **2.2.1. Analiza pentru drojdii și mucegaiuri**

#### **Principiul metodei**

Drojdii și mucegaiurile se pun în evidență prin creșterea pe medii corespunzătoare și numărarea acestora.

#### **Mod de lucru**

Însămânțarea

Se pipetează 1 ml probă de analizat și se depune în cutia Petri de 9 cm diametru peste care se adaugă 10 ml din mediu de cultură topit și răcit la 45°C. Se omogenizează conținutul prin agitare.

Mediul folosit: *Orangeserum Agar* (SM 14130-K – Merck-Chemicals Reagents 2005)

Incubarea se face la temperatura camerei (20-25°C), timp de 2-5 zile.

Numărarea coloniilor de drojdii și mucegaiuri crescute pe mediul de cultură se face cu ochiul liber pe întreaga suprafață a cutiei Petri.

Evaluare: absent/ml.

### **2.2.2. Analiza pentru numărul total de germeni**

#### **Principiul metodei**

Punerea în evidență în sucurile cu conținut de fruct a numărului de total de germeni se bazează pe însămânțarea produsului prin încorporarea în mediul de cultură și numărarea unităților formatoare de colonii dezvoltate în condițiile date.

#### **Mod de lucru**

Se pipetează 1 ml probă de analizat și se depune în cutia Petri de 9 cm diametru peste care se adaugă 10 ml din mediu de cultură topit și răcit la 45°C. Se omogenizează conținutul prin agitare.

Mediul folosit: *Standard Agar* (SM 4131-K - Merck-Chemicals Reagents 2005)

Incubare: se realizează la 37°C timp de 48±2 ore.

Evaluare: maxim 30 CFU/ml.

### **2.2.3. Analiza pentru bacterii coliforme**

#### **Mod de lucru**

Se pipetează 1 ml probă de analizat și se depune în cutia Petri de 9 cm diametru peste care se adaugă 10 ml din mediu de cultură topit și răcit la 45°C. Se omogenizează conținutul prin agitare.

Mediul folosit: *Endo Agar* (SM 141-58 K - Merck-Chemicals Reagents 2005)

Incubare: se realizează la 37°C pentru 24 ore.

Evaluare: absent/ml.

BIBLIOGRAFIE

1. \*\*\*\* ASRO-Standard român, Sucuri de fructe și de legume - Determinarea substanțelor uscate, Metoda refractometrică, SR EN 12143, N 85, 2003
2. \*\*\*\* IRS-Standard român, Băuturi răcoritoare. Metode de analiză - Determinarea acidității totale (Metoda uzuală), SR 2567-1, N 85, 1997,
3. \*\*\*\* Standard intern de firmă - European Drinks, Documente de referință: STAS 5952-79 Produse de legume și fructe. Determinarea acidității titrabile și acidității volatile
4. \*\*\*\* ASRO-Standard român, Băuturi răcoritoare. Metode de analiză- Determinarea dioxidului de carbon, SR 2567-2, N 85, 1999,
5. B. Segal, R. Segal, M. Novăceanu, C. Centurianu - Popescu „Îndrumar de control chimic și tehnic pentru industria băuturilor nealcoolice”, Nr. 26, Centrul de material didactic, București, 1977
6. Iosif Gergen „Analiza produselor agroalimentare. Principii, metode, aplicații”, Editura Eurostampa, Timișoara, 2004,
7. \*\*\*\* Standard intern de firmă - European Drinks, Rieni
8. AOAC Official Methods of Analysis 981.12 - pH of Acidified Foods, Vegetable Products, Processed, (1995), 42.1.04, p.2-3
9. AOAC Official Methods of Analysis 978.18 - Water Activity of Canned Vegetables, Vegetable Products, Processed, (1995), 42.1.03, p.1-2
10. \*\*\*\* Standard intern de firmă, SC European Drinks SA,
11. [www2.mst.dk/Udgiv/publications/2000/87-7944-134-3/pdf](http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2000/87-7944-134-3/pdf), „Cross-flow filtration of Fruit Juice”, 2000
12. Philips R. Ashurst „Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juice”, second edition, Blackwell Publishing, Hereford, UK, 2005

### **3. PARTEA EXPERIMENTALĂ**

În partea experimentală s-au efectuat cercetări în următoarele direcții:

- 1) Aprecierea degradării sucurilor naturale în timp prin:
  - Urmărirea evoluției caracteristicilor fizico-chimice și controlul microbiologic, al acestora, respectiv prin metoda de determinare accelerată a termenului de valabilitate (ASLD).
  - Elaborarea de scheme și modele matematice predictive a variației conținutului de dioxid de carbon funcție de principalii parametri fizico-chimici ai sucului. Utilizarea rețelelor neurale artificiale în stabilirea duratei de viață a sucurilor.
- 2) Studiul proprietăților de inhibare a degradării sucurilor naturale supuse la diferite tratamente termice (congelare, refrigerare) după care operația finală este pasteurizarea la diferite temperaturi.
- 3) Studii privind eficiența utilizării conservanților la protejarea sucurilor cu adaos de ingrediente funcționale.
- 4) Determinarea activității antioxidante a ingredientelor funcționale folosite în industria băuturilor răcoritoare. Protejarea sucurilor cu ajutorul agenților antioxidanți.
- 5) Influența etanșeității flacoanelor din PET asupra calității sucurilor carbogazoase.

### **3.1. Aspecte privind degradarea sucurilor în timp**

#### **3.1.1. Determinarea duratei de viață a sucurilor prin teste în timp/metoda ASLD**

##### **Considerente teoretice**

Dintre sucurile de citrice, sucul de portocale este cel mai apreciat și consumat datorită aromei sale și a conținutului ridicat de vitamina C. Calitatea și determinarea duratei de viață (termen de valabilitate) a acestuia se bazează în principal pe evoluția vitaminei C în timpul depozitării, dar sunt și alți parametri calitativi precum culoarea și aroma care sunt foarte importanți. În timp, vitamina C se oxidează, iar viteza de oxidare a acesteia depinde de condițiile de depozitare.

Deteriorarea sucului este cauzată în principal de prezența oxigenului. Efectele adverse ale prezenței acestuia sunt pe lângă oxidarea acidului ascorbic, îmbrunarea și dezvoltarea bacteriilor aerobe și a drojdiilor [1].

În prezent nevoile consumatorilor s-au diversificat; aceștia doresc produse de calitate superioară, cu aromă și textură corespunzătoare, fără a-și pierde valoarea lor nutrițională. Din aceste motive producătorii de sucuri trebuie să demareze studii cinetice privind influența paramerilor interni și externi, de fiecare dată când un produs nou sau îmbunătățit este lansat pe piață [2].

Metodele de analiză chimică sau fizico-chimică permit aprecierea nivelului de calitate al produselor. Utilizarea riguroasă a metodelor specifice de analiză permite obținerea de rezultate reproductibile, care pot fi analizate statistic. Acest mod analitic de tratare a problemei poate avea, în particular, numeroase utilizări în sistemul agroalimentar, permițând conceperea corectă a produselor, introducerea în producție a unui sistem de control și de asigurare a calității, chiar estimarea duratei de viață a produsului pe baza determinărilor statistice [3].

În scop aplicativ, s-au urmărit în timp evoluția parametrilor fizico-chimici pentru mai multe sortimente de băuturi răcoritoare comercializate în România, în vederea aprecierii comparative a rezultatelor și a estimării termenului de valabilitate a acestora. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Anexa 3.

Urmărirea unui test complet a duratei de viață pe întreaga durată de valabilitate pentru un produs obținut industrial cu durată lungă de viață poate consuma multe resurse și aduce întârzieri neesențiale în lansarea sa pe piață.

Pentru a evita această problemă cercetătorii din domeniul alimentar au demarat studii de determinarea accelerată a duratei de viață (ASLD), care constau în supunerea produsului la condiții relativ severe de depozitare. Astfel, cele mai riguroase condiții la care sunt supuse de obicei sucurile sunt temperaturi relative mari de depozitare [4,5,6,7].

Temperaturile pot fi ridicate cu câteva grade mai mult decât condițiile optime de depozitare în scopul accelerării reacțiilor. Astfel, aceste temperaturi sunt:

- în cazul produselor congelate se recomandă temperaturi de  $-7\div 0^{\circ}\text{C}$ ;
- în cazul produselor refrigerate se recomandă temperaturi între  $7\div 10^{\circ}\text{C}$ ;
- pentru produsele păstrate în mod obișnuit la temperatura camerei se utilizează temperaturi de la  $30\div 50^{\circ}\text{C}$ .

Studiul s-a realizat pe sucuri naturale de portocale deoarece acestea sunt produse alimentare foarte acide, cu pH cuprins între 2,5-3,5 și stabile în timp. Acest mediu acid este preferat doar pentru drojzii și mucegaiuri; în condiții de pH între 1,5-2,5 acestea înregistrează un minimum de creștere. Cu toate acestea adaosul de zahăr la produs întâlnit la majoritatea sucurilor naturale (nectaruri) favorizează



înmulțirea bacteriilor saprofite, a drojdiilor și a mucegaiurilor chiar și la temperaturi scăzute de păstrare a acestora.

Bacteria asociată fructelor și sucurilor de fructe este *Lactobacillus spp.* Aceasta determină transformarea zaharurilor solubile din compoziția acestora (zaharoză, glucoză, fructoză) în dioxid de carbon, acid lactic, acid acetic, butiric, alcool etilic (fermentație anaeroba lactică, alcoolică, butirică etc).

Unele tipuri de lactobacili se dezvoltă bine și la pH scăzut, deci vor fi capabile să metabolizeze și acizii organici caracteristici fructelor (acid citric, malic) cu formare de acid lactic și dioxid de carbon care se elimină. Ca urmare a acestor transformări aciditatea totală a sucului scade. Cu toate acestea în timp, datorită avansării procesului de fermentație a glucozei din suc aciditatea sucului crește [8].

Brixul este o unitate ce definește procentul de zahăr dizolvat (zaharoză); ex. o soluție de 12<sup>o</sup>Brix va conține 12% masice de zahăr.

În sucurile citrice solidele dizolvate sunt în principal zaharuri, acizi organici, dar sunt prezente, în cantități mai mici (portocale), sau mai mari (lămâie) sau alte substanțe care afectează citirile refractometrice standard.

O metodă mult mai rapidă folosită pentru a estima durata de viață, care în mod normal necesită perioade lungi de studiu și analize fizico-chimice, o constituie determinarea accelerată a duratei de viață (Accelerated shelf life determination - ASLD).

Efectul temperaturilor crescute asupra multor reacții chimice ca și reacțiile adverse adică schimbările care au loc în timpul depozitării sunt bine cunoscute [9].

În cazul în care îmbutelierea produsului se face la rece iar depozitarea se face la temperatura camerei toate procesele chimice, inclusiv cele care nu necesită prezența oxigenului vor avea loc mai repede decât în cazul produselor îmbuteliate la cald și apoi răcite. Chiar dacă ambalajele sunt confecționate din materiale cu barieră înaltă de protecție decolorarea și degradarea vitaminei C va avea loc repede. Dacă nu se poate controla temperatura de depozitare este recomandat un termen de valabilitate de 2-3 luni de la data fabricației [10].

În literatura de specialitate, un exemplu convingător ar fi cazul sucului de portocale fabricat din concentrat de fructe congelat și ambalat în cutii Tetra Pak, care după 6 luni la 20°C suferă modificări calitative similare cu 13 zile de menținere la 40°C, respectiv cu 5 zile de depozitare la 50°C [9].

Testele determinării accelerate a duratei de viață sunt limitate de faptul că prin condițiile extreme utilizate pentru a accelera degradarea pot apare efecte care nu vor avea loc niciodată la depozitarea normală, printre care:

- denaturarea proteinelor la temperaturi înalte;
- creșterea valorii activității apei la temperaturi ridicate, ceea ce afectează constanta de reacție;
- concentrarea reactanților în soluție în timpul congelării sau rezultați din precipitare;
- scăderea reacțiilor oxidative datorată scăderii solubilității oxigenului;
- inhibarea reacțiilor dependente de pH, datorate solubilității dependente de temperatură [11].

### **Scopul studiului**

Obiectul acestui studiu constă în a determina durata acceptabilă de viață a sucurilor naturale cu conținut variabil de fruct, prin monitorizarea în timp a caracteristicilor fizico-chimice.

**Modul de lucru**

Ca material de studiu s-au folosit sucuri naturale de portocale existente pe piață, ambalate în flacoane din PET la 1,5 l cu adaos de conservanți: benzoat de sodiu și sorbat de potasiu, respectiv aseptice în cutii Tetra Pak de 0,2 l, fără adaos de conservanți.

Probele de suc au fost păstrate în aceleași condiții la temperatura camerei.

Practic s-au efectuat lunar timp de 9 luni următoarele analize:

- analiza organoleptică (culoare, gust și miros),
- substanța uscată (SU), exprimată în °Brix,
- aciditatea sucurilor (Ac), exprimată în g/l acid citric,
- pH-ul,
- cantitatea de vitamina C, exprimată în mg/l.

Rezultatele obținute la analiza sucului de portocale (A) cu conținut de 5% fruct ambalat în recipient din PET de 1,5 l sunt prezentate în tabelul 3.1.1.

**Caracteristici organoleptice ale sucului de portocale 5% (produsul A) proaspăt:**

*-culoare portocalie, fluid, opalescență bună, miros și gust de coajă de portocală coaptă;*

*Obs. După aproximativ 8 luni de la data fabricației, produsul suferă modificări de gust, predomină o portocală prea coaptă, ușor fermentată deși produsul este sigur din punct de vedere microbiologic. Produsul prezintă o ușoară depunere după 6 luni și un inel fin la partea superioară a flaconului.*

În tabelul 3.1.1. este reprezentată variația în timp a parametrilor fizico-chimici ai produsului (A)

Tabelul 3.1.1. Evoluția unor parametri fizico-chimici ai produsului (A) în timp

<b>Timp [luni]</b>	<b>SU [°Brix]</b>	<b>Ac[g/l]</b>	<b>pH</b>	<b>Vit.C [mg/l]</b>
0	11,2	4,64	2,942	257,97
1	11,1	4,72	2,792	250,00
2	11,0	4,84	2,899	207,14
3	11,3	4,698	2,909	220,00
4	11,2	4,65	2,896	195,71
5	11,3	4,68	2,808	142,85
6	11,4	4,85	2,867	139,42
7	11,5	4,785	3,033	121,73
8	11,6	4,732	2,991	112,84
9	11,6	4,747	3,01	108,82

Dacă se reprezintă grafic variația parametrilor fizico-chimici: SU, Ac, pH în timp se observă o ușoară creștere a acestora (figura 3.1.1). Cantitatea de vitamina C în schimb înregistrează o scădere semnificativă (figura 3.1.3).

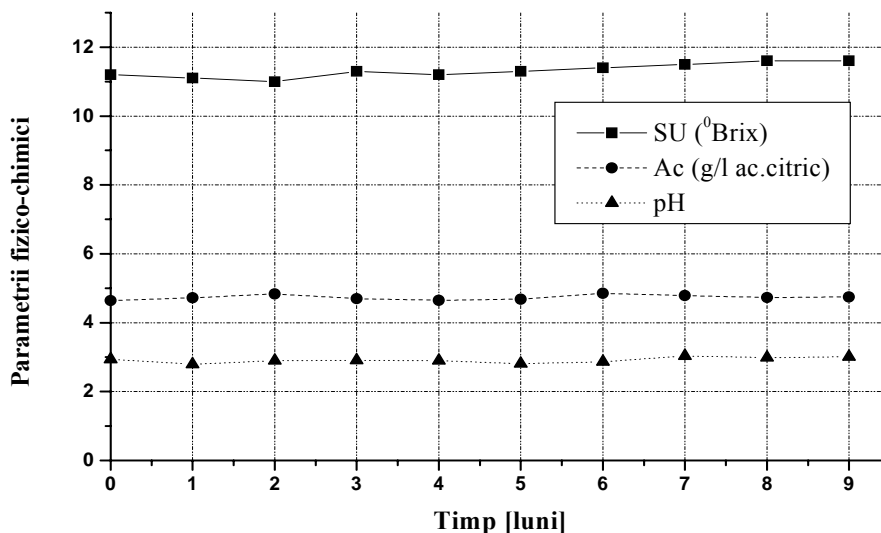


Fig.3.1.1 Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici analizați la sucul de portocale 5% (A) ambalat în flacon PET de 1,5 l

Comparativ rezultatele obținute la analiza sucului de portocale (B) cu conținut de 5% fruct ambalat în recipient PET de 1,5 l sunt prezentate în tabelul 3.1.2.

**Caracteristici organoleptice ale sucului de portocale 5% (produsul B) proaspăt:**

-culoare portocalie, fluid, opalescență bună, miros și gust de portocală coaptă, juicy.

Obs. După aproximativ 5 luni de la data fabricației produsul suferă modificări de gust, predomină o „portocală prea coaptă”, ușor fermentată deși produsul este sigur din punct de vedere microbiologic. Produsul prezintă înel pronunțat la gâtul flaconului și o ușoară depunere după 6 luni.

În tabelul 3.1.2. este reprezentată variația în timp a parametrilor fizico-chimici ai produsului (B)

Tabelul 3.1.2. Evoluția parametrilor fizico-chimici ai produsului (B) în timp

Timp [luni]	SU [°Brix]	Ac[g/l]	pH	Vit.C [mg/l]
0	10,9	5,01	2,918	304,34
1	10,8	5,00	2,892	302,00
2	11,1	5,03	2,896	211,42
3	11,3	4,72	2,892	178,57
4	11,3	4,76	2,899	210,00
5	11,4	4,77	2,743	157,14
6	11,4	4,81	2,846	166,66
7	11,5	4,77	3,041	118,84
8	11,6	4,825	3,039	116,85
9	11,6	4,786	3,033	120,58

În figura 3.1.2 este reprezentată grafic variația parametrilor fizico-chimici: SU, Ac, pH în timp.

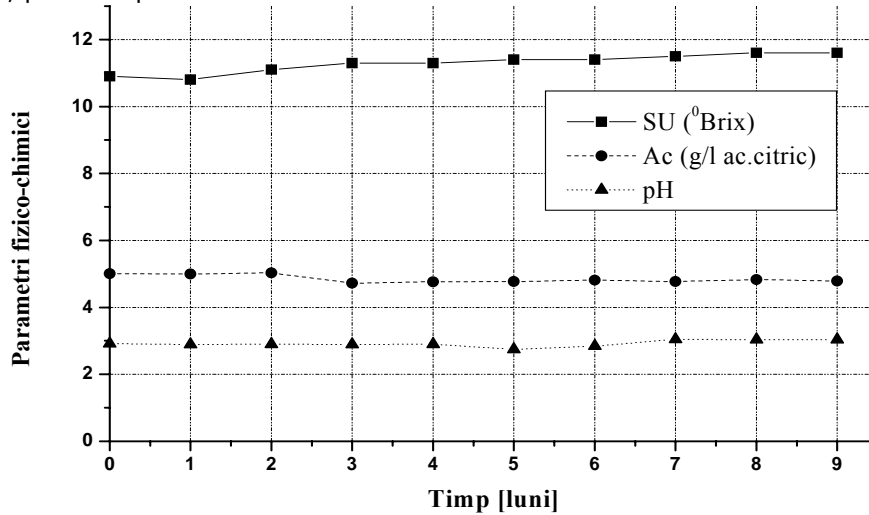


Fig.3.1.2 Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici analizați la suc de portocale 5% (B) ambalat în flacon PET de 1,5 l

În figura 3.1.2 sunt redată grafic dependența dintre variația parametrilor fizico-chimici: SU, Ac, pH și timp. Se observă o ușoară creștere a SU și a pH-ului. Aciditatea sucului (B) are o valoare inițială mai mare comparativ cu proba (A), dar care în timp scade.

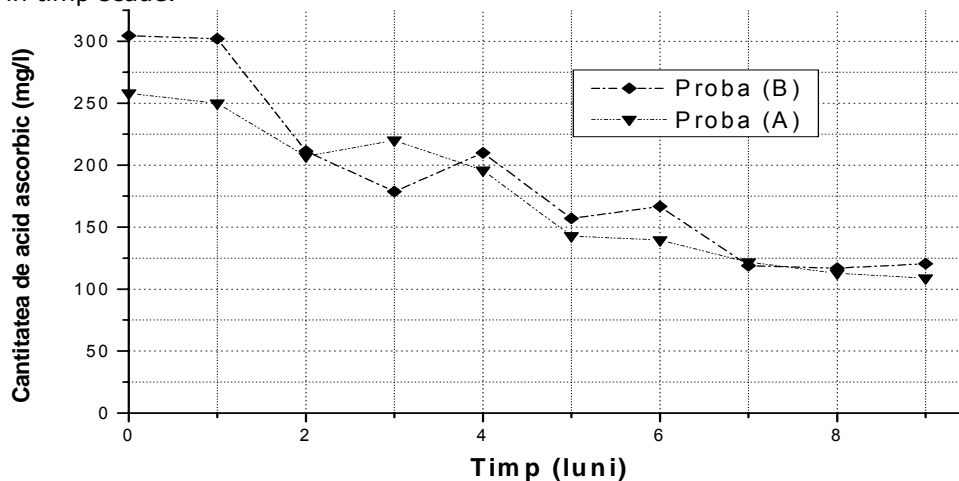


Fig.3.1.3. Evoluția în timp a cantității de acid ascorbic pentru suc de portocale (B) și proba (A)

Din figura 3.1.3. se observă că suc de portocale cu 5% fruct îmbuteliat în recipient PET înregistrează o pierdere semnificativă de vitamina C; după șapte luni de păstrare la temperatura camerei retenția de vitamina C exprimată în procente scade sub 50% indiferent de cantitatea inițială de vitamina C.

Rezultatele obținute la analiza unui suc de portocale cu conținut de 20% fruct ambalat în cutie Tetra Pak 1 l (C) sunt prezentate în tabelul 3.1.3.

**Caracteristici organoleptice ale produsului (C) ambalat în cutie Tetra Pak proaspăt:**

-culoare portocalie, fluid, semiopalescent, miros și gust de portocală coaptă, juicy, fresh

Obs. După aproximativ 5 luni de la data fabricării produsul suferă modificări de gust, predomină o „portocală prea coaptă”, uleioasă, "gust de fiert" deși produsul este sigur din punct de vedere microbiologic.

Tabelul 3.1.3. Evoluția parametrilor fizico-chimici ai produsului (C) în timp

Time [luni]	SU [°Brix]	Ac[g/l]	pH	Vit.C [mg/l]
0	10,2	2,750	3,461	618,57
1	10,1	2,820	3,440	625,00
2	10,3	2,693	3,406	533,33
3	10,2	2,731	3,400	534,33
4	10,3	2,778	3,413	535,29
5	10,3	2,677	3,445	492,85
6	10,3	2,745	3,390	482,35
7	10,5	2,993	3,455	473,52
8	10,3	2,993	3,464	449,25
9	10,4	3,025	3,445	438,25

Dacă se reprezintă grafic variația parametrilor fizico-chimici SU, Ac, pH în timp se observă o ușoară creștere a substanței uscate și a acidității. Aciditatea sucului ambalat la Tetra Pak este mai mică decât în cazul produselor ambalate la PET, iar pH-ul are valori mai ridicate.

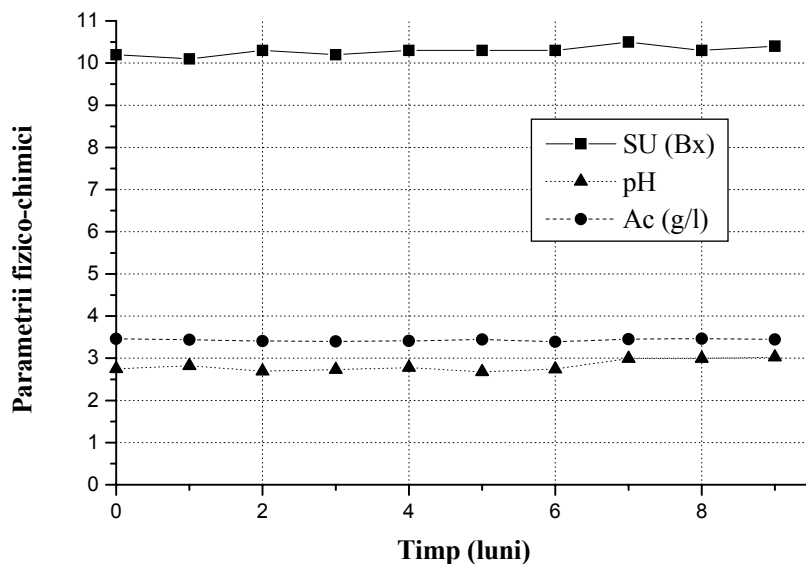


Fig.3.1.4 Evoluția în timp a parametrilor fizico-chimici analizați la suc de portocale 20% (C) ambalat în cutie Tetra Pak de 1 l

Cantitatea de vitamina C urmărită în timp, înregistrează valori mai mari în cazul sucului cu conținut mai mare de fruct (20%) – proba (C), decât în cazul probei (B) și a probei (A) cu conținut de fruct de 5%.

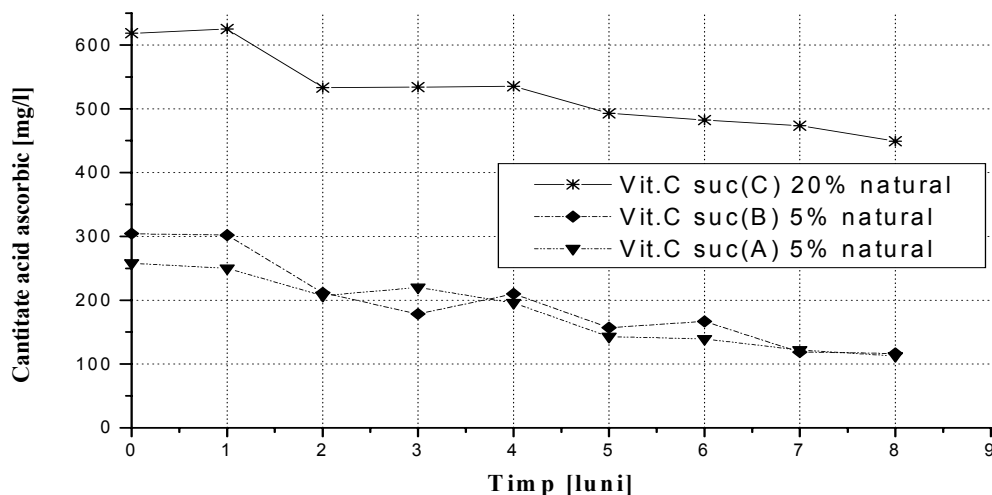


Figura 3.1.5. Evoluția în timp a cantității de acid ascorbic

De asemenea, se poate remarca avantajul ambalării aseptice a produselor în cutie Tetra Pak când pierderea vitaminei C este semnificativ mai mică. Abia după opt luni de păstrare la temperatura camerei, retenția de vitamina C exprimată în procente scade sub 70%.

Vitamina C este în general termosensibilă și se oxidează mai repede în prezența temperaturilor ridicate.

În cazul produselor cu termen de valabilitate mai mare metoda descrisă mai sus este sigură dar necesită un timp mai îndelungat necesar testării în timp a produselor.

În paralel s-au efectuat teste pe sucuri de portocale cu conținut variabil de fruct (100% natural – (D), respectiv 5% fruct – (E) pentru comparație) folosind metoda determinării accelerate a duratei de viață (Accelerated shelf life determination - ASLD).

Probele proaspăt preparate au fost analizate fizico-chimic și din punct de vedere microbiologic înainte și după păstrarea la temperatura de 50°C timp de 7 zile în etuvă.

Rezultatele experimentale pentru suc cu conținut de 100% fruct ambalat în cutie Tetra Pak sunt prezentate în tabelul 3.1.4.

Tabelul 3.1.4. Rezultatele comparative ale evoluției parametrilor fizico-chimici și microbiologici în cazul produsului (D)

Data analizei	SU [°Brix]	Ac [g/l]	pH	Densitatea [g/ml]	Vit.C [mg/l]	D&M/ml*
Ziua 1	11,2	7,982	3,775	1,045	518,84	0
Dupa 9 luni la 25°C	11,3	7,103	3,823	1,043	329,25	2
Dupa 7 zile la 50°C	11,1	7,098	3,817	1,039	328,35	1

\*drojdii și mucegaiuri

Valorile foarte apropiate ale parametrilor fizico-chimici confirmă faptul că păstrarea la temperatura de 50°C timp de 7 zile este echivalentul a 9 luni de păstrare la temperatura camerei lucru dovedit de modificările acidității, a cantității de vitamina C și a numărului de drojdii și mucegaiuri.

Tabelul 3.1.5. Rezultatele comparative ale evoluției parametrilor fizico-chimici în timp pentru produsul (E)

Data analizei	SU [°Brix]	Ac [g/l]	pH	Densitatea [g/ml]	Vit.C [mg/l]
Ziua 1	11,1	4,504	2,830	1,041	400,00
Dupa 9 luni la 25°C	11,3	4,653	3,823	1,043	220,57
Dupa 7 zile la 50°C	11,4	4,696	2,904	1,038	276,11

Rezultatele experimentale confirmă eficiența metodei de determinare accelerată a duratei de viață prin expunerea produselor la temperaturi ridicate (maxim 50°C) când valorile parametrilor fizico-chimici sunt aproximativ egale cu cele măsurate după aproximativ 9 luni de la data fabricației la temperatura camerei.

Dezavantajul metodei ASLD constituie faptul că aceasta este recomandată a se aplica doar sucurilor îmbuteliate la sticlă sau Tetra Pak, deoarece flacoanele PET la temperaturi ridicate suferă modificări structurale ceea ce influențează negativ gustul produsului.

### **Concluzii**

Perioada de timp de la preparare sau procesare până când produsul devine nesigur sau nu este acceptat de consumatori reprezintă durata maximă de viață a produsului, interval de timp care trebuie determinat înainte ca produsul să fie scos pe piață, pentru a evita cheltuieli suplimentare și a câștiga piața.

Având în vedere faptul că sucurile sunt alese și în funcție de aportul de vitamine pe care îl aduc este important de știut că un suc de portocale chiar dacă e păstrat la temperaturi scăzute pierde în timp cantități însemnate de vitamina C.

Prin urmare principalul parametru fizico-chimic, care trebuie monitorizat în timp pentru estimarea termenului de valabilitate este conținutul în vitamina C. Pentru limitarea pierderilor inevitabile de vitamina C în timp, este indicată utilizarea cutiilor Tetra Pak, comparativ cu flacoanele PET.

Rezultatele experimentale prezentate în tabelele 3.1.4 și 3.1.5, confirmă relația strânsă între schimbările datorate depozitării la temperaturi de 50°C timp de 7 zile (metoda ASLD) și cele survenite în timp (9 luni) în condiții normale de depozitare (25°C).

***Relația astfel demonstrată rămâne valabilă nu numai pentru produsul în cauză cât și pentru aceleași tipuri de produse. Studiile realizate constituie un argument pentru un mecanism unic al degradării sucurilor funcție de conținutul de fruct și tipul ambalajului.***

### **3.1.2. Elaborarea de scheme și modele matematice predictive a variației conținutului de dioxid de carbon funcție de principalii parametri fizico-chimici ai sucului**

Calitatea unui produs este dată de asocierea diferitor materii prime, reunire a cărei finalitate o constituie aspectul și gustul plăcut. Din punct de vedere chimic

parametri ca: aciditate, substanță uscată, conținut în dioxid de carbon și alții sunt analizați și monitorizați în vederea aprecierii calității sucului carbogazos.

Deci există o legătură strânsă între toți acești parametri, fiecare fiind influențat prin modificarea unuia sau de alți parametri independenți: temperatura de păstrare, acțiuni mecanice exterioare etc.

Studiul își propune monitorizarea conținutului de dioxidului de carbon în vederea estimării termenului de valabilitate a băuturilor carbogazoase. Difuzia dioxidului de carbon prin pereții flaconului este omisă, fiind analizată doar băutura carbogazoasă în sine și influența altor parametri fizico-chimici ai sucului asupra variației conținutului de dioxidului de carbon.

În multe cazuri practice legătura dintre doi sau mai mulți parametri care descriu un anumit proces este suficient de strânsă astfel încât variația unui parametru poate fi controlată și exprimată pe baza variației celorlalți parametri. Legăturile funcționale de acest fel se numesc legături stohastice sau probabilistice. Studiul legăturilor de acest fel a condus la dezvoltarea teoriei corelației multiple [12,13].

Experimentele s-au desfășurat timp de aproximativ un an, dar rezultatele pe care se bazează studiul prezentat acoperă doar perioada 0-204 zile. Cercetările de laborator s-au axat pe măsurarea dioxidului de carbon în timp, comparativ pentru probe de sucuri carbogazoase îmbuteliate în butelii PET de 0,5, 1, 1,5, 2 și 2,5 litri. Probele reprezintă mărci diferite de băuturi carbogazoase existente pe piață. Determinarea CO<sub>2</sub>-ului s-a efectuat în medie la intervale de 3 săptămâni.

***Scopul studiului constituie identificarea probei în care CO<sub>2</sub>-ul este mai bine conservat și analiza factorilor care au permis păstrarea acestuia. Important pentru studiul în cauză au fost rezultatele culese în prima și ultima zi.***

S-a mai analizat aciditatea totală și substanța uscată pe aceste loturi de sucuri carbogazoase de tip cola de diferite volume produse și depozitate în aceleași condiții. Determinarea acidității s-a realizat prin titrare cu ajutorul unui titrator automat, iar substanța uscată cu refractometrul Abbe [14,15].

### **3.1.2.1. Modele statistice obținute prin regresie multiplă neliniară de ordinul 2 între 3 parametri**

Deoarece determinarea difuziei dioxidului de carbon este laborioasă și costisitoare, elaborarea unui model statistic care să permită estimarea CO<sub>2</sub>-ului rămas în flaconul din PET în timp pentru diferite volume ale flacoanelor, fără a necesita determinări experimentale este binevenită.

Pentru corelarea valorilor conținutului de dioxid de carbon în probele analizate (Anexa 3) în funcție de volumul acestora și timpul de păstrare s-a propus o relație polinomială de gradul 2 cu două variabile independente de forma [16,17]:

$$y = c_0 + c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 + c_{11} \cdot x_1^2 + c_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + c_{22} \cdot x_2^2 \quad (3.1.1)$$

unde:  $y$  - conținutul de CO<sub>2</sub> [g/l];  
 $x_1$  - volumul PET-urilor [cm<sup>3</sup>];  
 $x_2$  - timpul de păstrare a probelor [zile].

Conform celor prezentate în (3.1.1), valorile coeficienților de regresie polinomială  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  și  $c_{22}$  corespund minimului funcției obiectiv:



$$S = \sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - (c_0 + c_1 \cdot x_{1j} + c_2 \cdot x_{2j} + c_{11} \cdot x_{1j}^2 + c_{12} \cdot x_{1j} \cdot x_{2j} + c_{22} \cdot x_{2j}^2))^2 \quad (3.1.2)$$

Prin anularea derivatelor parțiale ale funcției S în raport cu coeficienții c a rezultat un sistem de ecuații liniar.

Matricea coeficienților sistemului (A) și vectorul coeficienților liberi (B) sunt:

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m 1 & \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^3 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^4 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^3 \\ \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^4 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 \cdot \hat{y}_j \end{bmatrix}$$

Prin utilizarea limbajului de programare MATLAB s-a rezolvat sistemul de ecuații, s-au prelucrat și analizat datele experimentale, obținându-se o serie de modele statistice care relevă variația conținutului probelor în CO<sub>2</sub> funcție de volumul acestora și timp [18].

Datele experimentale împreună cu suprafețele generate de modelele matematice statistice sunt prezentate în figurile 3.1.6, 3.1.7 și 3.1.8.

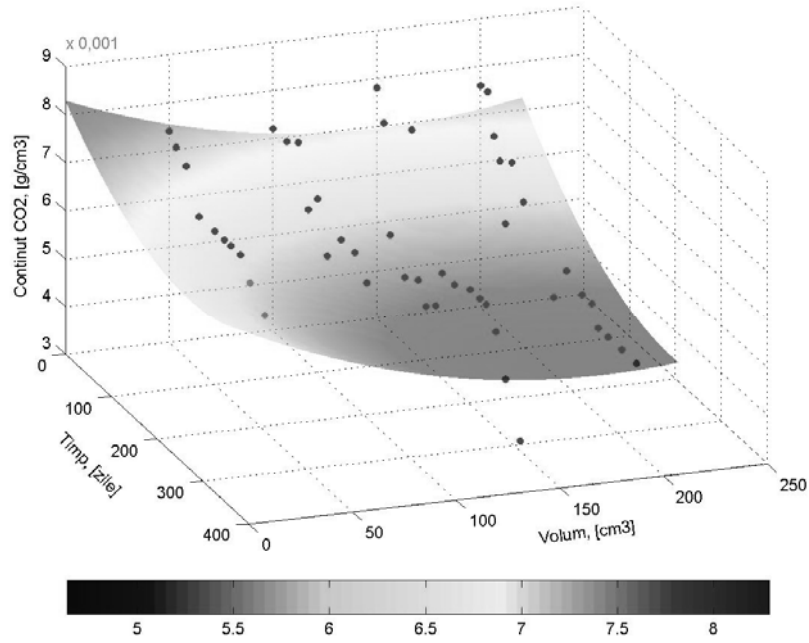


Fig.3.1.6. Variația conținutului de CO<sub>2</sub> în cazul sucului Adia Cola (proba I) în funcție de volumul probei și timp

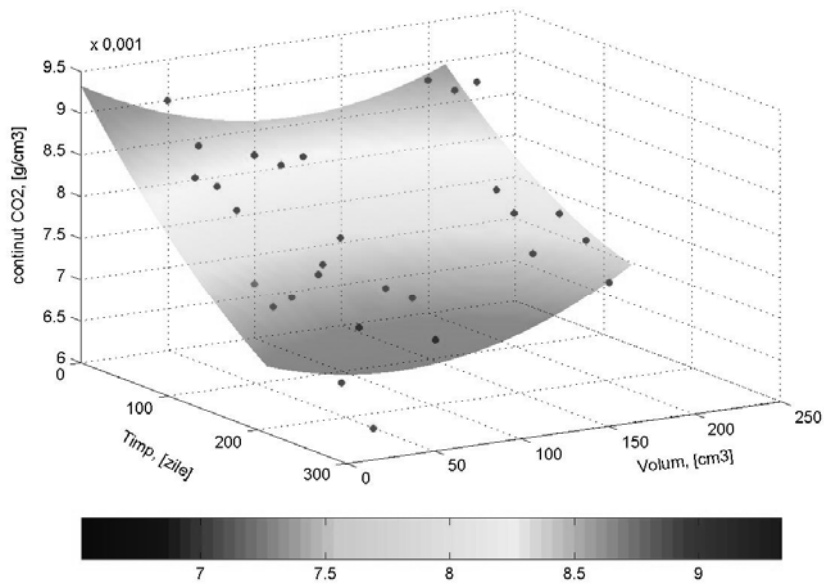


Fig.3.1.7. Variația conținutului de CO<sub>2</sub> în cazul sucului Coca Cola (proba II) în funcție de volumul probei și timp

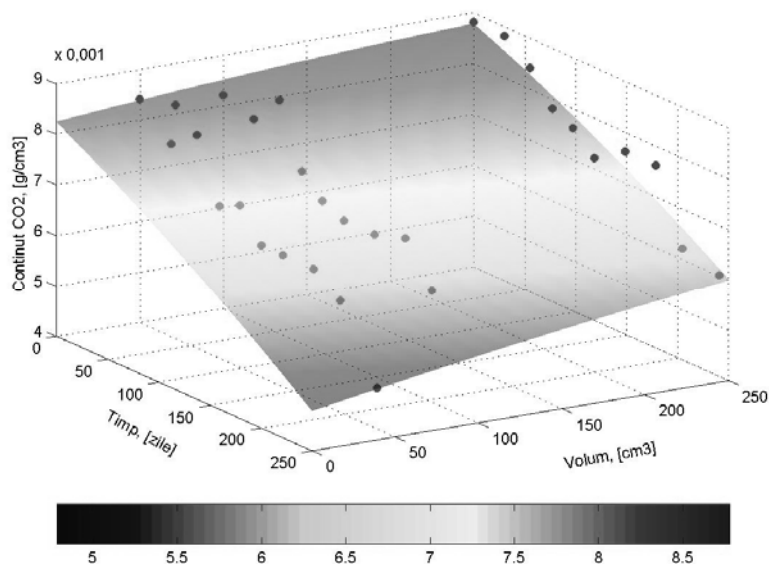


Fig.3.1.8. Variația conținutului de CO<sub>2</sub> în cazul sucului Pepsi Cola (proba III) în funcție de volumul probei și timp

Ecuțiile modelelor matematice statistice obținute în urma regresiei polinomiale multiple sunt prezentate în tabelul 3.1.6. Ele sunt valabile pe domeniul de valori studiat

Tabelul 3.1.6. Ecuțiile modelelor statistice obținute în cazul celor 3 probe studiate

Nr. probă	Ecuțiile modelelor matematice statistice
I	$y = 8,2866 - 1,7798 \cdot x_1 - 0,0131 \cdot x_2 + 0,5957 \cdot x_1^2 - 0,0012 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,426 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2$
II	$y = 9,3274 - 1,201 \cdot x_1 - 0,0162 \cdot x_2 + 0,4893 \cdot x_1^2 + 0,0022 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,9742 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2$
III	$y = 8,2339 + 0,3062 \cdot x_1 - 0,0112 \cdot x_2 - 0,0361 \cdot x_1^2 + 0,0011 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,0235 \cdot 10^{-5} \cdot x_2^2$

După calcularea coeficienților modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile modelului și datele furnizate de procesul real. Drept indicatori ai adecvănței modelului s-au folosit [19,20] :

- indicatorul preciziei modelului,  $R^2$ :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{calc}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (3.1.3)$$

- coeficientul multiplu de corelație, R:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i \text{ calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}} \quad (3.1.4)$$

- abaterea medie pătratică (dispersia de adecvanță),  $\sigma^2$  a valorilor măsurate  $y$  față de valorile calculate pe baza ecuației de regresie  $Y$ , care poate servi la calcularea intervalului de încredere pentru fiecare valoare individuală  $y$ :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i \text{ calc}})^2}{n - 1} \quad (3.1.5)$$

- deviația standard (deviația medie pătratică),  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i \text{ calc}})^2}{n - 1}} \quad (3.1.6)$$

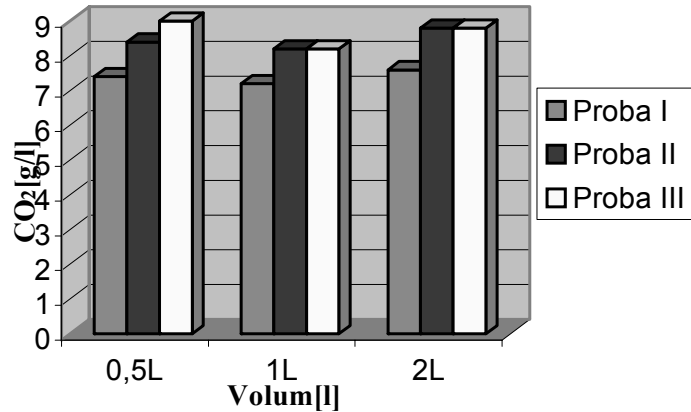
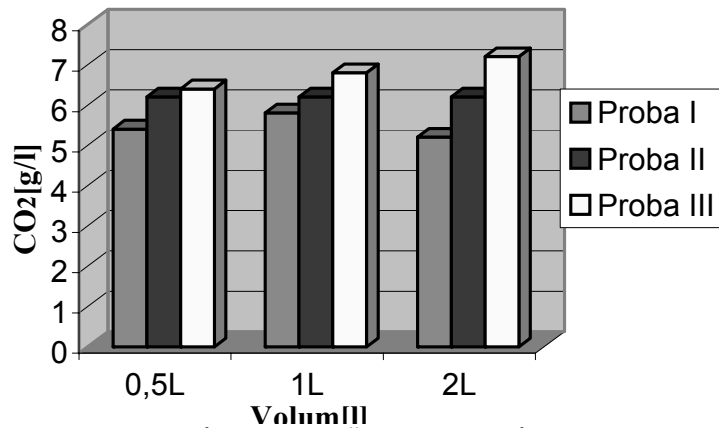
unde:  $y$  - variabila dependentă, conținutul în  $\text{CO}_2$  al sucurilor,  
 $y_{i \text{ calc}}$  - valoarea rezultată pentru  $y$  pe baza ecuației de regresie,  
 $n$  - numărul de seturi de date,  
 $\hat{y}_i$  - valoarea experimentală,  
 $\bar{y}$  - media aritmetică a valorilor experimentale [21].

3.1.7. Valorile indicatorilor de concordanță obținuți sunt prezentate în tabelul

Tabelul 3.1.7. Indicatorii de concordanță ai modelelor statistice determinate

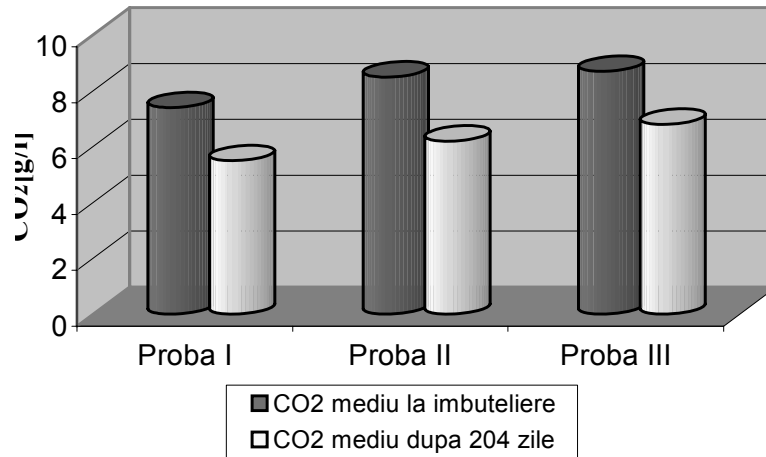
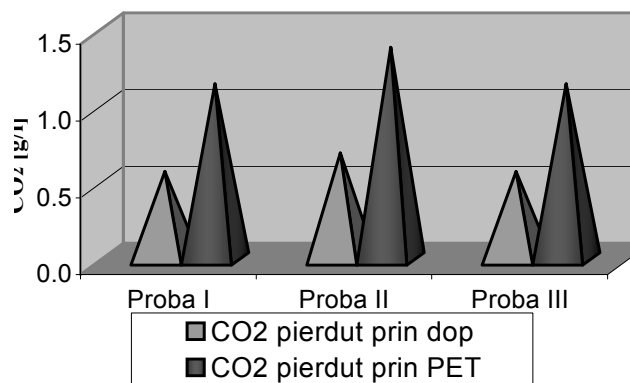
Indicatori de concordanță	Proba I	Proba II	Proba III
Indicatorul preciziei modelului, $R^2$	0,61	0,78	0,85
Coeficientul de corelație, R	0,78	0,88	0,92
Abaterea medie pătratică, $\sigma^2$	0,42	0,13	0,14
Deviația standard, $\sigma$	0,65	0,37	0,37

Prin analiza comparativă a probelor în momentul îmbutelierii și după o perioadă apropiată de limita maximă a termenului de valabilitate (204 zile) s-au obținut rezultatele prezentate în figurile 3.1.9 și 3.1.10:

Fig.3.1.9. Conținutul de CO<sub>2</sub> în probe, în momentul îmbutelierii, pentru trei volume diferiteFig.3.1.10. Conținutul de CO<sub>2</sub> în probe, după 204 zile de la îmbuteliere, pentru trei volume diferite

Din figura 3.1.9 se observă că, la îmbutelierea sucului Adria Cola se preferă o dozare în mod egal a CO<sub>2</sub>-ului. Pentru sucurile carbogazoase Coca Cola și mai ales Pepsi Cola s-a ales o dozare suplimentară de CO<sub>2</sub> pentru flaconul PET de 0,5 l și ușor mai ridicată în cazul flaconului de 2 l comparativ cu celelalte volume.

După un interval de circa 200 de zile valorile conținutului de CO<sub>2</sub> din recipientele PET se prezintă ca în figura 3.1.10. De remarcat faptul că băutura tip Adria Cola a pierdut cel mai mult din conținutul de CO<sub>2</sub>, în special în flacoanele de 0,5 l și 2 l. Conținutul de CO<sub>2</sub> s-a păstrat în sucul Coca Cola aproximativ egal, fapt ce demonstrează că dozarea inițială a fost calculată corect. Pentru Pepsi Cola concentrația în CO<sub>2</sub> se menține de asemenea la valori înalte.

Fig.3.1.11. Studiul comparativ al variației CO<sub>2</sub>-ului mediu în timp pentru cele trei probeFig.3.1.12. Studiul comparativ al pierderilor de CO<sub>2</sub> mediu în timp pentru cele trei probe

Firma producătoare de probă I, în procesul de fabricație introduce în medie, în băuturile carbogazoase un conținut de CO<sub>2</sub> relativ scăzut comparativ cu celelalte firme. Acesta fiind principalul factor, pe lângă calitatea PET-ului și pierderile prin dop ș.a., pentru care după 204 zile se regăsește o cantitate mică de CO<sub>2</sub>. Media de dioxid de carbon adăugată celorlalte probe este net superioară, deci și conținutul în timp de dioxid de carbon este mai mare, excelând în cazul probei III, conform reprezentării grafice 3.1.11.

Având în vedere că pierderile de dioxid de carbon sunt distribuite cu aproximație astfel: o treime datorită etanșeității dopului și restul datorită pereții PET, în figura 3.1.12 s-au reprezentat pierderile medii de CO<sub>2</sub> comparativ prin dop și prin PET pentru cele 3 probe.

În probele I și III pierderile medii care se înregistrează în timp sunt aproximativ identice, însă nivelul de CO<sub>2</sub> după 204 zile diferă. Acest lucru se observă și din figura 3.1.12, prin compararea probei I cu proba III. În cazul probei II, pierderile prin PET sunt semnificativ mai mari, însă compensate printr-un dozaj suplimentar de CO<sub>2</sub>.

**Concluzii**

Sticla PET de 0,5 l necesită o dozare suplimentară, din cauza volumul ei mic. Acesta este și motivul pentru care este recomandabil garantarea produsului ambalat la 0,5 l doar pentru 6 luni, comparativ cu celelalte volume la care termenul de valabilitate poate fi mărit la 1 an.

Grosimea peretelui flaconului din PET trebuie păstrată uniformă pe toată suprafața ei, astfel neexistând zone prin care pierderea de CO<sub>2</sub> să fie mai intensă. Pe lângă uniformitatea flaconului și creșterea masei acesteia constituie o barieră în împiedicarea degajării CO<sub>2</sub>-ului.

Având ecuațiile modelelor statistice putem corela cu mai mare ușurință variația CO<sub>2</sub> în timp în funcție de volumul sticlei. Astfel, firmele producătoare de sucuri carbogazoase își pot controla cu precizie mai mare calitatea produsului.

În același timp, elaborarea modelelor matematice statistice pentru expresia variației CO<sub>2</sub> în flacoanele PET, permite prognozarea timpului de valabilitate a sucurilor carbogazoase.

**3.1.2.2. Modele statistice obținute prin regresie multiplă neliniară de ordinul 2 între 4 și 5 parametri respectiv de ordinul 3 între 3 parametri**

În continuare s-au analizat corelații multiple neliniare de ordinul 2 între 4 parametri, între 5 parametri și corelația multiplă neliniară de ordinul 3 între 3 parametri.

Din punct de vedere matematic parametri studiați sunt variabile aleatoare, variația lor într-un domeniu limitat fiind determinată de factori întâmplători, iar fiecare parametru urmează, în general, o lege de distribuție bine determinată.

Se presupune că există 4 seturi de date. Cu acestea se pot forma un număr de 11 corelații multiple și anume: corelații între 2 parametri:  $C_4^2 = \frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2} = 6$ ; corelații între 3 parametri: 4; corelații între 4 parametri: 1. Desigur, nu toate aceste corelații sunt semnificative și utile în practică.

Spre exemplu, în cazul corelației multiple neliniare de ordinul 2 funcția de corelație are expresia (3.1.7):

$$Y(x_1, x_2, x_3) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 + a_6x_3^2 + a_7x_1x_2 + a_8x_2x_3 + a_9x_3x_1 \quad (3.1.7)$$

Coefficienții funcției de regresie  $a_0, a_1, \dots, a_9$  se determină cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate, în așa fel încât dispersia abaterilor valorilor determinate experimental  $y$  față de valorile determinate pe baza ecuației de regresie (3.1.7) să fie minimă, adică:

$$M(f) = M[y - Y(x_1, x_2, x_3)]^2 = \text{minim}, \text{ unde:}$$

$$f(a_0, a_1, \dots, a_9) = (y - a_0 - a_1x_1 - a_2x_2 - a_3x_3 - a_4x_1^2 - a_5x_2^2 - a_6x_3^2 - a_7x_1x_2 - a_8x_2x_3 - a_9x_3x_1)^2 \quad (3.1.8)$$

Pentru aceasta se anulează derivatele parțiale ale expresiei (3.1.8) în raport cu coeficienții funcției de regresie, obținându-se astfel un sistem de 10 ecuații cu 10 necunoscute, care permite calculul celor 10 coeficienți ai funcției de corelație (3.1.7).

Notății:

- parametrul principal:  $y =$  conținutul de CO<sub>2</sub> [g/l]
- parametri secundari:  $x_1 =$  timp [zile],  $x_2 =$  aciditate [g/l ac. citric],  $x_3 =$  volum [l],  $x_4 =$  substanța uscată [°Brix].

Utilizând determinările experimentale (Anexa 3) au rezultat o serie de date care pot fi folosite la evaluarea efectului comparativ al parametrilor măsuțați prin realizarea unei analize de corelare multiplă dintre conținutul de dioxid de carbon, ca variabilă dependentă, funcție de ceilalți parametri: aciditatea sucului, volumul recipientului din PET în care este ambalat, substanța uscată și timpul de păstrare, ultimii fiind variabile independente. Astfel, un interes deosebit îl prezintă stabilirea legăturilor dintre aceste variabile.

În acest studiu s-a realizat corelația multiplă neliniară de ordinul II între 4 parametri care să indice influența cumulată a acidității sucului, volumului flaconului și timpului de păstrare asupra conținutului în dioxid de carbon.

Ecuția neliniară are forma:

$$Y(x_1, x_2, x_3) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 + a_6x_3^2 + a_7x_1x_2 + a_8x_1x_3 + a_9x_2x_3 \quad (3.1.9)$$

O altă corelare o constituie funcția de gradul II cu 5 parametri de forma:

$$Y(x_1, x_2, x_3, x_4) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_1^2 + a_6x_2^2 + a_7x_3^2 + a_8x_4^2 + a_9x_1x_2 + a_{10}x_1x_3 + a_{11}x_1x_4 + a_{12}x_2x_3 + a_{13}x_2x_4 + a_{14}x_3x_4 \quad (3.1.10)$$

în care s-a realizat corelarea variației conținutului de dioxid de carbon (Y) în funcție de timp ( $x_1$ ), aciditatea totală ( $x_2$ ), substanța uscată ( $x_4$ ) pentru diferite flacoane de sucuri de volume diferite ( $x_3$ ).

S-a utilizat de asemenea aceeași metodă utilizând o funcție polinomială neliniară de ordinul III pentru corelarea conținutului de dioxid de carbon cu alți doi parametri reprezentativi: timpul de păstrare al sucului ( $x_1$ ) și aciditatea acestuia ( $x_2$ ).

Ecuția utilizată este de forma:

$$Y(x_1, x_2) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_1x_2 + a_6x_1^3 + a_7x_2^3 + a_8x_1^2x_2 + a_9x_1x_2^2 \quad (3.1.11)$$

Metodologia prezentată s-a utilizat la analiza a trei sortimente de băuturi carbogazoase tip cola fabricate în România de firme diferite [22,23,24].

#### Proba I - American Cola

Pentru o ecuație de ordinul II în cazul sucului American Cola, dependența conținutului în dioxid de carbon funcție de aciditatea sucului, volumului flaconului și timpului de păstrare a acestuia este:

$$Y = 23,836 - 0,042x_1 - 20,812x_2 - 2,436x_3 - 7,227 \cdot 10^{-5}x_1^2 + 5,788x_2^2 + 0,126x_3^2 + 0,011x_1x_2 + 2,119x_1x_3 - 3,236 \cdot 10^{-3}x_2x_3 \quad (3.1.12)$$

În figurile 3.1.13, 3.1.14 și 3.1.15 sunt reprezentate corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele calculate pe baza modelului matematic pentru sucul American Cola.



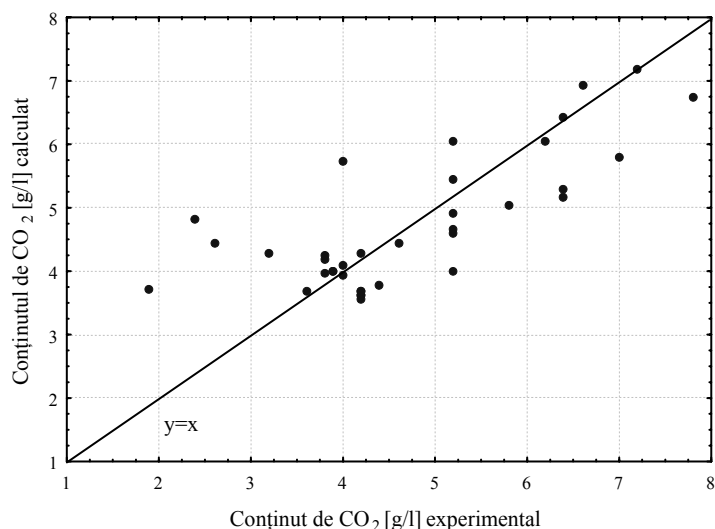


Fig.3.1.13. Corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru American Cola, funcția de gradul II cu 4 parametri

În cazul probei I pentru corelarea conținutului în CO<sub>2</sub> cu timpul, aciditatea, volumul și substanța uscată a sucului s-a obținut ecuația:

$$Y = -20,1170,042x_1 + 6,56x_2 + 3,37x_3 + 2,16x_4 - 6,76310^{-5}x_1^2 - 3,819x_2^2 - 0,783x_3^2 + 2,60110^{-5}x_4^2 + 0,01x_1x_2 + 1,003x_1x_3 - 0,17x_1x_4 + 2,29910^{-8}x_2x_3 - 3,17610^{-3}x_2x_4 + 0,026x_3x_4 \quad (3.1.13)$$

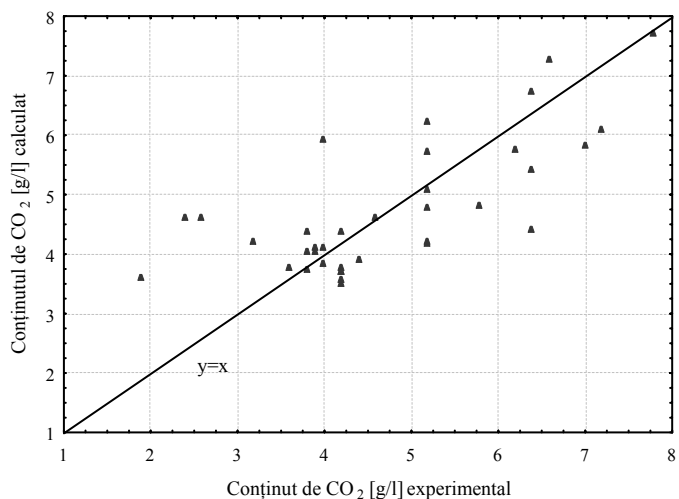


Fig.3.1.14. Corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru American Cola, funcția de gradul II cu 5 parametri

În cazul utilizării unui grad mai mare (III) pentru American Cola conținutul de CO<sub>2</sub> s-a corelat cu timpul de păstrare și aciditatea sucului, obținându-se ecuația cu următorii coeficienți:

$$Y = 2,39 - 0,237 x_1 + 48,422 x_2 + 3,187 \cdot 10^{-4} x_1^2 - 59,814 x_2^2 + 0,243 x_1 x_2 - 1,593 \cdot 10^{-7} x_1^3 + 19,571 x_2^3 - 1,296 \cdot 10^{-4} x_1^2 x_2 - 0,07 x_1 x_2^2$$

(3.1.14)

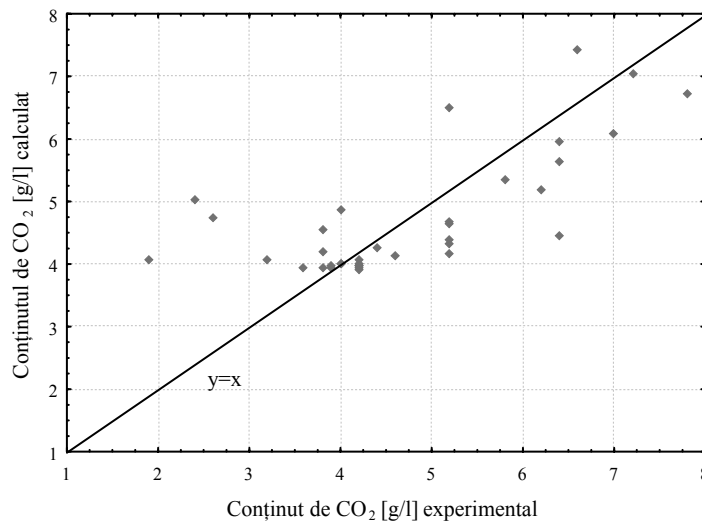


Fig.3.1.15. Corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru American Cola, funcția de gradul III cu 3 parametri

În tabelul 3.1.8 sunt prezentați indicatorii de adecvanță ai modelelor statistice determinate pentru American Cola.

Tabelul 3.1.8. Indicatorii de adecvanță ai modelelor statistice determinate

American Cola	Gradul II cu patru parametri	Gradul II cu cinci parametri	Gradul III cu trei parametri
Abatere medie pătratică, $\sigma^2$	0,884	0,721	0,715
Coeficient multiplu de corelație, R	0,758	0,939	0,947

În figurile 3.1.13, 3.1.14 și 3.1.15 sunt redade dependențele dintre valoarea calculată prin regresie multiplă a conținutului de dioxid de carbon și valoarea experimentală a acestuia. Valorile coeficienților de corelare sunt mici, fapt ce denotă o slabă corelare în acest caz.

#### Proba II - Coca Cola

În cazul unei corelări a conținutului de CO<sub>2</sub> în funcție de timp, aciditate și volum ecuația este:

$$Y = 13,431 + 9,807 \cdot 10^{-5} x_1 - 16,798 x_2 - 0,695 x_3 - 3,465 x_1^2 + 15,067 x_2^2 + 0,606 x_3^2 - 6,915 \cdot 10^{-3} x_1 x_2 - 1,142 x_1 x_3 + 7,51 \cdot 10^{-4} x_2 x_3 \quad (3.1.15)$$

În figurile 3.1.16, 3.1.17 și 3.1.18 sunt reprezentate corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele calculate pe baza modelului matematic pentru sucul Coca Cola.

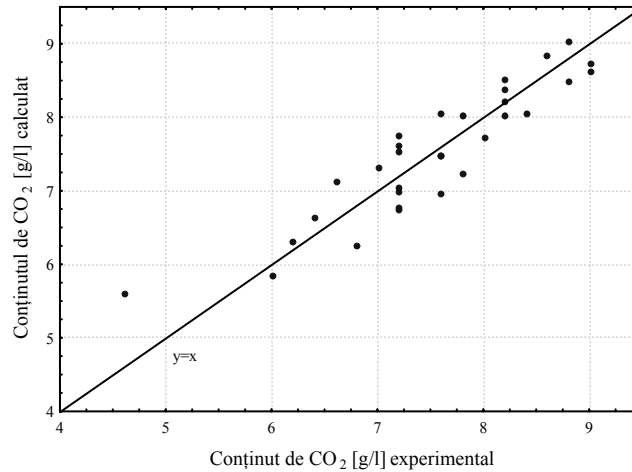


Fig.3.1.16. Corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru Coca Cola, funcția de gradul II cu 4 parametri

Pentru băutura carbogazoasă Coca Cola ecuația polinomială neliniară de ordinul II cu cinci parametri este:

$$Y = 5,698 + 0,029x_1 - 7,417x_2 - 2,196x_3 + 0,51x_4 - 3,127 \cdot 10^{-5} x_1^2 + 15,467x_2^2 + 0,586x_3^2 + 0,02x_4^2 - 0,019x_1x_2 - 0,91x_1x_3 + 0,136x_1x_4 - 2,301 \cdot 10^{-3} x_2x_3 + 6,193 \cdot 10^{-4} x_2x_4 - 0,854x_3x_4 \quad (3.1.16)$$

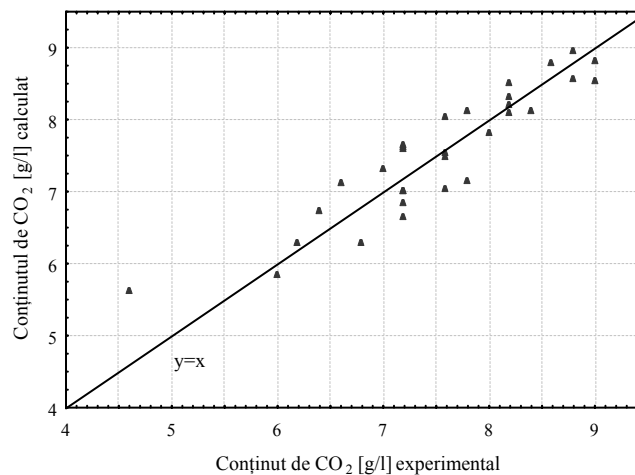


Fig.3.1.17. Corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru Coca Cola, funcția de gradul II cu 5 parametri

Ecuția de regresie pentru poba II - Coca Cola de ordinul III care corelează variația conținutului de dioxid de carbon cu timpul de păstrare și aciditatea sucului este de forma:

$$Y = -75,554 - 0,403 x_1 + 599,255 x_2 - 8,558 \cdot 10^{-4} x_1^2 - 1,393 \cdot 10^{-3} x_2^2 + 1,911 x_1 x_2 - 8,471 \cdot 10^{-7} x_1^3 + 1,055 \cdot 10^{-3} x_2^3 - 2,155 \cdot 10^{-3} x_1^2 x_2 - 2,259 x_1 x_2^2 \quad (3.1.17)$$

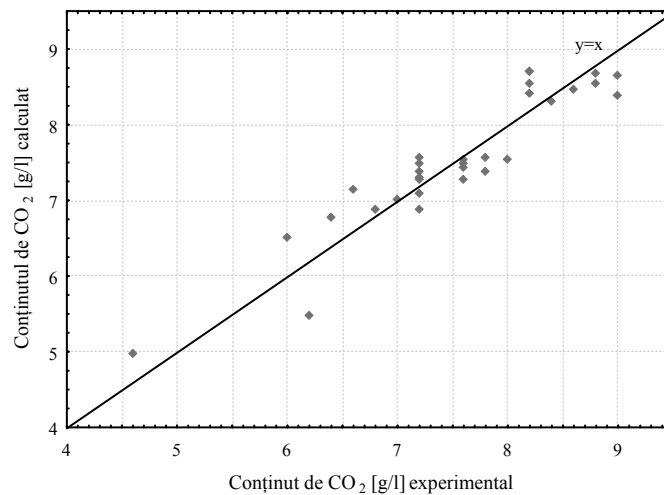


Fig.3.1.18. Corelarea rezultatelor experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru Coca Cola, funcția de gradul III cu 3 parametri

În tabelul 3.1.9 sunt prezentați indicatorii de adecvanță ai modelelor statistice determinate pentru Coca Cola.

Tabelul 3.1.9. Indicatorii de adecvanță ai modelelor statistice determinate

Coca Cola	Gradul II cu patru parametri	Gradul II cu cinci parametri	Gradul III cu trei parametri
Abatere medie pătratică, $\sigma^2$	0,380	0,382	0,341
Coeficient multiplu de corelație, R	0,917	0,916	0,993

În cazul ecuației polinomiale de ordinul trei coeficientul de corelație dovedește o corelație foarte bună între variabilele luate în considerare. De asemenea, valoarea de 0,993 arată că variația conținutului de dioxid de carbon se datorează în proporție de 98,6% timpului de păstrare și variației acidității băuturii carbogazoase, restul de 1,4% fiind cauzat probabil de erori experimentale.

Corelațiile prezentate în figurile 3.1.16, 3.1.17 și 3.1.18 confirmă preciziile modelelor prin dispunerea aproape simetrică a rezultatelor experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic în cazul sucurilor carbogazoase Coca Cola.

## Proba III - Pepsi Cola

Modelul matematic pentru variația conținutului de CO<sub>2</sub> în funcție de și timpului de păstrare, aciditatea sucului și volumului flaconului este:

$$Y = 11,054 - 0,019x_1 - 4,341x_2 - 1,192x_3 - 4,289 \cdot 10^{-5} x_1^2 + 2,078x_2^2 + 0,499x_3^2 + 0,013x_1x_2 - 0,262x_1x_3 + 2,397 \cdot 10^{-3} x_2x_3 \quad (3.1.18)$$

În figurile 3.1.19, 3.1.20 și 3.1.21 sunt reprezentate corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele calculate pe baza modelului matematic pentru sucul Coca Cola.

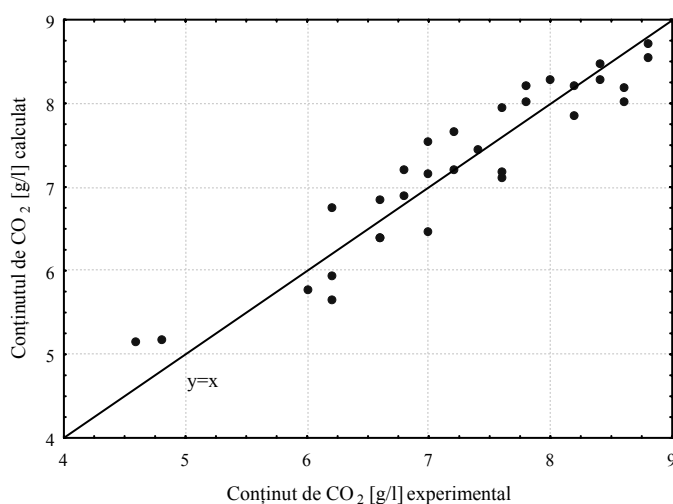


Fig.3.1.19. Corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru Pepsi Cola, funcția de gradul II cu 4 parametri

În cazul probei III ecuația polinomială de ordinul II care exprimă dependența conținutului de dioxid de carbon în funcție de toți parametri măsurați este:

$$Y = 8,34 + 0,027x_1 - 9,854x_2 - 9,467x_3 + 0,469x_4 - 1,093 \cdot 10^{-5} x_1^2 + 1,201x_2^2 + 0,399x_3^2 - 0,032x_4^2 + 5,593 \cdot 10^{-3} x_1x_2 - 0,557x_1x_3 + 0,796x_1x_4 - 4,289 \cdot 10^{-3} x_2x_3 + 1,578 \cdot 10^{-3} x_2x_4 + 0,754x_3x_4 \quad (3.1.19)$$

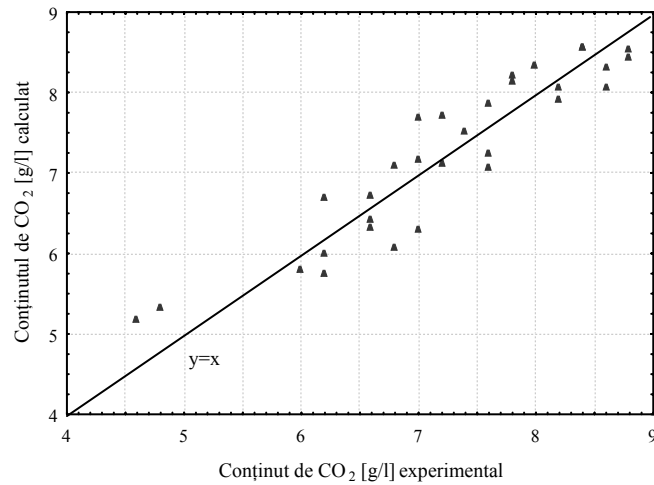


Fig.3.1.20. Corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru Pepsi Cola, funcția de gradul II cu 5 parametri

Pentru Pepsi Cola ecuația de regresie de ordinul III este următoarea:

$$Y = -22,939 - 0,035 x_1 + 102,086 x_2 + 3,147 \cdot 10^{-4} x_1^2 - 104,193 x_2^2 - 4,018 \cdot 10^{-3} x_1 x_2 - 5,809 \cdot 10^{-7} x_1^3 + 33,065 x_2^3 - 1,632 \cdot 10^{-4} x_1^2 x_2 + 0,025 x_1 x_2^2$$

(3.1.20)

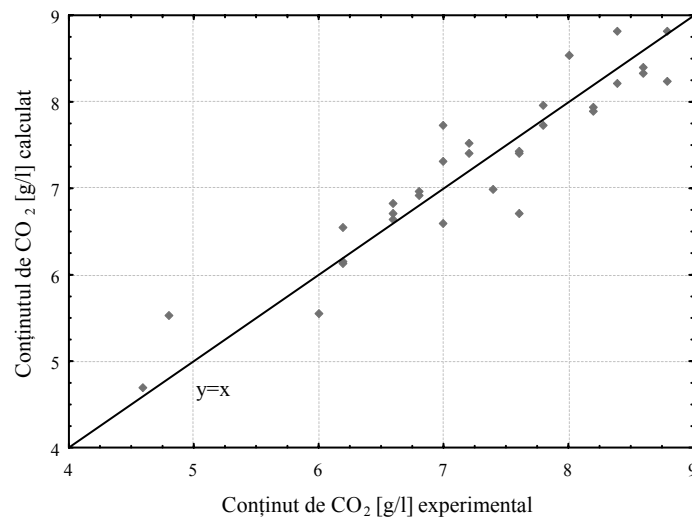


Fig.3.1.21. Corelarea dintre rezultatele experimentale cu cele obținute pe baza modelului matematic pentru Pepsi Cola, funcția de gradul III cu 3 parametri

În tabelul 3.1.10 sunt prezentați indicatorii de adecvanță ai modelelor statistice determinate pentru Pepsi Cola.

Tabelul 3.1.10. Indicatorii de adecvanță ai modelelor statistice determinate

Pepsi Cola	Gradul II cu patru parametri	Gradul II cu cinci parametri	Gradul III cu trei parametri
Abatere medie pătratică, $\sigma^2$	0,354	0,369	0,361
Coeficient multiplu de corelație, R	0,942	0,936	0,939

În cazul probei III (Pepsi Cola) variația parametrilor de fabricație cuprinși în ecuațiile de regresie (3.1.18), (3.1.19), (3.1.20) poate explica 88,73%, 87,60%, respectiv 88,17% din variația conținutului de dioxid de carbon, cu coeficienții de corelație prezentați în tabelul 3.1.10.

În figurile 3.1.19, 3.1.20 și 3.1.21 este prezentată dependența conținutului de dioxid de carbon obținut experimental cu cel obținut pe baza modelului matematic în cazul sucului carbogazos Pepsi Cola. Parametri de corelare calculați fiecare pe baza celui alt argumentează o capacitate de predicție foarte bună a modelului matematic.

#### Validarea rezultatelor

Pentru validarea rezultatelor s-au calculat erorile relative ( $\Delta$ ) dintre mărimile determinate experimental și cele obținute prin calcul utilizând funcțiile matematice determinate, apoi erorile relative medii, pe sortimente de suc, respectiv funcții matematice [25,26]. Rezultatele s-au centralizat în tabelul 3.1.11.

Tabelul 3.1.11. Erori relative medii

Produsul	Funcția	Eroarea relativă medie $ \Delta_{med} $ [%]
American Cola	Gradul II cu 4 parametri	14,26
	Gradul II cu 5 parametri	15,547
	Gradul III cu 3 parametri	14,52
Coca Cola	Gradul II cu 4 parametri	4,534
	Gradul II cu 5 parametri	4,467
	Gradul III cu 3 parametri	3,977
Pepsi Cola	Gradul II cu 4 parametri	4,42
	Gradul II cu 5 parametri	4,692
	Gradul III cu 3 parametri	4,097

#### **Concluzii:**

***Prin utilizarea metodei corelației multiple s-au pus în evidență dependențele existente între conținutul de CO<sub>2</sub> și ceilalți parametri fizico-chimici ai băuturilor răcoritoare. Analiza corelativă arată că între conținutul de dioxid de carbon și alți parametri fizico-chimici ai sucului există corelări apreciable. Coeficienții de corelație între acești parametri variază de la 0,916 până la 0,993.***

***Aplicând principiile teoriei erorilor, validarea rezultatelor prezentate s-a efectuat prin calcularea erorilor relative  $|\Delta_{med}|$  și prin reprezentarea grafică a valorii calculate a conținutului de dioxid de carbon în funcție de valoarea experimentală.***

Ecuațiile modelelor statistice pot aproxima variația în timp a conținutului în CO<sub>2</sub>. Acestea constituie un control și o predicție în ceea ce privește aprecierea calității produsului în timp. Totodată predicțiile modelelor pot reprezenta și un criteriu în stabilirea termenului de garanție a băuturilor carbogazoase.

### 3.1.3. Utilizarea rețelelor neurale artificiale în stabilirea duratei de viață a sucurilor

Rețelele neurale artificiale (RNA) sunt un instrument de lucru eficient în comparație cu analiza de regresie deoarece pot modela și alte sisteme care nu intră în tipare. Modelele neurale sunt semnificativ mai precise. În cazul rețelelor cu propagare înapoi cu funcții de activare neliniare și unități binare s-a demonstrat că un singur strat rezolvă problema asimilării oricărei funcții continue. Există studii pentru RNA cu propagare înapoi cu unități reale care utilizează cel puțin două straturi ascunse. Pe de o parte nu există nici o argumentare logică a utilizării mai multor straturi ascunse, iar pe de altă parte nu s-a reclamat în domeniu un randament mai bun în detrimentul rețelelor cu un singur strat ascuns. Deci utilizarea mai multor straturi ascunse nu este principial greșită. Evitarea utilizării exclusive a unui singur strat ascuns poate fi interpretată ca o măsură de prevedere cu scopul de a evita un impact care ar surveni prin demonstrarea ulterioară a limitelor rețelelor cu un singur strat [27,28,29].

Scopul studiului este predicția conținutului de dioxid de carbon din flacoanele PET Adria la 1,5 l, utilizând o rețea neurală antrenată cu valori argumentate ale vectorilor de intrare și ieșire pentru elementele pentru care această proprietate este cunoscută.

***Studiul prezintă o nouă abordare a estimării termenului de valabilitate a produselor alimentare prin parametri analizați utilizând rețelele neurale. S-a dezvoltat și utilizat o rețea neurală cu propagare înapoi în locul unui bine definit model matematic, ca o cale alternativă pentru rezolvarea problemei; aceasta este flexibilă și permite o adaptare dinamică la un mediu fluctuant.***

Pentru analiza și prelucrarea datelor s-a utilizat limbajul de programare Microsoft Visual C++, instrument interactiv, clasic dedicat programării, calculului numeric pentru cercetătorii din întreaga lume în vederea rezolvării problemelor practice, analiza și modelarea sistemelor, prelucrarea datelor experimentale etc. [30,31,32].

Prin antrenări succesive în vederea minimizării erorii, menținând constante unele caracteristici ale rețelei, s-a considerat propice dotarea ei cu 3 straturi, cu câte 30 neuroni pe strat, rata de învățare 0,05, unități bias -0,15 și o unitate pe stratul de ieșire.

Pe baza testelor probabilistice generatoare de numere aleatoare s-a stabilit din plaja de valori numărul 2147483647 la inițierea randomizării pentru o bună capacitate de predicție a rețelei. Din setul de date experimentale (306), s-a ales un set aleator pentru învățare format din 205 valori, iar pentru testarea rețelei ultimele 20 date.

În acest studiu s-a propus o strategie avansată de investigare în vederea estimării duratei de viață a sucurilor bazată pe învățarea unei RNA. Strategia de control propusă s-a dovedit eficientă pentru perturbațiile întâlnite. Astfel pe baza RNA cu propagare înapoi și în urma simulărilor efectuate modelul a fost utilizat pentru predicția variației conținutului de CO<sub>2</sub>.

Programul utilizat în vederea predicției seriilor de timp este prezentat în Anexa 4. În urma reulării acestuia s-au generat rezultatele prezentate în tabelul 3.1.12.

În tabelul 3.1.12 sunt prezentate valorile de predicție a conținutului de dioxid de carbon generate de RNA.



Tabelul 3.1.12. Valori de predicție a conținutului de dioxid de carbon generate de RNA

Timp [ziua]	Parametru RNA	Valoare experim.	Bucă deschisă de predicție	Bucă închisă de predicție
287	3,631	3,6	4,373	4,373
288	3,631	3,6	4,346	4,386
289	3,531	3,5	4,317	4,363
290	3,631	3,6	4,309	4,382
291	3,531	3,5	4,300	4,396
292	3,432	3,4	4,260	4,397
293	3,432	3,4	4,245	4,448
294	3,631	3,6	4,226	4,454
295	3,432	3,4	4,199	4,479
296	3,333	3,3	4,186	4,528
297	3,333	3,3	4,169	4,560
298	3,333	3,3	4,155	4,614
299	3,333	3,3	4,144	4,657
300	3,234	3,2	4,132	4,674
301	3,234	3,2	4,105	4,700
302	3,234	3,2	4,096	4,724
303	3,234	3,2	4,076	4,756
304	3,234	3,2	4,051	4,795
305	3,134	3,1	4,047	4,840
306	3,333	3,3	4,022	4,855

Pentru validarea rețelei s-a reprezentat grafic comparativ variația a conținutului de dioxid de carbon experimental cu valorile prezise de rețeaua neurală (figura 3.1.22).

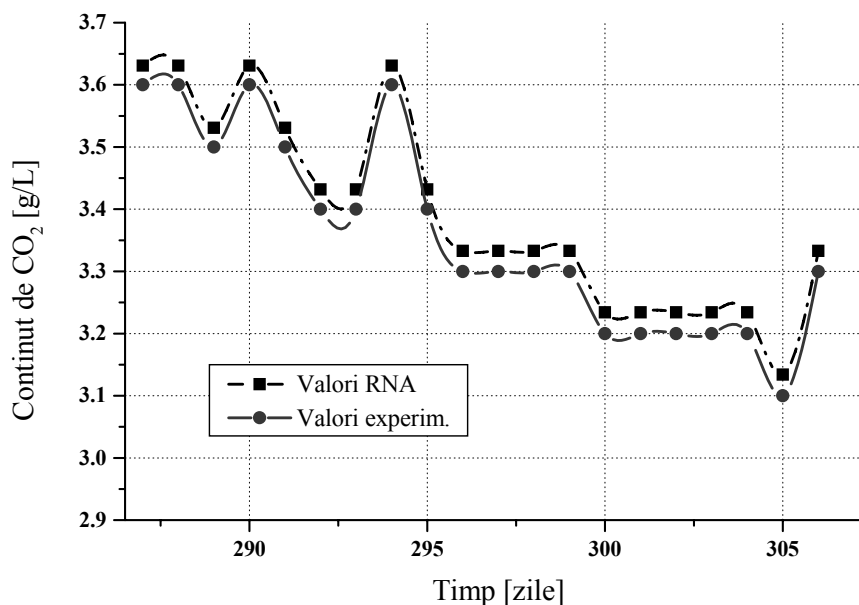


Fig.3.1.22. Reprezentarea comparativă a valorilor conținutului ce CO<sub>2</sub> experimental și prescris utilizând RNA

Din perspectivă computațională, algoritmi utilizați încercă să rezolve problema estimării perioadei de valabilitate a sucurilor. Aceasta este o problemă nedeterminată strict până în prezent, iar pentru a o rezolva, sunt necesare unele constrângeri.

Rezultatele obținute arată că o antrenare bună, corectă și eficientă a rețelei ajută în calculul duratei se viață a produsului.

### **Concluzii**

Rețelele neurale, prin particularitățile lor, se constituie într-o categorie aparte de modele. Modelarea neurală este o modelare implicită, adică în urma efectuării ei nu se obțin relații matematice ce caracterizează influența variabilelor de intrare asupra sistemului.

O caracteristică esențială a modelelor neurale este autodeterminarea, adică realizarea ponderilor de conexiune între variabilele de ieșire și cele de intrare printr-un mecanism de autocorecție controlată pe baza parametrilor de rețea și algoritmilor de corecție ai ponderilor.

Avantajul oferit de modelarea neurală este acela al evaluării fidele a influenței variabilelor de intrare asupra sistemului, indiferent de complexitatea acestuia și de posibilele interferențe care pot apărea între variabilele sistemului.

Din cauza costului ridicat al experimentelor sau a estimării eronate a domeniului de experimentare, modelul neural poate fi utilizat cu bune rezultate în scop predictiv. Predicțiile realizate pe baza modelului neural s-au dovedit a fi pertinente, această particularitate găsindu-și aplicabilitatea în estimarea duratei de viață a sucurilor. Rezultatele obținute arată că utilizarea rețelelor neurale cu propagare înapoi ajută la estimarea termenului de valabilitate a sucurilor.

Domeniul aplicării rețelelor neurale în chimie, inginerie chimică, industrie alimentară constituie un sprijin atât ca posibilitate de abordare cât și ca modalitate de exploatare intensivă a particularităților acestui tip de modelare în caracterizarea sistemelor investigate.

### BIBLIOGRAFIE

1. Maria Ros-Chumillas, Yulissa Belissario, Asunción Iguaz, Antonio López „*Quality and shelf life of orange juice aseptically packaged in PET bottles*”, Elsevier, in press, 2007, p.1-9
2. Andre M.K.Pedro, Marcia M.C. Ferreira „*Multivariate accelerated shelf-life testing: a novel approach for determining the shelf-life of foods*”, J. Chemometrics 2006; 20, p.76-83
3. Ionel Jianu „*Concepte, sisteme și tehnici de analiză și control a produselor agroalimentare*”, Editura Eurostampa, Timișoara, 2000
4. T.P. Labuza „*Shelf-Life Dating of Foods*”, Food&Nutrition Press: Westport, UK, 1982
5. D. Kilcast, P. Subramanian „*The Stability and Shelf-Life of Food*”, CRC Prerss: New York, USA, 2000
6. C.M.D. Man, A.A. Jones „*Shelf-Life Evaluation of Foods*”, Blackie Academic & Professional, London, UK, 1996
7. T.P. Labuza, M.K. Schmidl „*Accelerated self-life testing of foods*”, Food Technol., 1985, 39, p.57-64
8. A.X. Lupea „*Transformări ale biocompușilor procesați în scop alimentar*”, Editura CEP USM, Chișinău, 2004

9. Dominic Man „*Shelf life*”, Editura Blackwell Science, Londra, 2002
10. P.R. Ashurst „*Production and packaging of non-carbonated fruit juices and fruit beverages*”, Editura Blackie Academic & Profesional , second edition, Glasgow 1995
11. Lynn A. Kuntz „*Accelerated Shelf-life Testing*”, www.foodproductdesign.com, data consultării: 09.03.2007
12. Gh. Constantin, R. Negrea „*Lecții de statistică descriptivă*”, Universitatea de Vest Timișoara, 2004
13. Göncki Attila, Ștefan Constantin „*Aspecte energetice ale afânării solului cu un organ de afânare medie cu daltă – încercări experimentale*”, Sisteme Integrate pentru Producția Agroalimentară, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 1998, p.253-258
14. A. Beythien „*Manualul de laborator pentru chimistul alimentar*”, Vol. II, Institutul de documentare tehnică, București, 1954,
15. \*\*\*\* AOAC *Official Method, Nonalcoholic Beverages and Concentrates, 1995*
16. R.C. Moldovan, D. Perju, **M. Glevitzky**, S. Marinescu „*Mathematical modelling of the static behavior of the thermal boundary layer flowmeter operating with variable thermal flow*”, Buletinul Universității Petrol-Gaze Ploiești, vol. LVIII, Seria Tehnică, Nr.1/2006, p. 75-78
17. **M. Glevitzky**, G.A. Brusturean, D. Dumitrel, D. Perju „*Aspects concerning the mathematical statistical modeling of CO<sub>2</sub> variation in soft drinks stored in polyethylene terephthalate bottles*”, Analele Universității „Eftimie Murgu” Reșița, fascicula I, anul XII, nr.1, 2005, pp.138-144
18. **M. Glevitzky**, G.A. Brusturean, D. Perju, G. Laslău, L. Matyas „*Studies Regarding the Variation of Carbon Dioxide in Certain Carbonated Beverages Stored in Polyethylene Terephthalate Bottles*”, Chem.Bull Politehnica Univ., 50(64), 2005
19. T. Todinca, M. Geantă „*Modelarea și simularea proceselor chimice*”, Editura Politehnica, Timișoara, 1999
20. A. Nichici, E. Cicală „*Prelucrarea datelor experimentale*”, Editura Politehnica Timișoara, 1996
21. M. Calisevici, R.C. Moldovan, **M. Glevitzky**, D. Perju „*Mathematical modelling of the static behaviour of an heat exchangers pipe-in-pipe type ensemble*”, microCAD 2007 International Scientific Conference, Miskolc, Hungary, Section E, p. 29-34
22. **M. Glevitzky**, D. Silaghi-Perju, D. Perju „*Mathematical modeling of carbon dioxide variation regarding the main parameters which ensure the quality of cola-type soft drinks*”, Ovidius University Annals of Chemistry, seria: Chimie, Vol.XVII, Nr.1, 2006, pp.1 68-173
23. Pătrășcioiu Cristian „*Metode numerice aplicate în ingineria chimică*”, Editura Matrix Rom, București, 2004.
24. B. Marănescu, G. Ilia, C. Cozmiuc, **M. Glevitzky** „*Synthesis and Mathematic Models of the HPLC Behavior of Phosphoramidic Derivatives*”, **Rev. Chim. București - România**, 57(10), 2006, p.1055-1057
25. Nagy Zoltan Kalman, Agachi Șerban Paul „*Model Based Control of Chemical Processes. Case Studies*”, Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2004
26. M. Hângănuț „*Teoria sistemelor*”- curs litografiat, Institutul Politehnic Cluj Napoca, 1989
27. Imre Lucaci Arpad, Agachi Paul Șerban „*Optimizarea proceselor din industria chimică*”, Editura Tehnică, București, 2002

28. Mircea Geantă „Utilizarea rețelelor neurale în ingineria chimică”, Teză de doctorat, UP Timișoara, 1998
29. \*\*\*\* MATLAB User Guide, The Math Works Inc, 1999
30. M. Ghinea, V. Fireșteanu „MATLAB – Calcul numeric. Grafică. Aplicații”, Editura Teora, București, 1997,
31. Juntgen H., *Fuel*, 63, 731, 1984
32. Cristea Mircea, Agachi Șerban „Elemente de teoria sistemelor”, Editura Risoprint, Cluj-Napoca, 2002

### **3.2. Studiul proceselor de inhibare a degradării sucurilor naturale supuse la diferite tratamente termice prin pasteurizare**

Sucurile de fructe sunt consumate pentru aroma lor caracteristică și sunt de asemenea considerate surse de vitamine, minerale, fibre solubile și insolubile. Sucurile din citrice au devenit un produs de bază în nutriția umană și piața a arătat un interes crescut pentru produsele naturale, refrigerate și ambalate în recipiente din plastic. Sucurile naturale păstrate la temperatura de refrigerare au un termen de valabilitate scurt. Stabilitatea sucurilor de citrice depinde de calitatea materiei prime, condițiile de procesare, materialul din care este confecționat ambalajul și condițiile de depozitare. Acești factori pot cauza alterări microbiene, enzimatic, fizice și chimice care influențează negativ caracteristicile nutriționale și senzoriale.

Creșterea microbiană, în sucurile de citrice se manifestă prin apariția unor arome neplăcute și deteriorarea produsului cauzată în principal de drojdii. Culoarea și aroma indică gradul de coacere a fructului, cu toate acestea pentru aprecierea calității sucului de portocale sunt necesare câteva determinări fizico-chimice (pH, conținut de substanțe solubile și aciditatea totală titrabilă). Alături de alterarea chimică, pierderea de vitamina C datorată creșterii temperaturii sau oxidării, reduce acceptarea produsului de către consumator, întrucât conținutul de vitamina C reprezintă un factor stimulant pentru consumul de sucuri de citrice [1].

Cerințele actuale ale consumatorilor se orientează spre sucuri de o calitate superioară, care să fie ieftine, cu valoare nutritivă, aromă, textură și culoare corespunzătoare fructelor proaspete, fără conservanți chimici și totuși salubre și sigure. Sucurile pot fi un mediu nutritiv pentru microorganisme deoarece conțin 0,5-15% zahăr, acizi organici, cantități infime de azot organic ( $5 \cdot 10^{-4}$  %), săruri minerale, pH acid (2,5-4) [2].

Cu toate că tratamentele termice convenționale asigură siguranța alimentului și extinde durata acestora de viață, de cele mai multe ori conduce la schimbări nedorite ale însușirilor senzoriale ale produsului (culoare, aromă și textură) [3].

***Relația dintre temperatura de păstrare a produsului alimentar și durata sa de viață este evidentă în anumite operații aplicate acestuia. De exemplu, alterarea produsului păstrat la 0°C și sub această temperatură este încetinită în comparație cu produsul păstrat la temperatura camerei.***

***La temperaturi de -10°C creșterea microbiană este minimă și reacțiile chimice au loc mai încet. La temperaturi de -40°C înghețarea produsului are loc rapid și durata de viață a produsului este extinsă. Trebuie avut în vedere faptul că o dată ce produsul s-a dezghețat poate fi declanșată deteriorarea deoarece microbii sunt capabili să se dezvolte și***

***multiplie din nou. Distrugerea componentelor celulare poate fi cauzată și de cristalele de gheață în cazul unei congelări încete care are loc în congelatoarele uzuale.***

Uneori celulele bacteriilor sunt distruse dar acestea nu mor în timpul congelării. Aceste bacterii sunt capabile să se regenereze și să se multiplie în momentul decongelării.

Pasteurizarea este un tratament termic la temperaturi sub 100°C într-un timp variabil, dependent de natura produsului, care asigură inactivarea următoarelor celule microbiene: bacterii (în formă vegetativă), drojdii și mucegaiuri (în formă vegetativă și sporulantă), precum și inactivarea enzimelor responsabile de modificări biochimice nedorite pentru a asigura stabilitatea biologică a produsului finit [4]. Eficiența pasteurizării este de 98-99% deoarece endosporii bacterieni nu își pierd viabilitatea în aceste condiții.

***Unitățile de pasteurizare dau suma influențelor termice asupra microorganismelor. O unitate de pasteurizare reprezintă distrugerea microorganismelor cauzată de păstrarea unei soluții la temperatura de 60°C timp de 1 minut. Numărul de unități de pasteurizare aplicate unui produs alimentar depinde foarte mult de natura produsului și de bacteria specifică.*** Pentru a distruge spori trebuie să se obțină minim o unitate pentru sucurile cu conținut de fruct [2,3,4].

Studiul propune prezentarea eficienței utilizării unităților/echivalentului de pasteurizare (PU/PE) în industria sucurilor. În condiții de igienă corespunzătoare conservarea chimică a nectarurilor nu mai este necesară, aceasta realizându-se doar termic. Pasteurizarea este o metodă foarte eficientă în distrugerea microorganismelor, fiind și un proces dependent de timp.

Eficiența aplicării PU/PE poate fi dovedită prin analizele microbiologice și fizico-chimice ale produsului finit. Scopul final constă în găsirea și aplicarea unor PU/PE care să satisfacă necesitățile unei băuturi salubre.

Rezultatele obținute în urma analizelor fizico-chimice a sucurilor (substanță uscată, aciditate titrabilă, pH, vitamina C, densitate, activitatea apei) constituie parametri calitativi în investigarea calității băuturilor supuse diferitelor procese termice.

În multe cazuri în industria sucurilor și a băuturilor răcoritoare datorită unor inconveniente în producție în tancurile de preparare rămân cantități apreciabile de sucuri de fructe, preparate care sunt stocate timp de 12÷24 ore și abia ulterior sunt introduse în fazele de pasteurizate, ambalate, sterilizare etc.

Cercetările prezentate în această lucrare au urmărit:

- Simularea în laborator a efectului păstrării sucului de portocale în tancul de preparare în stare refrigerată și congelată timp de 24 ore, urmată de determinarea temperaturii optime de pasteurizare a acestuia.
- Studiul comparativ al comportării sucurilor naturale la diferite temperaturi de pasteurizare;
- Identificarea condițiilor și posibilităților de păstrare a nectarurilor în tancurile de preparare;
- Identificarea temperaturii optime pentru pasteurizarea nectarurilor prin calculul echivalențelor de pasteurizare.

Concluziile se desprind din interpretarea și compararea rezultatelor analizelor fizico-chimice și microbiologice determinate experimental.

### **Partea experimentală**

Prepararea sucului *Nectar de portocale 50% fruct.*

Caracteristici produs finit:

- substanța uscată  $13 \pm 0,2$  °Brix;
- aciditatea  $4 \pm 0,4$  g/l.

Într-un pahar Berzelius de 2 litri s-au introdus în ordinea menționată mai sus materiile prime. După ce amestecul obținut a fost omogenizat s-au prelevat 4 probe a câte 500 ml, care au fost supuse următoarelor tratamente:

Prima probă de suc proaspăt, nepasteurizat s-a supus analizelor fizico-chimice (substanță uscată [°Brix], aciditate [g/l acid citric], pH, vitamina C [mg/l], densitate [g/cm<sup>3</sup>], activitatea apei,  $a_w$ ) și microbiologice (drojdii și mucegaiuri-D&M, numărul total de germeni-NTG, bacterii coliforme-C). Probe nepasteurizate au fost păstrate și la temperatura camerei (25°C) timp de 24 ore în vederea supunerii ulterioare pentru analize fizico-chimice și microbiologice.

A doua probă a fost supusă tratamentului termic timp de 30 secunde la diferite temperaturi (60°C, 70°C, 80°C, 90°C, respectiv 100°C) și apoi analizată din punct de vedere fizico-chimic și microbiologic. Din proba încălzită la 100°C s-au prelevat două mostre de suc care au fost păstrate la temperatura camerei timp de 24 ore, una în flacon PET în contact cu oxigenul din atmosferă, iar cealaltă, pentru comparație, a fost închisă ermetic.

A treia probă suc proaspăt, nepasteurizat a fost ținută la frigider (refrigerată la +5°C) timp de 24 ore. A doua zi din suc păstrat la +5°C s-a analizat fizico-chimic și microbiologic. Restul a fost supus tratamentului termic la 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, respectiv 100°C timp de 30 secunde și analizată fizico-chimic și microbiologic după ce în prealabil probele au fost aduse la temperatura camerei.

A patra probă de suc a fost păstrată prin congelare la -10°C timp de 24 ore. Identic ca în cazul probei refrigerate s-a analizat fizico-chimic și microbiologic probe în prealabil decongelate și adusă la 25°C. Restul au fost tratate termic și analizate fizico-chimic și microbiologic ca în cazurile precedente.

Probele s-au supus analizelor fizico-chimice (substanță uscată [°Brix], aciditate [g/l acid citric], pH, vitamina C [mg/l], densitate [g/cm<sup>3</sup>], activitatea apei,  $a_w$ ) și microbiologice (drojdii și mucegaiuri-D&M, numărul total de germeni-NTG, bacterii coliforme-C). Probele tratate termic au fost aduse în prealabil la temperatura camerei și apoi analizate fizico-chimic și microbiologic.

Substanța uscată s-a determinat cu ajutorul refractometrului Abbe; aciditatea exprimată în g/l acid citric cu un titrator automat Mettler Toledo, iar pH-ul cu pH-metru WTW pH 340i. Acidului ascorbic din proba pentru analiză s-a determinat prin metoda titrării cu 2,6 diclorfenolindofenol. Măsurarea densității s-a realizat cu ajutorul unui aparat Densito 30PX, iar activitatea apei pentru probele analizate s-a măsurat cu Aquaspector AQS-2-TC, NAGY folosind ca mediu absorbant kiselgur. Pentru aceeași probă măsurătorile s-au repetat de câte trei ori, rezultatul final fiind media aritmetică a acestora.

Pentru analiza microbiologică a nectarului drojdiile și mucegaiurile (D&M) se pun în evidență prin creșterea pe mediul *Orangeserum Agar* și incubarea se face la temperatura camerei (20-25°C), timp de 2-5 zile, urmată de numărarea acestora.

Punerea în evidență a numărului de total de germeni (NTG) în sucurile cu conținut de fruct se bazează pe însămânțarea produsului prin încorporarea în mediul de cultură *Standard Agar*, incubarea la 37°C timp de 48±2 ore și numărarea unităților formatoare de colonii dezvoltate în condițiile date.

Analiza pentru bacterii coliforme (C) utilizează mediul *Endo Agar*, iar incubarea se realizează la 37°C pentru 24 ore, urmată de evaluarea acestora.

**Mod de calcul**

Distrugerea microorganismelor este un proces dependent de timp. Tratamentul termic este o metodă foarte eficientă dar afectează produsele. Protejarea acestora se face mai degrabă prin utilizarea unor perioade scurte de timp și temperaturi ridicate de pasteurizare, decât prin tratarea acestora la temperaturi scăzute, perioade mai lungi.

Unitățile de pasteurizare dau suma influențelor termice asupra microorganismelor. Pentru a distuge toți sporii trebuie să se obțină minim o unitate pentru sucurile cu conținut de fruct. O unitate de pasteurizare reprezintă distrugerea microorganismelor cauzată de păstrarea unei soluții la temperatura de 60°C timp de 1 minut.

Pasteurizarea la băuturi cu un pH<4,5 se face la temperaturi mai mici de 100°C, dar sporii pot supraviețui. Sterilizarea însă se face pentru băuturi cu un pH>4,5 la temperaturi de peste 121°C când inclusiv sporii sunt distruși. Motivul ar fi faptul că sporii germenilor patogeni (dăunători sănătății) nu pot supraviețui într-un mediu acid cu pH<4,5; la aceste băuturi este suficientă doar o pasteurizare [5].

Valoarea mică a pH-ului la sucurile de fructe 2,5-3,8 inhibă majoritatea bacteriilor dar lasă drojdiile neafectate [6].

Calculul echivalentului de pasteurizare se face cu formula (3.2.1) [5]:

$$PE = t \times 1,2589^{(T-80)} \quad (3.2.1)$$

unde: PE – echivalent de pasteurizare;

t – timpul [min];

T – temperatura [°C];

Echivalentul de pasteurizare trebuie să fie minim 5.

Unitățile de pasteurizare se calculează cu formula (3.2.2) [7]:

$$PU = t \cdot 10^{\left(\frac{T-T_{ref}}{z}\right)} \quad (3.2.2)$$

unde: PU – unități de pasteurizare, [min];

t – timpul efectiv de pasteurizare, [min];

T – temperatura efectivă de pasteurizare, [°C];

T<sub>ref</sub> =60°C- temperatura de referință;

z – coeficient de temperatură a rezistenței la temperatură a microflorei, [°C];

Pentru microorganismele uzual găsite în sucurile de fructe valoarea lui z este 5÷7.

Din păcate, ca toate modelele, unitățile de pasteurizare au limitări. Valoarea calculată pentru PU dă indicații despre inactivarea bacteriilor, nu și a enzimelor (care au un factor z diferit).

**Rezultate și discuții**

Probele de suc nepasteurizate au fost analizate din punct de vedere fizico-chimic. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.2.1

Tabelul 3.2.1. Parametri fizico-chimici ai probelor nepasteurizate păstrate în diferite condiții

Probă nepasteurizată	S.U.[ <sup>0</sup> Brix]	Ac.[g/l]	pH	Vitamina C[mg/l]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$a_w$
Proaspăt preparată	13,2	4,22	3,751	223,32	1,049	0,916
păstrată 24h la 25 <sup>0</sup> C	13,2	4,22	3,728	194,11	1,049	0,958
păstrată 24h la +5 <sup>0</sup> C	13,1	4,22	3,759	216,17	1,049	0,957
păstrată 24h la -10 <sup>0</sup> C	13,2	4,22	3,692	217,64	1,049	0,956

În funcție de temperatura de păstrare, probele nepasteurizate și-au modificat semnificativ doar conținutul în acid ascorbic datorită oxidării acestuia, reacție favorizată de temperatură. Este deci necesar să se limiteze acțiunea enzimelor ce catalizează oxidarea acidului ascorbic (ascorbat oxidaza) prin:

- menținerea sucurilor proaspăt preparate din fructe sau din concentrat de fructe la temperaturi scăzute pentru o perioadă scurtă în timpul prelucrării;
- dezaerarea sucului obținut;
- pasteurizarea sucului pentru inactivarea enzimei [8].

Activitatea apei la probele nepasteurizate crește în funcție de timpul și temperatura de păstrare. Astfel valoarea cea mai mică a  $a_w$  o are proba proaspăt preparată, iar cea mai mare proba pastrată la temperatura camerei 24 ore, creștere ce favorizează dezvoltarea microorganismelor. Valori intermediare au celelalte două probe păstrate la temperaturi mai scăzute (+5<sup>0</sup>C, respectiv -10<sup>0</sup>C).

Sucurile nepasteurizate au fost analizate microbiologic. Valorile maxime admise în suc pentru ca acesta să fie considerat sigur pentru consum din punct de vedere microbiologic sunt:

- NTG < 30,
- D&M - absente,
- C - absente.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.2.2.

Tabelul 3.2.2. Rezultatele analizei microbiologice pentru probele de suc nepasteurizate

Probă nepasteurizată	D&M/ml	NTG [CFU/ml]	C/ml
proaspăt preparată	40	18	0
păstrată 24h la 25 <sup>0</sup> C	> 1000	> 1000	0
păstrată 24h la +5 <sup>0</sup> C	107	92	0
păstrată 24h la -10 <sup>0</sup> C	3	30	0

Este de remarcat efectul antimicrobian al păstrării sucurilor proaspete prin congelare, comparativ cu păstrarea acestora în stare refrigerată sau la temperatura camerei. Cu toate acestea siguranța pentru consum a sucului este scăzută în lipsa pasteurizării acestuia, lucru justificat de prezența drojdiilor și mucegaiurilor (40/ml) și de numărul total de germeni (18 CFU/ml).

Tratamentele termice - pasteurizarea respectiv sterilizarea sunt metode foarte eficiente pentru distrugerea sporilor germeilor patogeni care nu pot supraviețui într-un mediu cu pH mai mic de 4,5. Astfel s-a încercat determinarea temperaturilor optime de pasteurizare folosind analiza microbiologică și evoluția parametrilor fizico-chimici ai sucurilor. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelele 3.2.3 și 3.2.4.



### 3.2 – Studiu privind inhibarea degradării prin pasteurizare 145

Tabelul 3.2.3 . Parametri fizico-chimici ai nectarului proaspăt preparat supus la diferite temperaturi de pasteurizare

Probă	Temp. de pasteurizare [°C]	S.U.[°Brix]	Ac.[g/l]	pH	Vitamina C [mg/l]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$a_w$
1a	60	13,3	4,20	3,734	220,05	1,049	0,906
2a	70	13,4	4,21	3,731	220,31	1,049	0,912
3a	80	13,5	4,24	3,730	217,64	1,050	0,934
4a	90	13,9	4,33	3,726	216,17	1,051	0,914
5a	100	16,1	5,09	3,696	235,29	1,061	0,911

Tabelul 3.2.4. Rezultatele analizei microbiologice pentru probele de suc proaspete, pasteurizate

Temperatura [°C]	D&M/ml	NTG [CFU/ml]	C/ml
60°C	0	3	0
70°C	0	3	0
80°C	0	87*	0
90°C	0	3	0
100°C	0	2	0

\* contaminare accidentală

Ca urmare a creșterii temperaturii de pasteurizare are loc:

- concentrarea ușoară a sucului evidențiată prin creșterea densității și a conținutului în substanțe solubile (S.U.);
- scăderea valorii pH-ului este proporțională cu creșterea acidității totale a sucului ca urmare a creșterii conținutului în acizi organici solubili; pH-ul se poate modifica în cursul procesării, de obicei scade, datorită efectelor termice sau efectelor „concentrative”; aceasta poate avea efecte favorabile asupra acidului ascorbic; [8] deși vitamina C, care în general este termosensibilă, este oxidată mai ușor dacă intervine căldura.
- valoarea activității apei înregistrează o scădere peransamblu.

Păstrarea sucurilor la temperaturi scăzute se poate face prin două procedee:

- refrigerare, când se utilizează temperaturi cuprinse între -5°C și +5°C, fără a determina schimbarea stării de agregare;
- congelare, când temperaturile folosite sunt între -10°C și -30°C.

Răcirea unui suc de fructe proaspăt preparat se face în următoarele scopuri:

- pentru conservarea lui (se împiedică fermentațiile);
- pentru a ușura procesul de limpezire.

Utilizarea frigului artificial la prelucrarea, depozitarea și comercializarea produselor alimentare perisabile este o metodă larg răspândită în aproape toate ramurile industriei alimentare. Datorită acțiunii sale conservante asupra produselor alimentare perisabile și acțiunii inhibatoare asupra agenților care produc degradarea acestora, frigul artificial este utilizat în procesele de refrigerare, congelare sau liofilizare [9].

Operația de refrigerare cuprinde două faze:

- o refrigerarea propriu-zisă (răcirea de la temperatura inițială până la temperatura de păstrare);
- o păstrarea în stare refrigerată.

S-a constatat că prin micșorarea temperaturii sucului de la 25-30°C la 0°C, durata de păstrare crește de aproximativ 15 ori.

S-a realizat simularea în laborator a efectului păstrării sucului de portocale în tancul de preparare în stare refrigerată la +5°C timp de 24 ore, urmată de determinarea temperaturii optime de pasteurizare a acestuia.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelele 3.2.5, respectiv 3.2.6.

Tabel 3.2.5. Parametri fizico-chimici ai nectarului păstrat 24 ore la +5°C și supus la diferite temperaturi de pasteurizare

Probă	Temp. de pasteurizare [°C]	S.U.[°Brix]	Ac.[g/l]	pH	Vitamina C [mg/l]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$a_w$
1b	60	13,3	4,23	3,759	216,17	1,049	0,966
2b	70	13,4	4,26	3,746	215,03	1,049	0,971
3b	80	13,6	4,28	3,729	214,70	1,050	0,979
4b	90	13,7	4,30	3,730	208,82	1,051	0,968
5b	100	15,8	5,17	3,722	232,35	1,060	0,977

Tabel 3.2.6. Rezultatele analizei microbiologice pentru probele de suc păstrat 24 ore la +5°C și pasteurizate

Temperatura [°C]	D&M/ml	NTG [CFU/ml]	C/ml
60°C	1	3	0
70°C	1	3	0
80°C	1	15*	0
90°C	1	1	0
100°C	0	0	0

\* contaminare accidentală

Pentru proba menținută 24 ore la +5°C și apoi supusă diferitelor temperaturi variațiile parametrilor fizico-chimici sunt aproximativ identice ca și în cazul precedent, observându-se însă valori mai mari ale activității apei.

Pentru congelarea sucurilor condiția esențială este de a folosi produse din care s-au îndepărtat o mare parte din substanțele în suspensie. Eliminând aceste substanțe, se elimină cea mai mare parte din microorganisme, mai ales celulele de drojdii. Acest lucru este indispensabil, deoarece anumite specii de drojdii se pot adapta la temperatură scăzută și pot provoca cu timpul o fermentare lentă a sucului. Congelarea sucurilor trebuie făcută rapid pentru ca apa să formeze cristale de gheață printre care suc de fructe rămâne fin divizat și pentru a se obține un lichid numit „metacriotic” ce are o compoziție constantă.

Temperatura optimă de congelare este de circa -20°C. Cercetările efectuate până în prezent pe suc de portocale au demonstrat că suc „metacriotic” este încă lichid la -18°C; la -28°C are consistența similară cauciucului și rămâne plastic chiar la -93°C [9].

Rezultatele determinărilor experimentale pentru suc de portocale congelat și ulterior supus la diferite temperaturi sunt prezentate în tabelele 3.2.7 și 3.2.8.

### 3.2 – Studiu privind inhibarea degradării prin pasteurizare 147

Tabel 3.2.7. Parametri fizico-chimici ai nectarului păstrat 24 ore la -10°C și supus la diferite temperaturi de pasteurizare

Probă	Temp. de pasteurizare [°C]	S.U.[°Brix]	Ac.[g/l]	pH	Vitamina C [mg/l]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$a_w$
1c	60	13,2	4,14	3,769	217,64	1,049	0,950
2c	70	13,3	4,17	3,761	215,35	1,049	0,952
3c	80	13,4	4,19	3,740	214,70	1,050	0,957
4c	90	13,6	4,31	3,731	213,23	1,051	0,951
5c	100	14,8	4,68	3,725	227,94	1,056	0,956

Tabel 3.2.8. Rezultatele analizei microbiologice pentru probele de suc păstrat 24 ore la -10°C și pasteurizate

Temperatura [°C]	D&M/ml	NTG [CFU/ml]	C/ml
60°C	0	5	0
70°C	0	5	0
80°C	0	5	0
90°C	0	1	0
100°C	0	0	0

Din nectarul proaspăt pasteurizat la 100°C (proba 5a) s-au prelevat două probe care au fost ținute timp de 24 ore la temperatura camerei una în prezența oxigenului (flacon deschis), iar cealaltă în absența lui (flacon închis).

În tabelul 3.2.9 sunt prezentați parametri fizico-chimici ai nectarului pasteurizat la 100°C și păstrat 24 ore la temperatura camerei

Tabel 3.2.9. Parametri fizico-chimici ai nectarului pasteurizat la 100°C și păstrat 24 ore la temperatura camerei

Probă	Mod de păstrare	S.U.[°Brix]	Ac.[g/l]	pH	Vitamina C [mg/l]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$a_w$
5a	Proaspăt pasteurizat la 100°C	16,1	5,09	3,696	235,29	1,061	0,911
1d	În prezența O <sub>2</sub>	18,9	6,03	3,716	232,35	1,073	0,941
2d	În absența O <sub>2</sub>	18,9	5,99	3,704	250,00	1,092	0,958

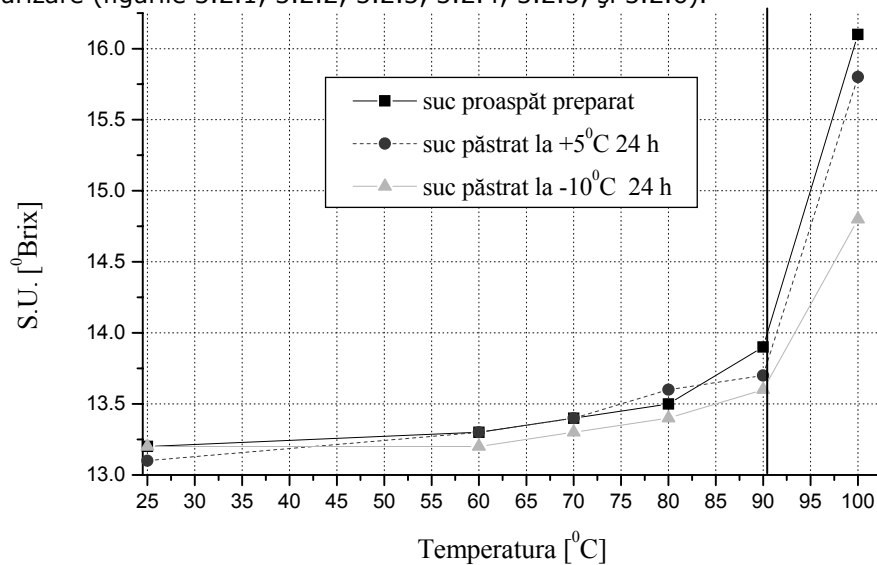
Păstrarea sucului în contact cu oxigenul din atmosferă intensifică procesele de degradare oxidativă, are loc o scădere a cantității de vitamina C în suc și o creștere mai pronunțată a acidității în cazul sucului păstrat în recipient deschis, fapt confirmat și de analizele microbiologice prezentate în tabelul 3.2.10.

Tabelul 3.2.10. Rezultatele analizei microbiologice pentru probele de suc proaspăt pasteurizat la 100°C și păstrat 24 ore la 25°C

Mod de păstrare	D&M/ml	NTG [CFU/ml]	C/ml
Propaspăt pasteurizat la 100°C	0	2	0
În prezența O <sub>2</sub>	2	19	0
În absența O <sub>2</sub>	0	3	0

Pentru determinarea temperaturii optime de pasteurizare și a condițiilor favorabile de păstrare, folosind ca indicatori de calitate parametri fizico-chimici, s-a

reprezentat grafic variația comparativă a acestora funcție de temperatura de pasteurizare (figurile 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5, și 3.2.6).



\* peste 90°C sunt preponderente efecte „concentrative”

Fig.3.2.1. Dependenta variației conținutului de substanță uscată cu temperatura de pasteurizare

Din reprezentarea grafică 3.2.1 se observă o tendință ușoară de creștere, aproximativ identică în cazul celor trei probe, a valorilor substanței uscate până la temperatura de 90°C; după această valoare a temperaturii se produce o concentrare a substanței uscate solide solubile reprezentată de zaharuri și acizi organici.

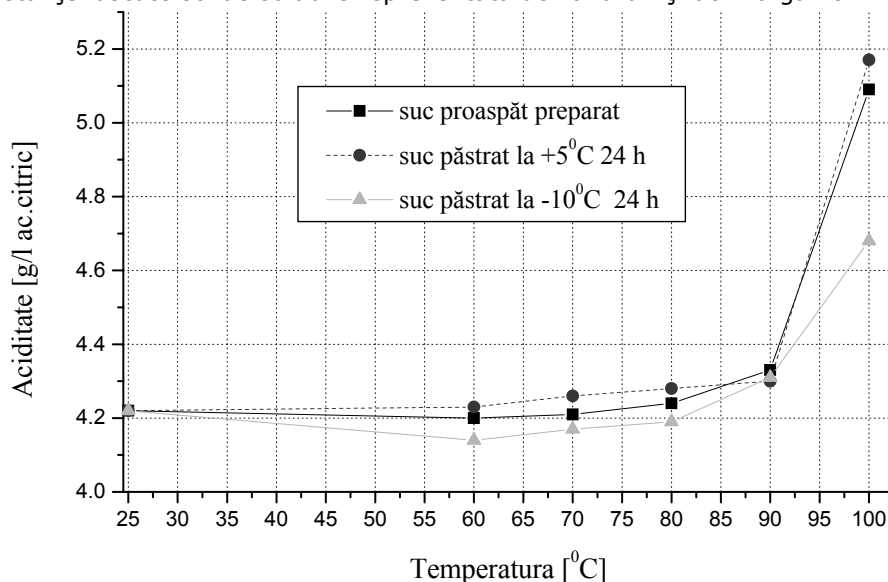


Fig.3.2.2. Dependenta variației acidității sucului cu temperatura de pasteurizare

Ca și în cazul variației SU se poate observa creșterea acidității sucului cu temperatura. Temperaturi mai mari de 90°C duc la concentrarea sucului și creșterea bruscă a acidității; are loc denaturarea termică a produsului ca urmare a suprapasteurizării acestuia.

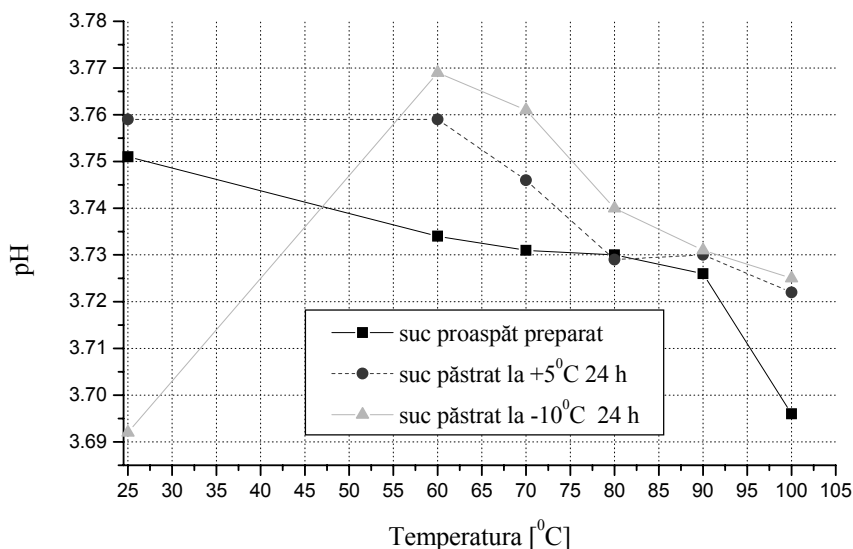
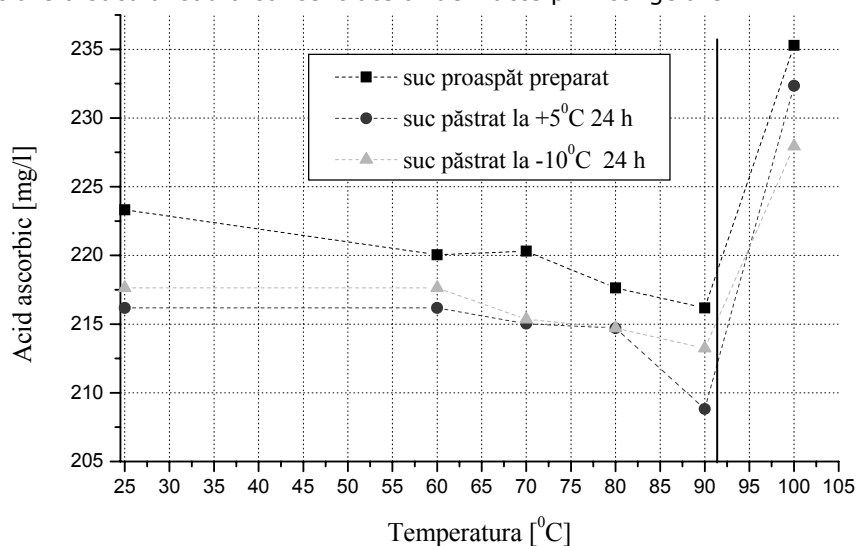


Fig.3.2.3. Dependența variației pH-ului cu temperatura de pasteurizare

Din figura 3.2.3 se observă scăderea valorilor pH-ului probelor cu creșterea temperaturii de pasteurizare, ca urmare a creșterii cantității de acizi.

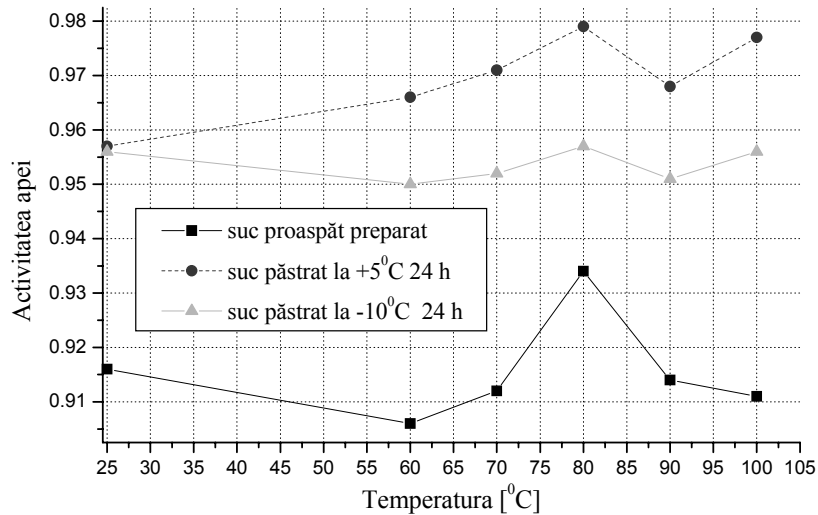
Se poate remarca valoarea minimă a pH-ului înregistrată de proba decongelată și adusă la temperatura camerei, ceea ce confirmă eficiența posibilității de păstrare a sucului sau a concentratelor de fructe prin congelare.



\* peste 90°C sunt preponderente efecte „concentrative”

Fig.3.2.4. Dependența variației cantității de vitamina C cu temperatura de pasteurizare

Din figura 3.2.4 se poate observă efectul negativ al creșterii temperaturii de pasteurizare asupra cantității de vitamina C, astfel la temperatura de 90°C cantitatea de vitamina C înregistrează cea mai mică valoare. Creșterea bruscă, neașteptată a cantității de acid ascorbic la 100°C, se datorează procesului de evaporare a apei.



\* la 80°C contaminare accidentală

Fig.3.2.5. Dependenta variației valorilor activității apei cu temperatura de pasteurizare

Evoluția valorilor activității apei prezentată în figura 3.2.5 confirmă faptul că eliminarea apei prin concentrare respectiv congelare reduce apa liberă și previne creșterea microbiană. Dezvoltarea microbiană inexplicabilă practic la aceasta temperatura de 80°C (vezi tabelul cu rezultatele analizei microbiologice pentru probele de suc) este confirmată și de creșterea bruscă a valorii activității apei la această temperatură.

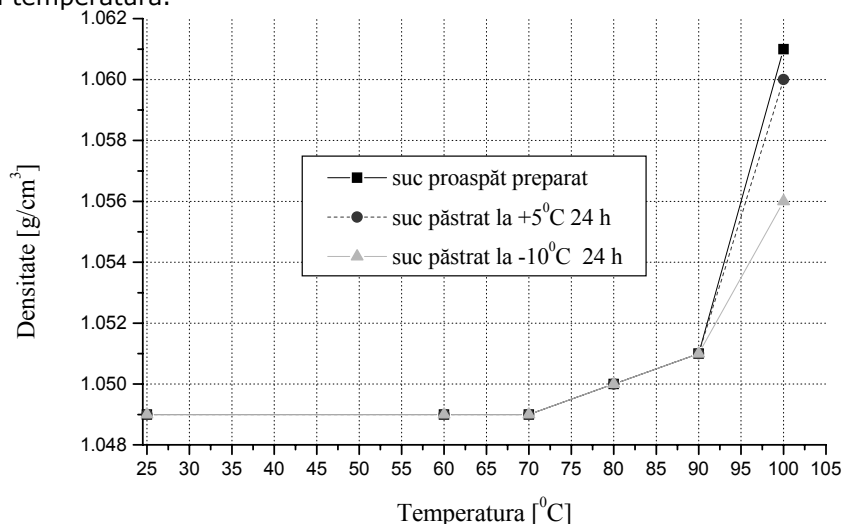


Fig.3.2.6. Variația valorilor densității sucului în funcție de temperatura de pasteurizare

### 3.2 – Studiu privind inhibarea degradării prin pasteurizare 151

Practic după cum se observă din figura 3.2.6, creșterea densității sucului ca urmare a fenomenului de concentrare, are loc după 70°C.

Eficiența pasteurizării poate fi redată prin diagrama timp-temperatură descrisă în termeni de acumulare prin calculul echivalenților de pasteurizare. Echivalentul de pasteurizare trebuie să fie minim 5.

În tabelul 3.2.11 este prezentat calculul echivalenților de pasteurizare pentru diferite temperaturi de pasteurizare.

Tabelul 3.2.11. Calculul echivalenților de pasteurizare

Temperatura de pasteurizare [°C]	PE	
	la 30 s	la 1 min
60	0,005	0,010004
70	0,050	0,10002
80	0,5	1
90	5	10
100	50	100

Calculul comparativ al PE efectuat pentru intervale de timp de 30 s, respectiv 1 minut permite stabilirea temperaturii optime de pasteurizare, astfel valoarea minimă de 5 PE se înregistrează prin pasteurizare la temperatura de 90°C timp de 30 s.

Ambalarea în recipiente PET are dezavantajul că buteliile nu pot fi umplute la cald, temperatura maximă de umplere este de 50°C; acestea sunt permeabile pentru oxigen ceea ce permite dezvoltarea agenților patogeni aerobi [6].

Această creștere chiar și sub temperatura de înghețare a apei este posibilă datorită prezenței în nectarul de fructe a zaharului, care favorizează înmulțirea bacteriilor saprofite, a drojdiilor și mucegaiurilor [8].

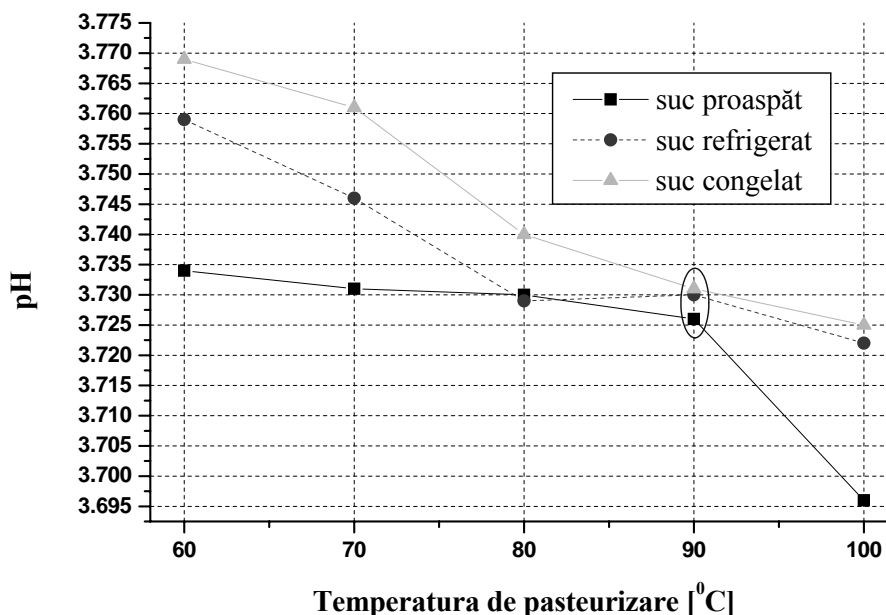


Fig.3.2.7. Evoluția pH-ului sucului la diferite temperaturi de pasteurizare

Din figura 3.2.7 se observă scăderea valorilor pH-ului sucurilor cu creșterea temperaturii de pasteurizare. De asemenea se remarcă valori ale pH-ului apropiate la temperatura de 90°C, care este temperatura optimă de pasteurizare.

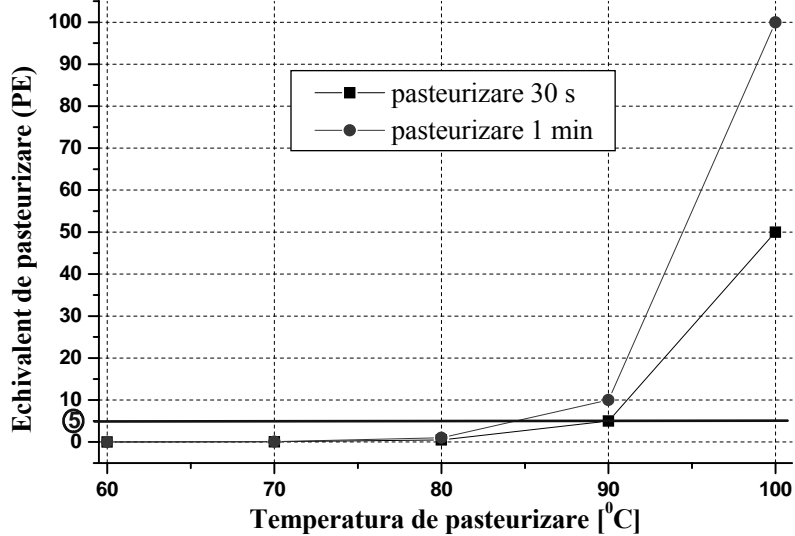


Fig.3.2.8. Representarea comparativă a PE pentru durate diferite de pasteurizare

Dacă se reprezintă variația PE funcție de temperatura de pasteurizare în cazul pasteurizării sucului timp de 30 secunde respectiv 1 minut se observă că valoarea PE crește cu temperatura și este mai mare în cazul pasteurizării sucului timp de 1 minut. Ca urmare a faptului că tratamentul termic aplicat nu trebuie să degradeze produsul finit, se vor prefera temperaturi mari și durate de pasteurizare mici adică pasteurizare la 90°C timp de 30 secunde când PE=5 la un pH al sucului de 3,726 [10].

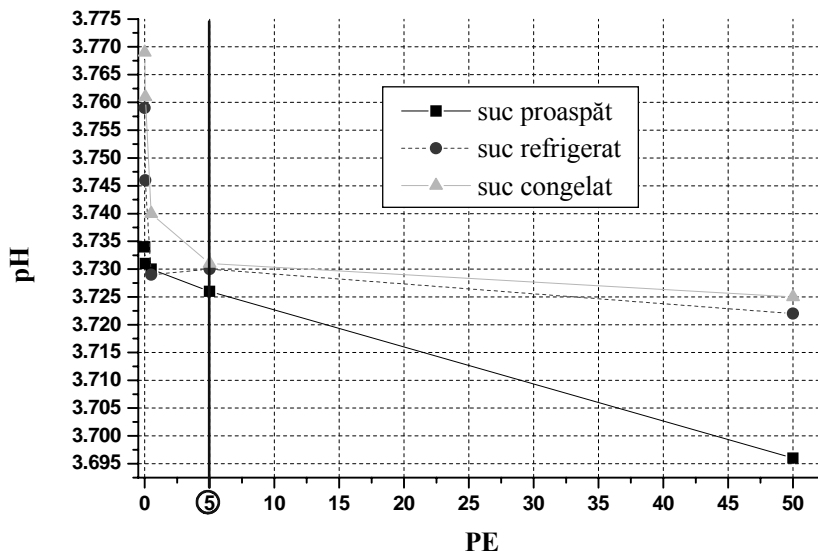


Fig.3.2.9. Dependența pH-ului sucurilor în funcție de echivalentul de pasteurizare



Pentru a se ajunge la un echivalent de pasteurizare de 5, ceea ce corespunde unui tratament termic la o temperatură și un timp de contact corespunzător inactivării și distrugerii microorganismelor, nectarul de portocale preparat și menținut în diferite condiții trebuie să ajungă la un pH între 3,725 și 3,732 (figura 3.2.9). La un pH mai mic deja calitățile sucului se pierd datorită temperaturii prea mari de pasteurizare.

Pentru validarea rezultatelor obținute s-a efectuat și analiza microbiologică comparativă a sucurilor pentru cazurile studiate.

### **Concluzii**

Rezultatele analizelor fizico-chimice și microbiologice confirmă necesitatea procesării imediate a sucurilor naturale din fructe poaspăt preparate.

Refrigerarea la temperaturi de +5°C reduce pericolul de contaminare dar nu este suficientă pentru a garanta salubritatea sucului. Conservarea prin congelare cu menținerea la temperaturi de -10°C a sucurilor asigură stabilitatea microbiologică și extinde durata de păstrare comparativ cu păstrarea prin refrigerare.

Congelarea este o metodă eficientă la păstrarea sucurilor și a concentratelor de fructe în comparație cu pasteurizarea deoarece în acest caz la temperaturi mari au loc fenomene de evaporare și pierdere a compușilor volatili cu rol important în definirea aromei de fruct.

***Distrugerea microorganismelor este un proces dependent de timp. Tratamentul termic este o metodă foarte eficientă dar afectează produsele. Analizele microbiologice efectuate pe nectarul de portocale au rolul de a valida temperatura optimă de pasteurizare determinată și prin calculul unităților/echivalentului de pasteurizare, în timp ce evoluția parametrilor fizico-chimici analizați confirmă faptul că este suficientă o temperatură de pasteurizare de 90°C timp de 30 s, întrucât temperaturi mai ridicate duc la degradarea termică a constituenților sucului. Măsurarea activității apei face posibilă preonizarea tipurilor și speciilor de microorganisme care ar putea fi potențiale surse de alterare și infecție.***

Utilizarea unităților sau a echivalentului de pasteurizare reflectă gradul de distrugere al microorganismelor în sucuri printr-o dependență neliniară empirică dintre timpul și temperatura de pasteurizare.

### BIBLIOGRAFIE

1. Maria Cristina Corrêa de Souza, Marta de Toledo Benassi, Renata Fraxino de Almeida Meneghel, Rui Sérgio dos Santos Ferreira da Silvia „*Stability of Unpasteurized and Refrigerated Orange Juice*”, Brazilian Archives of Biology and Technology, vol.47, n.3, 2004, p. 391-397
2. Valentina Dan „*Microbiologia alimentelor*”, Editura Alma, Galați, 2001
3. M.K.Bull, K.Zerdin, E.Howe, D.Goicoechea, P.Paramanandhan, R.Stockman, J.Sellahewa, E.A.Szabo, R.L.Jonson, C.M.Stewart „*The effect of high pressure processing on the microbial, physical and chemical properties of Valencia and Navel orange juice*”, Innovative Food Science&Emerging Technologies 5 (2004) p.135-149
4. Constantin Banu „*Manualul inginerului de industrie alimentară*”, vol. II, Editura Tehnică, București, 2002
5. \*\*\*\* Fischer R. „*Seminar băuturi răcoritoare*”, Sibiu, 2006
6. P.R. Ashurst „*Chemistry and technology of soft drinks and fruit juices*”, Ed. Blackwell Publishing, 2005

7. www.tistr-foodprocess.net, „Process Development in the Fruit and Vegetable Juice Industry III”, data consultării 08.03.2007
8. A.X. Lupea „Transformări ale biocompușilor procesați în scop alimentar”, Editura CEP USM, Chișinău, 2004
9. Ioan Tofan, Clemansa Tofan „Utilizarea frigului artificial la procesarea, depozitarea și comercializarea produselor alimentare perisabile”, Editura AGIR, București, 2002
10. C.C. Tadini, T.B. Tribess, P.A. Silva Jr. „Correlation of non linear model parameters and pH on pectinesterase thermal inactivation in minimally pasteurized orange juice”, International Conference Engineering and Food, ICEF9 2004

### 3.3. Studii privind eficiența utilizării conservanților la protejerea sucurilor cu adaos de ingrediente funcționale

#### Introducere

Metodele de conservare folosite la extinderea duratei de viață includ îndepărtarea apei, controlul temperaturii, controlul pH-ului, folosirea conservanților chimici și iradierea. Tehnicile de conservare au ca scop încetinirea schimbărilor care cauzează deteriorarea datorată microorganismelor, reacțiilor enzimatică și chimice.

Alterarea microbiană poate fi produsă de prezența unui număr mare de bacterii, drojdii și mucegaiuri în aliment. Factorii care influențează alterarea microbiană a alimentului includ numărul și tipul de microorganisme contaminante, umiditatea (și activitatea apei), pH-ul (nivelul de aciditate și alcalinitate), prezența sau absența oxigenului, tipul și disponibilitatea nutrienților, temperatura, starea fizică a alimentului [1,2].

**Conservanții sunt definiți ca substanțe care sunt capabile să inhibe, să oprească sau să încetinească creșterea microorganismelor sau orice deteriorare a alimentelor datorată microorganismelor.**

Acidul sorbic și sorbații sunt cei mai utilizați conservanți în industria băuturilor răcoritoare. Acidul sorbic acționează eficient împotriva dezvoltării drojdiilor, mucegaiurilor și câtorva bacterii, acționează la pH scăzut, dar cu toate acestea rămâne eficient și la un pH de 6,5.

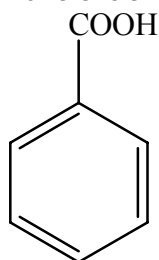


Fig.3.3.1. Acid benzoic



Fig.3.3.2. Acid sorbic

Inhibarea dezvoltării microorganismelor este datorată interacțiunii sistemului celor două duble legături conjugate din lanțul alifatic cu dehidrogenazele celulare pe care majoritatea drojdiilor și mucegaiurilor nu îl pot metaboliza.

La conservarea sucurilor de fructe este des folosită și sarea de sodiu a acidului benzoic care este mai solubilă decât acidul liber dar acidul nedisociat format

din sarea dizolvată în soluție este responsabil pentru activitatea antimicrobiană care este optimă la un pH între 2,5 și 4 [3,4].

**Scopul studiului constituie:**

- testarea acțiunii conservanților cei mai utilizați în industria sucurilor și interpretarea eficienței adaosului acestora prin analize microbiologice și urmărirea evoluției parametrilor fizico-chimici (pH, SU, Ac) în timp.

- stabilirea concentrației optime de acid citric folosit la acidifierea produsului prin urmărirea caracteristicilor organoleptice, a variației pH-ului și a acidității.

- cercetarea comportării probelor în diferite condiții de păstrare: la temperatura camerei, sub acțiunea razelor solare și la temperaturi ridicate (40°C) – (Accelerated shelf life determination, ASLD).

*Prepararea băuturii*

Probele au fost preparate cu apă îmbuteliată parțial decarbogazeificată (conținut de dioxid de carbon 2 g/l), sirop de fructoză, acid citric soluție 50 %, sorbat de potasiu și benzoat de sodiu. Valorile de pH dorite au fost obținute prin folosirea ca tampon citratul de sodiu. Ingredientele au fost adăugate sub agitare, pasteurizate și îmbuteliate la rece în flacoane PET.

S-au preparat 14 probe diferite: 7 conțin ca acidifiant soluție acid citric în dozaj de 1 g/l conform tabelului 3.3.1, iar restul conțin 1,6 g/l acid citric conform tabelului 3.3.2.

Tabelul 3.3.1. Prepararea probelor cu soluție acid citric 50% 1g/l

<b>Materii prime</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>	<b>P7</b>
Fructoza, g	50	50	50	50	50	50	50
Citrat de sodiu, g	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Acid ascorbic, g	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Benzoat de sodiu, g</b>	<b>0</b>	<b>0,1</b>	<b>0,15</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,135</b>	<b>0,15</b>
<b>Sorbat de potasiu, g</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,15</b>	<b>0,3</b>	<b>0,135</b>	<b>0,25</b>
Apa demineralizată, ml	963,53	963,55	963,5	963,5	963,35	963,38	963,25
Dioxid de carbon alimentar, g/l	2	2	2	2	2	2	2

Tabelul 3.3.2. Prepararea probelor cu soluție acid citric 50% 1,6 g/l

<b>Materii prime</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>	<b>P7</b>
Fructoza, g	50	50	50	50	50	50	50
Citrat de sodiu, g	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Acid ascorbic, g	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Benzoat de sodiu, g</b>	<b>0</b>	<b>0,1</b>	<b>0,15</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,135</b>	<b>0,15</b>
<b>Sorbat de potasiu, g</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,15</b>	<b>0,3</b>	<b>0,135</b>	<b>0,25</b>
Apa demineralizată, ml	963,05	962,95	962,9	962,9	962,75	962,78	962,9
Dioxid de carbon alimentar, g/l	2	2	2	2	2	2	2

*Observații :*

În ambele cazuri variantele P1, P2 nu au prezentat probleme la preparare, probele P3 prezintă un miros străin slab, în timp ce P4, P5, P6, P7 au miros puternic și au întâmpinat probleme la dizolvare.

*Mod de lucru*

Probele astfel preparate au fost păstrate în diferite condiții timp de 14 zile: la temperatura camerei ( $T_{cam}$ ), sub acțiunea razelor solare, la temperaturi ridicate, în etuvă ( $40^{\circ}\text{C}$ ).

Analizele efectuate au urmărit determinarea parametrilor fizico-chimici: pH, substanță uscată și aciditate. Determinarea acțiunii conservanților s-a urmărit prin analiza microbiologică a probelor (determinarea drojdiilor și mucegaiurilor, numărului total de germeni și a bacteriilor coliforme).

În tabelul 3.3.3 sunt prezentate rezultatele analizelor fizico-chimice ale probelor cu adaos de 1 g/l acid citric.

Tabelul 3.3.3. Rezultatele analizelor fizico-chimice ale probelor cu acid citric 1 g/l

Proba	pH				SU, °Brix				Aciditate, g/l			
	prep	etuva	$T_{cam}$	soare	prep	etuva	$T_{cam}$	soare	prep	etuva	$T_{cam}$	soare
<b>P1</b>	3,711	3,518	3,548	3,471	3,6	3,5	3,4	3,6	0,456	0,461	0,46	0,46
<b>P2</b>	3,697	3,471	3,568	3,517	3,5	3,5	3,6	3,6	0,45	0,416	0,438	0,493
<b>P3</b>	3,661	3,433	3,51	3,477	3,6	3,5	3,6	3,6	0,479	0,467	0,471	0,508
<b>P4</b>	3,954	3,778	3,82	3,862	3,5	3,5	3,5	3,6	0,442	0,462	0,455	0,498
<b>P5</b>	4,152	3,98	3,981	4,017	3,4	3,6	3,5	3,5	0,436	0,441	0,426	0,471
<b>P6</b>	3,923	3,823	4,011	3,769	3,6	3,4	3,5	3,5	0,396	0,451	0,447	0,486
<b>P7</b>	4,009	3,924	3,848	3,857	3,4	3,4	3,5	3,7	0,43	0,45	0,47	0,522

Analizele fizico-chimice efectuate imediat după preparare sunt prezentate comparativ cu cele efectuate după 14 zile de la momentul preparării (păstrate în etuvă, la temperatura camerei și expuse la soare). În funcție de temperatura de depozitare după 14 zile se poate observa o scădere a valorilor pH-ului (cele mai mici valori le înregistrează probele păstrate la etuvă, urmate de probele păstrate la soare, iar cele mai mari valori ale pH-ului le au probele păstrate la temperatura camerei) cu creșterea corespunzătoare a acidității (cele mai mari valori le înregistrează probele păstrate la soare) comparativ cu momentul preparării. De asemenea se poate observa că în toate condițiile de păstrare valorile pH-ului sunt mai mari în cazul probelor ce conțin sorbat de potasiu comparativ cu cele care conțin benzoat de sodiu.

În tabelul 3.3.4 sunt prezentate rezultatele controlului microbiologic al probelor cu adaos de 1 g/l acid citric

Tabelul 3.3.4. Rezultatul analizelor microbiologice pentru probele cu acid citric 1 g/l

Proba	după preparare			după 14 zile etuva			după 14 zile $T_{cam}$			după 14 zile soare		
	D&M	NTG	Colif.	D&M	NTG	Colif.	D&M	NTG	Colif.	D&M	NTG	Colif.
P1	154	4	0	1	0	0	> 300	14	0	> 300	6	0
P2	14	0	0	0	0	0	5	0	0	> 300	0	0
<b>P3</b>	<b>54</b>	<b>54</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>&gt; 300</b>	<b>50</b>	<b>0</b>	<b>&gt; 300</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>P4</b>	<b>208</b>	<b>208</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
P5	9	9	0	0	0	0	> 300	0	0	0	1	0
P6	4	4	0	0	2	0	> 300	8	0	0	0	0
P7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0

Analizele microbiologice efectuate imediat după preparare sunt prezentate comparativ cu cele efectuate după 14 zile de la momentul preparării (tabelul 3.3.4). În funcție de temperatura de depozitare după 14 zile creșterea microbiană este încetinită în probele, care conțin conservanți (P4-P7 conțin sorbat de potasiu) comparativ cu cele care nu conțin acest conservant.

La temperatura camerei reacțiile enzimatice și microbiologice se desfășoară mai rapid, ceea ce duce la degradarea rapidă a alimentelor și confirmă încărcătura microbiană ridicată (numărul mare de drojdii) a probelor păstrate la temperatura camerei comparativ cu restul probelor.

Odată ce produsul este expus la temperaturi mai ridicate 40-50°C (etuvă), creșterea microbiană este încetinită dar datorită timpului mare de păstrare (14 zile) la temperaturi mari caracteristicile organoleptice (culoare, gust, miros) ale produsului sunt afectate, astfel în variantele care conțin sorbat de potasiu se simte un gust străin de sâmbure de cireașă.

Parametri fizico-chimici pentru probele cu adaos de acid citric 1,6 g/l sunt prezentați în tabelul 3.3.5.

Tabelul 3.3.5. Rezultatele analizelor fizico-chimice ale probelor cu acid citric 1,6 g/l

Proba	pH				SU, °Brix				Aciditate, g/l			
	prep	etuva	T <sub>cam</sub>	soare	prep	etuva	T <sub>cam</sub>	soare	prep	etuva	T <sub>cam</sub>	soare
P1	3,449	3,36	3,331	3,293	3,6	3,6	3,6	3,6	0,718	0,731	0,694	0,727
P2	3,352	3,301	3,156	3,225	3,6	3,6	3,6	3,6	0,747	0,753	0,759	0,783
P3	3,368	3,28	3,157	3,205	3,6	3,6	3,6	3,7	0,74	0,746	0,725	0,75
P4	3,533	3,457	3,347	3,312	3,6	3,6	3,6	3,6	0,717	0,729	0,781	0,709
P5	3,745	3,687	3,509	3,542	3,6	3,5	3,5	3,5	0,711	0,685	0,728	0,751
P6	3,511	3,413	3,255	3,242	3,6	3,6	3,6	3,7	0,75	0,758	0,766	0,777
P7	3,675	3,544	3,458	3,499	3,5	3,5	3,4	3,4	0,689	0,695	0,768	0,675

Comparativ cu momentul preparării valorile pH-ului scad funcție de temperatura de depozitare, (cele mai mici valori le înregistrează probele păstrate la temperatura camerei, iar cele mai ridicate probele testate în etuvă) iar valorile acidității cresc corespunzător (cele mai mari valori le înregistrează probele păstrate la soare). De asemenea se poate remarca că în acest caz folosirea unei cantități mai mari de acid citric la preparare (1,6 g/l acid citric soluție 50%) reduce pH-ul probelor prin acidifierea suplimentară a acestora comparativ cu primul caz.

În tabelul 3.3.6 sunt prezentate rezultatele controlului microbiologic al probelor cu adaos de 1,6 g/l acid citric

Tabelul 3.3.6. Rezultatul analizelor microbiologice pentru probele cu acid citric 1,6 g/l

Proba	după preparare			după 14 zile etuva			după 14 zile T <sub>cam</sub>			după 14 zile soare		
	D&M	NTG	Colif.	D&M	NTG	Colif.	D&M	NTG	Colif.	D&M	NTG	Colif.
P1	7 (+1000 bact)	1	0	3	18	0	25	>1000	0	100	0	0
P2	64	23	0	0	0	0	40	>300	0	100	>1000	0
<b>P3</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>&gt;500</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>P4</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
P5	9	4	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
P6	48	9	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0
P7	>1000	>300	13	0	0	0	50	39	0	5	0	0

Și în acest caz analizele microbiologice efectuate imediat după preparare sunt prezentate comparativ cu cele efectuate după un interval de 14 zile de la momentul preparării.

După 14 zile în funcție de temperatura de depozitare creșterea microbiană este încetinită în probele care conțin conservanți (P4-P7 conțin sorbat de potasiu) comparativ cu cele care nu conțin acest conservant.

Rezultatele analizelor confirmă încărcătura microbiană mai ridicată (vezi numărul mare de drojdii și NTG-uri) în cazul probelor păstrate la temperatura camerei comparativ cu restul probelor.

***Dacă comparăm rezultatele analizelor microbiologice ale probelor păstrate la temperatura camerei și expuse la soare, în cele două cazuri cu conținut diferit de acid citric, se poate observa scăderea încărcăturii microbiene în cazul probelor preparate cu 1,6 g/l soluție acid citric 50 % față de cele preparate cu 1,0 g/l acid citric 50% .***

Observații referitoare la caracteristicile organoleptice:

*Se observa modificări de culoare dar și de gust la toate variantele testate în etuvă timp de 14 zile la 40°C. Toate variantele conservate cu sorbat de potasiu prezintă gust străin de sâmbure de cireșă. În ceea ce privește modificarea de culoare topul culorilor ar fi: P7 cel mai modificat urmează P5, P6, P4, P3, P2, P1.*

### **Concluzii**

Adaosul de conservanți la produsele destinate consumului uman permite prelungirea duratei de viață a acestora prin reducerea încărcăturii microbiene.

La concentrații egale de 0,15 g/l sorbatul de potasiu (adaugat în P4) are un efect inhibitor mai puternic decât benzoatul de sodiu (adaugat în P3) asupra dezvoltării microorganismelor în toate condițiile studiate (temperatura camerei, expunere la soare, depozitare la 40°C în etuvă). De asemenea utilizarea benzoatului de sodiu la conservarea băuturilor fără adaos de dioxid de carbon se poate face doar alături de sorbat de potasiu în cantități permise de legislație.

Urmărirea evoluției valorilor pH-ului și a acidității probelor permite preconizarea dezvoltării microorganismelor, în timp ce analizele microbiologice confirmă eficiența utilizării conservanților și importanța acidifierii produselor (prin adaos de acid citric) în vederea reducerii sau stopării creșterii microbiene. Reducerea pH-ului produsului prin acidifierea acestuia cu cantitate mai mare de acid citric (1,6 g/l) permite folosirea unor cantități mai mici de sorbat de potasiu și benzoat de sodiu (cazul P6) cu eficiență similară folosirii de cantități mai mari.

***Între temperatura de păstrare a produsului și termenul lui de valabilitate există o strânsă legătură evidentă în anumite operații aplicate acestuia. Astfel trebuie evitată expunerea prelungită a acestora la radiațiile solare și depozitarea produselor la temperaturi ridicate timp îndelungat.***

***Tratamentele termice aplicate produselor acide ca sucurile de fructe permit distrugerea microorganismelor, dar expunerea acestora timp îndelungat afectează deseori caracteristicile organoleptice.***

### BIBLIOGRAFIE

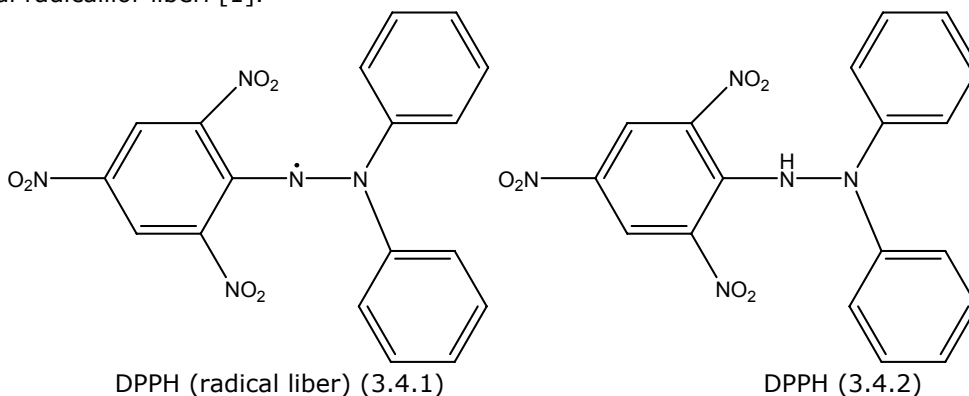
1. Audrey Morris, Audia Barnett, Olive-Jean Burrows „*Food Preservation*”, Food and nutrition Resource Manual for the Small-scale Food Processor in the Caribbean, vol. 37, nr. 3, 2004, p.119-126

2. Constantin Banu „*Biotehnologii în industria alimentară*”, Editura Tehnică, București, 2000
3. Alan H. Varnam, Jane P. Sutherland „*Food Products Series. Technology, chemistry and microbiology*”, vol. 2, Aspen Publication, 1999
4. U. G. Akpan, A. S. Kovo „*Preservation of Passion Fruit Juice*”, Leonardo Journal of Sciences, 7, 2005, p. 17-22

### 3.4. Determinarea activității antioxidante a ingredientelor funcționale folosite în industria băuturilor răcoritoare. Protejarea sucurilor cu ajutorul agenților antioxidanți

DPPH-ul (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) este folosit pentru a testa abilitatea antioxidanților de a acționa ca fixatori ai radicalilor liberi sau ca donori de protoni. Metoda cu DPPH poate fi folosită pentru probele solide sau lichide și nu este specifică unui anumit antioxidant.

DPPH-ul este un radical liber stabil cu electronul neîmperecheat la atomul de azot din gruparea hidrazil. Acesta absoarbe la lungimea de undă  $\lambda_{\max}=517$  nm și are culoarea mov. Culoarea se modifică de la mov la galben când electronul neîmperecheat al DPPH-ului se cuplează cu un hidrogen de la antioxidantul captator al radicalilor liberi [1].



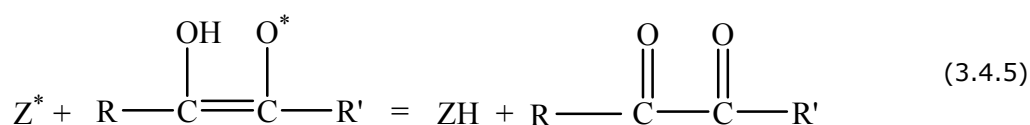
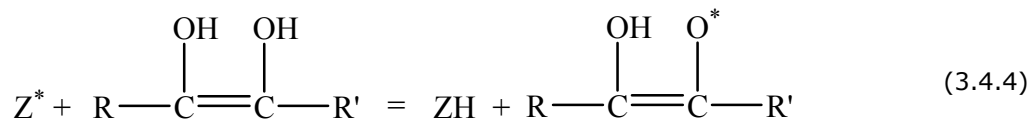
Se formează DPPH-H, forma redusă (3.4.2) [2].

Dacă reprezentăm radicalul DPPH cu  $Z^*$  și molecula donator cu AH prima reacție care are loc este:



unde ZH este forma redusă iar  $A^*$  este radicalul liber produs într-o primă etapă. Acest radical va conduce la noi reacții conform stoechiometriei, ceea ce dă numărul de molecule de DPPH reduse (decolorate) de o moleculă de reactant.

În cazul acidului ascorbic există doi atomi de hidrogen adiacenți care pot fi cedați foarte ușor în reacția cu radicalul liber de DPPH ceea ce conduce de o stoechiometrie de 2:1 adică 2 molecule de DPPH sunt reduse de o moleculă de acid ascorbic [3].



Aceeași stoechiometrie există și în cazul reacției hidrochinonei (1,4-dihidroxibenzenului) cu DPPH-ul cu formare de chinonă (1,4-benzochinonă) sau  $\alpha$ -tocoferolului (vitamina E) sau a compușilor polihidroxi aromatici [3,4].

#### Principiul metodei

Activitatea antioxidantă a fost evaluată prin metoda spectrofotometrică indirectă care utilizează 2,2-difenil-1-picrilhidrazil ca sistem de generare a radicalului liber stabil DPPH $\cdot$ . Dacă soluția de DPPH de culoare mov este amestecată cu o substanță ce poate dona un proton ia naștere forma redusă (3.4.2) cu pierderea culorii violet. De la grupa picril prezentă încă se va observa o colorație galben pal [2]. Reacția ce a avut loc implică o modificare a culorii de la violet la galben.

Activitatea antioxidantă a extractelor vegetale și a antioxidantilor se calculează cu relația [5,6]:

$$\% \text{Activitate antioxidantă} = \frac{A^0 - A^{60}}{A^0} \cdot 100 \quad (3.4.6)$$

unde:  $A^0$  = absorbanța probei la  $t = 0$  min  
 $A^{60}$  = absorbanța probei la  $t = 60$  min

#### Compuși și extracte cu proprietăți antioxidante

S-au utilizat antioxidanți de sinteză și extracte naturale acestea fiind produse comerciale utilizate în industria alimentară.

S-a lucrat cu antioxidanți de sinteză aferenți unor structuri diferite:

- derivați terpenici: acetat de tocoferol și coenzima Q10,
- derivați flavonoidici: taxifolinul,
- vitamine hidrosolubile: acidul ascorbic,
- derivați carotenoidici: luteina.

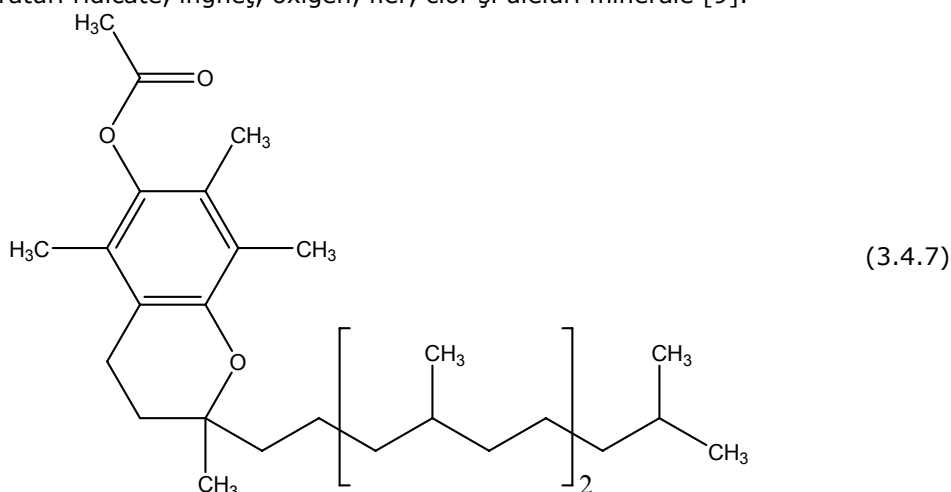
Produsele comerciale obținute ca extracte pulbere din diferite specii de ceaiuri conțin ca principii active antioxidante: (-)-epigallocatechin-3-galatul în extractele E1, E2, E3 și quercetină, luteolină, rutină, izo-quercetină în E4.

Antioxidanți de sinteză:	Extracte naturale:
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ acetat de tocoferol, min 15%</li> <li>▪ taxifolin (dihidroquercetina),</li> <li>▪ acid ascorbic, min 95,5%</li> <li>▪ luteina, min 5%</li> <li>▪ coenzima Q10, min 10%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ extract ceai verde Teavigo (E1)</li> <li>▪ extract ceai negru (E2)</li> <li>▪ extract ceai verde extra (E3)</li> <li>▪ extract rooibos (E4)</li> </ul>



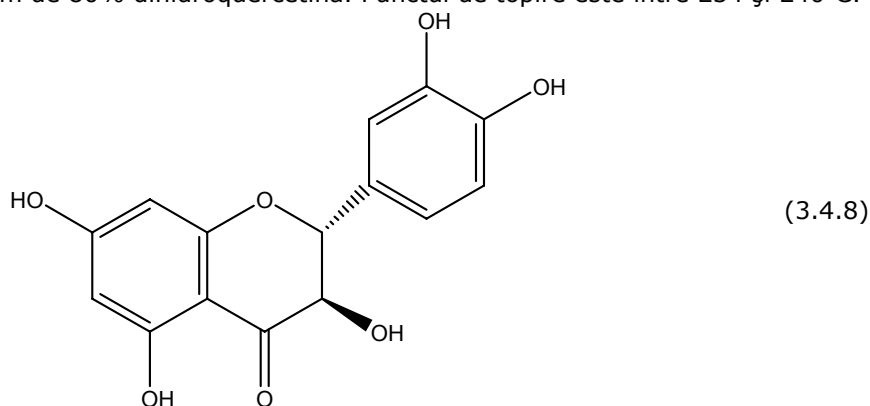
### 1. Acetat de tocoferol (acetat de vitamina E)

Vitamina E are acțiune puternic antioxidantă, previne oxidarea vitaminei A și a unor componente ai vitaminei C. Intensifică acțiunea vitaminei A. Este sensibilă la temperaturi ridicate, îngheț, oxigen, fier, clor și uleiuri minerale [9].



### 2. (±)-Taxifolin

Taxifolinul este un flavonoid sub forma de pudră albă sau galbenă cu un conținut minim de 80% dihidroquercetină. Punctul de topire este între 234 și 240°C.



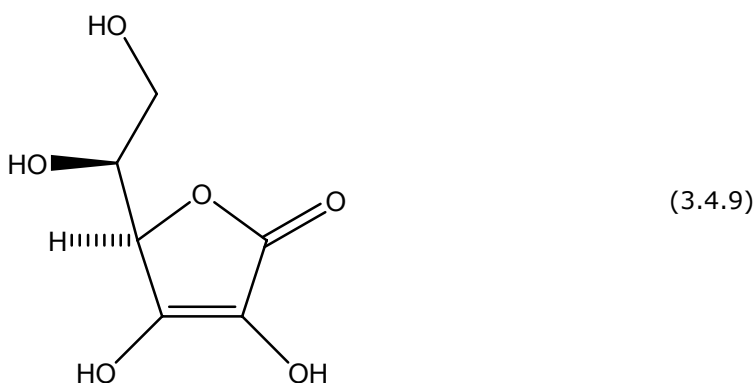
Taxifolinul ca și întreaga clasă de bioflavonoide are o capacitate mare de captare a radicalilor liberi. Acțiunea sa antioxidantă este mai mare decât cea a tocoferolilor și a carotenoizilor. Are utilizări în industria alimentară (sucuri de fructe, băuturi pentru sportivi, ape minerale aromatizate, băuturi carbogazoase, bere, iaurturi din fructe, ciocolată, etc.) și farmaceutică (vitamine și suplimente minerale).

S-a demonstrat că taxifolinul are efecte benefice în combaterea bolilor cardiovasculare, a diabetului zaharat, afecțiunilor dermatologice, astmului, alergiilor, inflamațiilor etc. [10].

### 3. Acidul ascorbic

Acidul ascorbic (3.4.9) este un antioxidant solubil în apă, care este responsabil pentru menținerea fierului în forma sa redusă. Vitamina C intensifică activitatea vitaminei E prin reducerea tocoferolului oxidat, astfel încât acesta poate funcționa din nou ca antioxidant. De asemenea îmbunătățește absorbția fierului anorganic prin menținerea sa în formă redusă, care este mai solubilă și astfel mai ușor absorbită.

Vitamina C este sensibilă la expunerea la lumină, temperaturi ridicate, aer sau minerale prooxidante ca fierul și cuprul [11,12].



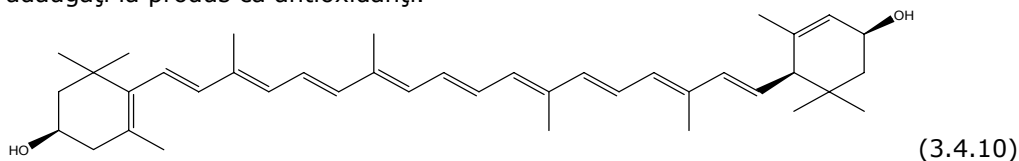
### 4. Luteina

Luteina este un carotenoid cu rol antioxidant și de protejare a sănătății ochilor.

**Luteina 5%** se găsește sub formă de cristale solubile în apă, este un carotenoid cu rol antioxidant și de protejare a sănătății ochilor.

Dozaj recomandat în produsul finit 0,4 mg luteină/100ml.

Conține luteină extrasă din *Tagetes erecta* dispersată fin într-o matrice de gelatină, amidon și zahăr.  $\alpha$ -tocoferol, ascorbat de sodiu și ascorbil palmitat sunt adăugați la produs ca antioxidanți.



Denumire chimică (3 R, 3'R, 6'R)- $\beta,\epsilon$ -caroten-3,3'-diol; 3,3'dihidroxi- $\alpha$  - caroten.

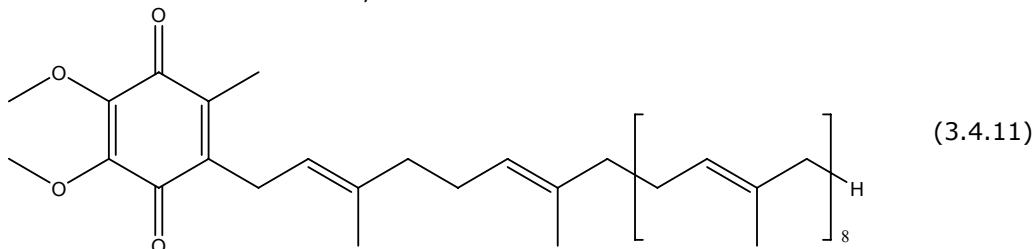
Luteina se dispersează în apă caldă, este sensibilă la aer, încălzire, lumină și umiditate.

### 5. Coenzima Q10

**Coenzima Q10** este antioxidant și protector celular și al sistemului cardiovascular. Dozaj în produs finit 5-20 mg/porție. Coloreaza soluția puțin gălbui și prezintă turbiditate, produsul este sensibil la lumină.

ALL Q conține coenzima Q10 dispersată într-o matrice de amidon modificat și zahăr.

Sinonime: ubichinonă, ubidecarenonă.



E-2-(3,7,11,15,19,23,27,31,35,39-decametiltetraconta-2,6,10,14,18,22,26,30,34,38-decaen-1-il)-5,6-dimetoxi-3-metil-1,4-benzochinonă

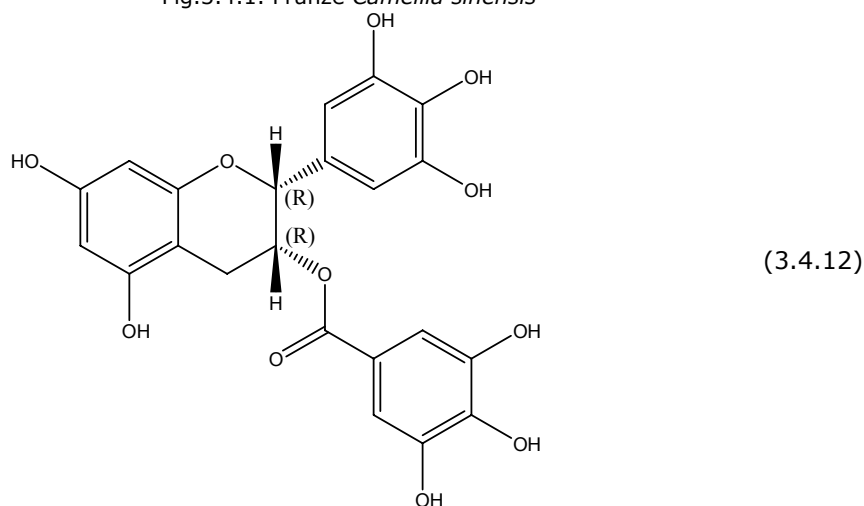
Extractele sub formă de pudră utilizate la scară industrială sunt obținute prin înlocuirea umidității din extractul lichid cu conținut de 30% apă cu o cantitate egală de substrat ca fosfat de calciu, amidon, sau maltodextrină. Umiditatea este îndepărtată folosind vacuum pentru a evita degradarea termică excesivă a extractului [13].

## 6. *Camellia sinensis*

Ceaiul verde și ceaiul negru sunt obținute din frunzele de ceai ale *Camellia sinensis*. Ceaiul verde este obținut prin uscarea frunzelor de *C. sinensis*. Obținerea ceaiului negru necesită un proces de oxidare adițională care generează teaflavine și tearubigine. Aceștia sunt compuși oligo-poli-fenolici sintetizați din unitățile flavanoliche monomerice de ceai. Principalii flavanoli prezenți în ceaiul verde și negru sunt (-)-epigallocatechin-3-galat (EGCG), (-)-epigallocatechin (EGC), (-)-epicatechin-3-galat (ECG) și (-)-epicatechin (EC). EGCG este cel mai abundent și mai intens studiat polifenol din ceai. EGCG și ECG au cea mai mare capacitate de captare ai radicalilor liberi [14].

Atât ceaiul negru cât și cel verde conțin cantități mari de flavonoide; cu toate acestea, ele diferă în structura lor chimică. Ceaiul verde conține mai mult flavonoide simple numite catechine, în timp ce procesul de oxidare prin care trec frunzele pentru a se obține ceai negru face ca aceste flavonoide să se transforme în varietăți mai complexe numite teaflavine și tearubigine [15].

Extractele de ceai verde/negru sunt extracte purificate obținute din frunze de ceai verde (*Camellia sinensis*) sub formă de pudră albă spre roz pal, respectiv brun închis cu un conținut de polifenoli cu rol antioxidant. Este compus din min 90% (-)-epigallocatechin-3-galat (EGCG) și are un punct de topire cuprins între 210 și 215°C.

Fig.3.4.1. Frunze *Camellia sinensis*

Solubilitate: EGCG este solubil în apă, etanol, metanol și acetonă.

Doza recomandată 25-100 mg/porție (100 ml); pentru a proteja ingredientii activi se recomandă o valoare de pH=5, eliminarea fierului și a metalelor grele, precum și adăugarea de 150-250 mg/l acid ascorbic.

Depozitarea: Ambalajul este bine să fie de culoare închisă, opac sau tetra pack.

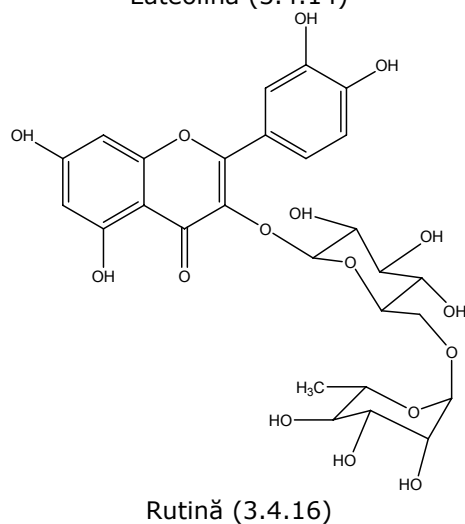
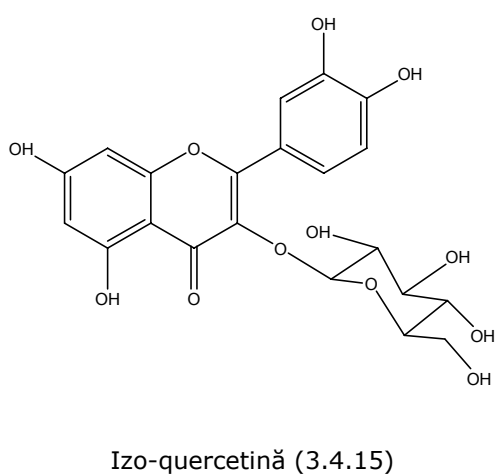
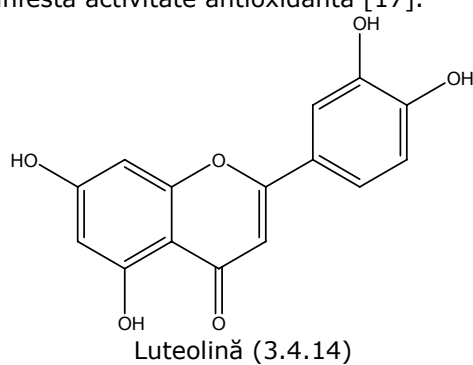
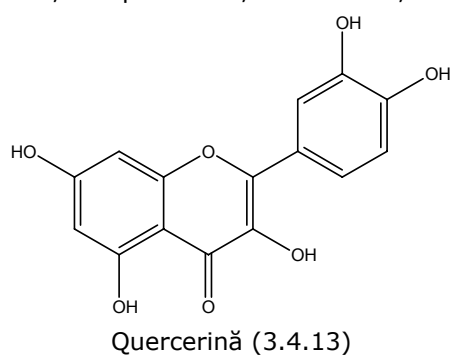
### 7. *Aspalathus linearis*

*Aspalathus linearis* este o tufă leguminoasă cultivată în zonele muntoase ale Africii de Sud. Frunzele și tulpinile sale sunt folosite la obținerea ceaiului de roibos. Acesta este considerat o băutură ce aduce beneficii sănătății prin conținutul unic de metaboliți fenolici cu proprietăți antioxidante. Ceaiul de roibos este o băutură unică bogată în compuși volatili, minerale și acid ascorbic, lipsită de cafeină și conținut scăzut de tanin [16].

Ceaiul de roibos nu este doar o băutură plăcută, revigorantă ci este considerată răspunzătoare de îmbunătățirea apetitului, vindecarea insomniei, alergiilor și a căderilor nervoase.

Fig.3.4.2. Planta *Aspalathus linearis*

Fracțiunile flavonoidice ale ceaiului de roibos conțin quercetină, luteolină, rutină, izo-quercetină, izo-vitexină, care manifestă activitate antioxidantă [17].



Conform practicii generale și recomandărilor specificațiilor tehnice concentrația utilizată de antioxidanți a fost de 0,1 g/l, cu excepția luteinei care a fost de 0,01 g/l. Concentrații mai mari de luteină conduc la colorarea intensă și nedorită în roșu a probelor.

### Determinarea activității antioxidante a compușilor și extractelor vegetale folosind metoda cu DPPH

#### **Mod de lucru:**

Într-o eprubetă se introduc 4 ml soluție metanolică DPPH de concentrație 20 mg/l și 0,01 ml soluție de testat: acetat de tocoferol, taxifolin, acid ascorbic, luteină, coenzima Q10, E1, E2, E3 și E4 (de concentrație 0,01%). Variația extincției la 517 nm a fost urmărită continuu spectrofotometric timp de 15 de minute la temperatura camerei. Rezultatele experimentale (tabelele 3.4.1 și 3.4.2) sunt prezentate grafic ca variație a extincției în funcție de timp în figurile 3.4.3 și 3.4.4.

Activitatea antioxidantă corespunzătoare procentului de DPPH a fost calculată cu formula (3.4.17):

$$\% \text{Activitate antioxidantă} = \frac{A_{(t=0)} - A_{(t=15)}}{A_{(t=0)}} \cdot 100 \quad (3.4.17)$$

Unde  $A_{(t=0)}$  = absorbanța probei la  $t = 0$  min

$A_{(t=15)}$  = absorbanța probei la  $t = 15$  min

Tabelul 3.4.1. Valorile extincției pentru soluțiile cu antioxidanții de sinteză

Timp [min]	Acetat de tocoferol	Dihidroquercetina	Acid ascorbic	Luteina	Coenzima Q10
0	1,04	1,0400	1,0400	1,040	1,0400
1	1,035	0,1721	0,0720	1,022	0,9951
2	1,031	0,1542	0,0711	1,017	0,9904
3	1,031	0,0986	0,0691	1,015	0,9898
4	1,030	0,0757	0,0690	1,015	0,9723
5	1,030	0,0725	0,0671	1,012	0,9851
6	1,030	0,0708	0,0615	1,014	0,9801
7	1,028	0,0692	0,0613	1,013	0,9751
8	1,028	0,0691	0,0602	1,013	0,9755
9	1,027	0,0693	0,0586	1,013	0,9741
10	1,026	0,0681	0,0591	1,013	0,9751
11	1,025	0,0670	0,0598	1,012	0,9750
12	1,022	0,0667	0,0590	1,012	0,9748
13	1,021	0,0665	0,0594	1,012	0,9741
14	1,021	0,0658	0,0607	1,012	0,9738
15	0,920	0,0656	0,0598	1,012	0,9725

În figura 3.4.3 este reprezentată grafic variația absorbantei probelor studiate în timp.

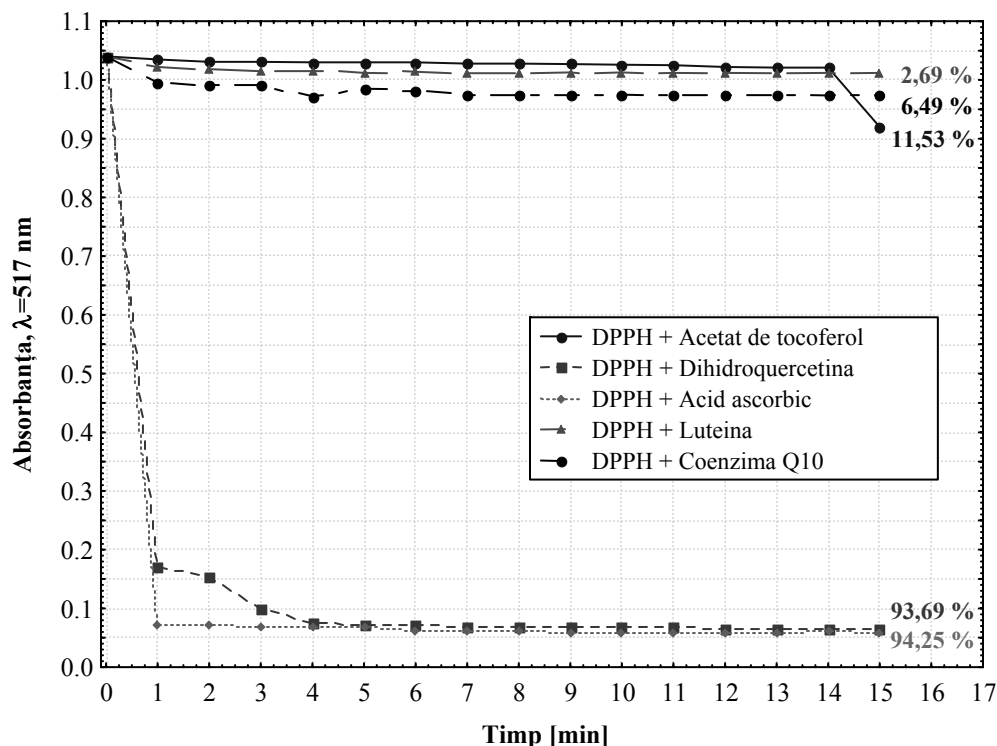


Fig.3.4.3. Variația absorbanței soluțiilor de DPPH cu adaos de antioxidanți în timp

Valorile prezentate la finalul curbelor cinetice indică procentul de captare al radicalilor DPPH pentru antioxidanții studiați.

$$\text{Activitate antioxidantă Acetat de tocoferol} = \frac{1,0400 - 0,9200}{1,0400} \cdot 100 = 11,53\%$$

$$\text{Activitate antioxidantă Dihidroquercetina} = \frac{1,0400 - 0,0656}{1,0400} \cdot 100 = 93,69\%$$

$$\text{Activitate antioxidantă Acid ascorbic} = \frac{1,0400 - 0,0598}{1,0400} \cdot 100 = 94,25\%$$

$$\text{Activitate antioxidantă Luteină} = \frac{1,0400 - 1,0120}{1,0400} \cdot 100 = 2,69\%$$

$$\text{Activitate antioxidantă Coenzima Q10} = \frac{1,0400 - 0,9725}{1,0400} \cdot 100 = 6,49\%$$

Eficiența ca antioxidant a dihidroquercetinei (93,69%) și a acidului ascorbic (94,25%) reiese atât din valorile activității antioxidante calculate cât și din faptul că soluția de DPPH cu adaos de dihidroquercetină respectiv acid ascorbic s-a decolorat de la mov la galben pal relativ rapid (cca.1 minut).

Tabelul 3.4.2. Valorile extincției pentru soluțiile cu antioxidanți naturali (E1-E4) cu proprietăți antioxididante

Timp [min]	E1	E2	E3	E4
0	0,5303	0,5303	0,5303	0,5303
1	0,0704	0,5260	0,5288	0,2302
2	0,0529	0,5232	0,5280	0,1654
3	0,0343	0,5205	0,5233	0,1459
4	0,0311	0,5184	0,5225	0,1267
5	0,0256	0,5167	0,5211	0,1118
6	0,0249	0,5153	0,5199	0,1016
7	0,0245	0,5140	0,5199	0,0928
8	0,0239	0,5140	0,5181	0,0865
9	0,0242	0,5133	0,5175	0,0793
10	0,0239	0,5120	0,5172	0,0745
11	0,0242	0,5123	0,5156	0,0708
12	0,0229	0,5112	0,5151	0,0660
13	0,0240	0,5110	0,5138	0,0635
14	0,0229	0,4701	0,5132	0,0602
15	0,0229	0,4701	0,5129	0,0571

În figura 3.4.4 este reprezentată grafic variația absorbției probelor studiate în timp.

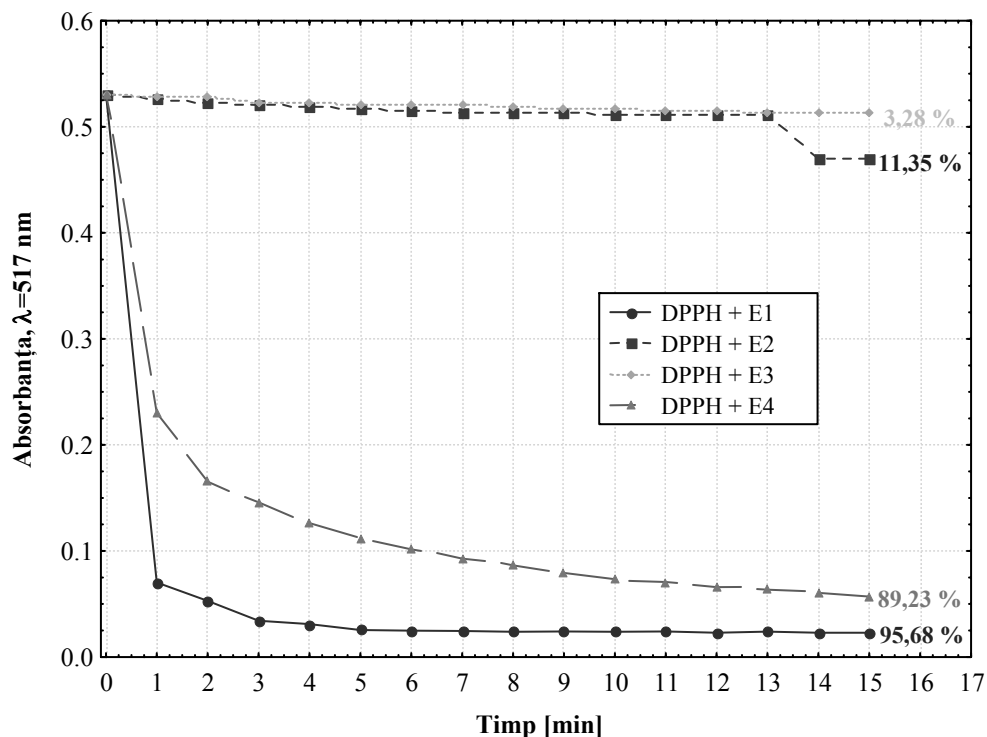


Fig.3.4.4. Variația absorbției soluțiilor de DPPH cu adaos de extracte vegetale pudră în timp



Valorile prezentate la finalul curbelor cinetice reprezintă capacitatea de captare a radicalului DPPH pentru extractele vegetale pudră cu proprietăți antioxidante.

$$\text{Activitate antioxidantă E1} = \frac{0,5303 - 0,0229}{0,5303} \cdot 100 = 95,68 \%$$

$$\text{Activitate antioxidantă E2} = \frac{0,5303 - 0,4701}{0,5303} \cdot 100 = 11,35 \%$$

$$\text{Activitate antioxidantă E3} = \frac{0,5303 - 0,5129}{0,5303} \cdot 100 = 3,28 \%$$

$$\text{Activitate antioxidantă E4} = \frac{0,5303 - 0,0571}{0,5303} \cdot 100 = 89,23 \%$$

Din reprezentarea grafică 3.4.4, a absorbanței soluțiilor de DPPH cu adaos de extracte vegetale, se poate observa că cea mai mare capacitate antioxidantă o are extractul de ceai verde (E1) (95,68%), respectiv extractul de roibos (E4) (89,23%).

În tabelul 3.4.3 sunt prezentate valorile activităților antioxidante ale substanțelor studiate.

Tabelul 3.4.3. Valorile activității antioxidante

Anti-oxidant	Acetat de tocoferol	Dihidro-quercetina	Acid ascorbic	Luteina	Coenzima Q10	E1	E2	E3	E4
Activ. antiox. [%]	11,53	93,69	94,25	2,69	6,49	95,68	11,35	3,28	89,23

Activitatea antioxidantă a extractelor de roibos a fost comparată cu cea a ceaiului verde și negru. În acest scop s-a folosit DPPH-ul ca fixator de radicali.

Activitatea antioxidantă a extractelor vegetale determină prin metoda cu DPPH scade în ordinea: ceai verde (Teavigo) >roibos>ceai negru [18].

### **Posibilitatea protejării sucurilor limpezi și opalescente cu ajutorul agenților antioxidanți**

Rezultatele unor studii anterioare [1,6,7,8] au sugerat aplicarea lor și pentru analiza aprecierii activității antioxidante a extractelor și a antioxidanților de sinteză utilizați în studii și cercetări asupra degradării sucurilor naturale cu conținut de 100% fruct protejate sau nu cu antioxidanții studiați. Astfel, s-au preparat două sucuri:

- Juice de mere 100% fruct, obținut prin cupajarea :
  - concentrat de mere,
  - apă demineralizată,
  - benzoat de sodiu, soluție 9%.
- Juice de portocale 100% fruct, obținut prin cupajarea :
  - concentrat de portocale,
  - apă demineralizată,
  - benzoat de sodiu, soluție 9%.

Caracteristicile fizico-chimice ale concentratelor de fructe folosite la prepararea sucurilor sunt prezentate în tabelul 3.4.4.

Tabelul 3.4.4. Caracteristici fizico-chimice ale concentratelor folosite la prepararea sucurilor

Concentratul de mere	Concentratul de portocale
S.U.=70,4 °Brix. Aciditate=1,52% $\rho=1,355 \text{ g/cm}^3$ $S_5=11,2 \text{ °Brix corectat}$	S.U.=63,7 °Brix. Aciditate=4,26% $\rho=1,25 \text{ g/cm}^3$ $S_5=11,2 \text{ °Brix corectat}$

Sucurile tratate cu antioxidanți au fost pasteurizate la 90°C timp de 30 s. Din cei 2 litri de juice de mere, respectiv portocale s-au prelevat câte 20 probe a câte 100 ml fiecare care au fost tratate cu antioxidanții studiați și ambalate în flacoane PET. Din acestea s-au păstrat câte 2 probe martor fără adaos de antioxidanți. Primele 10 probe au fost analizate imediat după preparare, cealalte după 5 zile de păstrare la 50°C (metoda ASLD).

Pentru a estima durata de viață, care în mod normal necesită perioade lungi de studiu și analize fizico-chimice, s-a folosit metoda determinării accelerate a duratei de viață (Accelerated shelf life determination, ASLD).

Efectul temperaturilor crescute asupra multor reacții chimice ca și reacțiile adverse adică schimbările care au loc în timpul depozitării sunt bine cunoscute.

În cazul sucului de portocale fabricat din concentrat de fructe congelat și ambalat în cutii Tetra Pak, s-a demonstrat că după 6 luni la 20°C suferă modificări calitative similare cu 13 zile de menținere la 40°C, respectiv cu 5 zile de depozitare la 50°C [19].

În vederea evaluării degradării sucurilor de fructe protejate sau nu cu ajutorul antioxidanților:

- s-a determinat cantitatea de vitamina C [mg/l],
  - s-a măsurat spectrofotometric:
    - absorbanta la lungimea de undă de 420 nm pentru sucurile limpezi (mere) și 640 nm pentru sucurile opalescente, cu pulpă (portocale) în vederea evaluării culorii produsului,
    - transmitanța la lungimea de undă 625 nm pentru determinarea clarității, respectiv 440 nm pentru determinarea culorii.
- Evaluare:  $A_{420}$  suc mere 0,440 min - 0,460 max,  
 $A_{640}$  suc portocale (dil. 3°Brix) 1,650 min - 1,750 max.
- s-a determinat activitatea apei,  $a_w$ .

Rezultatele experimentale pentru **sucul de mere** cu sau fără adaos de antioxidanți de sinteză, imediat după preparare și la șase luni de păstrare la temperatura camerei sunt prezentate în tabelele 3.4.5 și 3.4.6.

Tabelul 3.4.5. Valorile determinate pentru probele de suc de mere tratate cu antioxidanți de sinteză, imediat după preparare

Parametru	Vitamina C [mg/l]	%T <sub>625</sub>	%T <sub>440</sub>	A <sub>420</sub>	$a_w$
Antioxidant					
-	3,000	93,031	42,591	0,454	0,945
Acetat de tocoferol	3,143	93,890	45,131	0,425	0,957
Dihidroquercetină	3,142	93,239	45,534	0,428	0,956
Acid ascorbic	91,428	94,938	47,153	0,395	0,958
Luteină	3,571	90,603	37,290	0,542	0,962
Coenzima Q10	4,428	90,635	40,719	0,485	0,954

### 3.4 –Protejarea sucurilor cu ajutorul agenților antioxidanți 171

Tabelul 3.4.6. Valorile determinate pentru probele de suc de mere tratate cu antioxidanți de sinteză, păstrate la 50°C timp de 5 zile (echivalentul a 6 luni la 25°C)

Parametru Antioxidant	Vitamina C [mg/l]	%T <sub>625</sub>	%T <sub>440</sub>	A <sub>420</sub>	a <sub>w</sub>
-	2,571	91,501	40,030	0,502	0,963
Acetat de tocoferol	3,143	93,748	43,280	0,469	0,962
Dihidroquercetină	2,875	93,274	42,735	0,492	0,960
Acid ascorbic	19,571	94,100	44,239	0,456	0,961
Luteină	3,286	88,455	35,754	0,557	0,970
Coenzima Q10	3,286	89,463	38,437	0,516	0,959

Sucul de măr 100 % obținut din concentrat clar este un produs limpede de culoare brun-aurie și cu un conținut scăzut de vitamina C max 3,00mg/l. Adaosul de antioxidanți protejează într-o oarecare măsură degradarea sa. Datorită temperaturii ridicate (90°C) folosită la pasteurizare, și a temperaturii mari de păstrare (50°C) conținutul de vitamina C scade semnificativ; din 100 mg/l cât a fost adăugat inițial în produs rămâne 19,571 mg/l.

În ceea ce privește claritatea produsului se observă valorile apropiate ale transmitanței (citită la 625 nm) produselor păstrate în etuvă, tratate cu vitamina E, dihidroquercetină și acid ascorbic; comparativ cu momentul preparării. Valorile mai mari ale absorbției indică îmbrunarea produselor păstrate la etuvă, comparativ cu cele proaspăt preparate, datorată temperaturii mari de depozitare. Valorile absorbției probelor studiate au prezentat o creștere cuprinsă între 2,77-15%, comparativ cu proba netratată cu antioxidanți a cărui absorbție s-a modificat cu 10,57% după aceeași perioadă de timp.

În tabelele 3.4.7 și 3.4.8 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute pentru **sucul de mere** cu sau fără adaos de extracte vegetale cu proprietăți antioxidante imediat după preparare și la șase luni de păstrare la temperatura camerei .

Tabelul 3.4.7. Valorile determinate pentru probele de suc de mere tratate cu extracte vegetale cu rol antioxidant imediat după preparare

Parametru Antioxidant	Vitamina C [mg/l]	%T <sub>625</sub>	%T <sub>440</sub>	A <sub>420</sub>	a <sub>w</sub>
-	2,000	93,031	42,591	0,454	0,945
E1	3,571	94,913	46,830	0,418	0,957
E2	2,857	92,415	39,988	0,494	0,959
E3	3,000	93,322	44,944	0,435	0,963
E4	4,714	95,337	43,045	0,487	0,960

Tabelul 3.4.8. Valorile determinate pentru probele de suc de mere tratate cu extracte vegetale cu rol antioxidant, păstrate la 50°C timp de 5 zile (echivalentul a 6 luni la 25°C)

Parametru Antioxidant	Vitamina C [mg/l]	%T <sub>625</sub>	%T <sub>440</sub>	A <sub>420</sub>	a <sub>w</sub>
-	2,571	91,501	40,030	0,502	0,963
E1	3,286	90,207	34,944	0,556	0,961
E2	2,286	91,112	37,444	0,537	0,960
E3	2,714	92,545	42,615	0,458	0,967
E4	3,286	93,945	41,206	0,515	0,965

În cazul antioxidanților naturali, din valorile mai mici ale transmitanței, respectiv mai mari ale absorbției se poate remarca îmbrunarea sucurilor de mere păstrate la etuvă, tratate cu extracte cu proprietăți antioxidante. Dintre extractele folosite, E3 și E4 au protejat culoarea și claritatea sucului, valorile transmitanței fiind mai mari decât în cazul probei martor, fără adaos de antioxidanți. Valorile absorbției probelor au prezentat o variație între 5,3-33%, comparativ cu 10,57% pentru proba fără antioxidanți.

Rezultatele experimentale pentru **sucul de portocale** cu sau fără adaos de antioxidanți de sinteză sunt prezentate în tabelele 3.4.9. și 3.4.10.

Evaluarea culorii sucurilor opalescente este mai dificilă. Toate probele au fost diluate la 3<sup>0</sup>Brix înaintea efectuării citirilor utilizând pătratul lui Peasson (figura 3.4.5). Culoarea a fost măsurată la lungimea de undă  $\lambda=640$  nm [20].

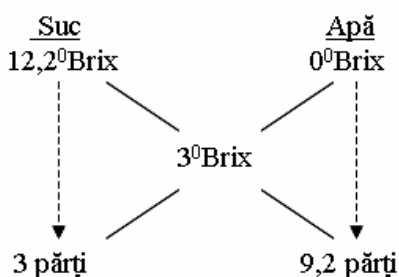


Fig.3.4.5. Calculul diluției cu pătratul lui Peasson

Tabelul 3.4.9. Valorile determinate pentru probele de suc de portocale tratate cu antioxidanți de sinteză, imediat după preparare

Parametru Antioxidant	Vitamina C [mg/l]	A <sub>640</sub>	a <sub>w</sub>
-	367,143	1,693	0,965
Acetat de tocoferol	364,286	1,750	0,963
Dihidroquercetină	374,285	1,660	0,965
Acid ascorbic	482,857	1,753	0,965
Luteină	371,428	1,749	0,961
Coenzima Q10	382,857	1,695	0,961

Tabelul 3.4.10. Valorile determinate pentru probele de suc de portocale tratate cu antioxidanți de sinteză, păstrate la 50°C timp de 5 zile (echivalentul a 6 luni la 25°C)

Parametru Antioxidant	Vitamina C [mg/l]	A <sub>640</sub>	a <sub>w</sub>
-	250,000	1,697	0,968
Acetat de tocoferol	164,300	1,712	0,973
Dihidroquercetină	185,714	1,674	0,967
Acid ascorbic	258,571	1,704	0,971
Luteină	214,286	1,652	0,969
Coenzima Q10	154,280	1,598	0,968

Adaosul de antioxidanți nu protejează degradarea vitaminei C din suc de portocale păstrat la temperaturi ridicate. Comparând valorile absorbțiilor probelor păstrate în etuvă cu cele inițiale și ale probei martor se poate remarca acțiunea antioxidantă a dihidroquercetinei și a coenzimei Q10.

În tabelele 3.4.11 și 3.4.12 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute pentru **sucul de portocale** cu sau fără adaos de extracte vegetale cu proprietăți antioxidante imediat după preparare și la șase luni de păstrare la temperatura camerei.

Tabelul 3.4.11. Valorile determinate pentru probele de suc de portocale tratate cu extracte vegetale cu rol antioxidant, imediat după preparare

Parametru Antioxidant	Vitamina C [mg/l]	A <sub>640</sub>	a <sub>w</sub>
-	367,143	1,693	0,965
E1	372,857	2,034	0,965
E2	368,571	1,734	0,962
E3	375,714	1,671	0,960
E4	370,000	1,729	0,964

Tabelul 3.4.12. Valorile determinate pentru probele de suc de portocale tratate cu extracte vegetale cu rol antioxidant, păstrate la 50°C timp de 5 zile (echivalentul a 6 luni la 25°C)

Parametru Antioxidant	Vitamina C [mg/l]	A <sub>640</sub>	a <sub>w</sub>
-	250,000	1,697	0,968
E1	127,100	1,748	0,971
E2	260,000	1,771	0,966
E3	250,000	1,764	0,970
E4	235,700	1,719	0,967

Adaosul de extracte vegetale cu proprietăți antioxidante nu protejează degradarea vitaminei C și culoarea sucului de portocale depozitat la temperaturi ridicate.

Datorită grupelor -OH prezente în moleculele antioxidanților respectiv a extractelor o parte din apa pusă la dispoziția microorganismelor este legată, astfel că valorile activității apei sunt per ansamblu mai mici, comparativ cu cele ale probelor martor.

### **Concluzii**

În cadrul părții experimentale s-au făcut cercetări în vederea determinării capacității antioxidante a unor carotenoizi și flavonoide sub formă de substanțe pure respectiv extracte vegetale ce conțin flavonoide prin **metoda spectrofotometrică indirectă**, care utilizează 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) ca sistem de generare a radicalului liber stabil DPPH.

Studiile aplicative s-au efectuat pe sucuri din comerț, de portocale cu conținut de fruct de 100% și sucul de mere cu conținut de 100% fruct, folosind antioxidanți de sinteză:

- ✓ acetat de tocoferol,
- ✓ taxifolin (dihidroquercetina),
- ✓ acid ascorbic,
- ✓ luteina,
- ✓ coenzima Q10.

și extracte vegetale pudră :

- ✓ E1 extract ceai verde Teavigo,
- ✓ E2 extract ceai negru,
- ✓ E3 extract ceai verde extra,

✓ E4 extract rooibos;

**Cercetările referitoare la activitatea antioxidantă a compușilor studiați s-au axat în primul rând pe latura aplicativă. Rezultatele atestă faptul că:**

- **Flavonoidele de origine vegetală, sub formă de substanțe pure sau extracte alcoolice, sunt compuși cu rol protector în oxidarea sucurilor de fructe. Aceasta justifică interesul manifestat în literatură pentru înlocuirea antioxidantilor sintetici din alimente cu cei naturali.**
- Extractele de ceai verde și rooibos, precum și dihidroquercetina au capacitate antioxidantă ridicată asemănătoare cu cea a acidului ascorbic, folosit ca etalon (în industria sucurilor).
- Folosirea antioxidantilor naturali în special a extractul de rooibos și ceai verde s-a dovedit eficientă în protejarea culorii sucurilor de fructe de efectele nedorite ale degradării ce apar în cazul prelucrării acestuia.
- Activitatea apei este un parametru foarte util în preconizarea degradării microbiene a sucurilor protejate cu agenți antioxidanți. Întrucât moleculele de antioxidanți conțin multe grupări -OH libere, prin formarea de legături de hidrogen cantitatea de apă liberă pusă la dispoziția microorganismelor este redusă, și activitatea apei scade.

#### BIBLIOGRAFIE

1. **M. Glevitzky**, M. Pop, S. Cacig, A.X. Lupea, D. Silaghi-Perju „Models based on experimental data of oil stability and antioxidants influence”, microCAD 2007 International Scientific Conference, Miskolc, Hungary, 2007, section R, p.19-24
2. Aruna Prakash „Antioxidant activity”, Analytical Progress, vol.19, No.2, 2001
3. Phiplip Molyneux „The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity”, Songklanakaring J. Sci. Technol., vol.26, nr.2, 2004, p.211-219
4. K. Maeta, W. Nomura, Y. Takatsume, S. Iyawa, Y. Inoue „Green Tea Polyphenols Function as Prooxidants To Activate Oxidative-Stress-Responsive Transcription Factors in Yeasts”, Appl. Environ. Microbiol., vol.73, nr.2, p.572-580, 2007
5. P. Siddhuraja, P.S. Mohan, K. Becker, *Studies on the antioxidant activity of Indian Laburnum (Cassia fistula). A preliminary assessment of crude extracts from stem bark, leaves flowers and fruit pulp*, Food Chemistry 79,(2002), p.61-67.
6. S. Cacig, **M. Glevitzky**, M. Pop, A.X.Lupea - *Statistical mathematical modeling of sunflower oil oxidation dynamics. The antioxidants addition influence*, Scientific and Technical Bulletin Univ. A.Vlaicu Arad, Series: Chemistry, Food Science & Engineer, XII, vol. 11, p. 8-13, 2006
7. I. Bogdan, **M. Glevitzky**, S. Cacig, M. Pop, A.X. Lupea - *Aspecte privind influența antioxidantilor naturali și sintetici asupra gradului de oxidare al uleiului de măsline*, Studia Universitatis Vasile Goldiș Arad, Seria Științele Vieții, 16/2006, p.103-106

8. M. Pop, **M. Glevitzky**, S. Cacic, A.X. Lupea – *Studiul proprietăților de inhibare a proceselor oxidative din uleiurile vegetale folosind antioxidanți din familia Rhamnaceae*, **Rev. Chim. București - România**, 57(11) 2006, p. 1119-1122
9. Earl Mindell, *Biblia Vitaminelor*, Editura Elit - tipografia Multiprint, Iași, 1991
10. <http://www.ap-foodtechnology.com>, *BFC SIBLAREX™: The Natural Antioxidant Booster*, data consultării 08.07.2007
11. <http://www.feinberg.northwestern.edu>. „*Vitamin C - Physiological Functions*”, data consultării: 07.07.2007,
12. C.S. Johnston, C.L. Dancho, G.M. Strong „*Orange Juice Ingestion and Supplemental Vitamin C Are Equally Effective at Reducing Plasma Lipid Peroxidation in Healthy Adult Women*”, J. American College of Nutrition, Vol. 22, Nr. 6, p.519–523, (2003)
13. Philips R. Ashurst, *Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juice*, second edition, Blackwell Publishing, Hereford, UK, 2005
14. S.M. Henning, Y. Niu, N.H. Lee, G.D.Thames, R.R. Minutti, H.Wang, V.L.W. Go, D.Heber, *Bioavailability and antioxidant activity of tea flavanols after consumption of green tea, black tea, or a greea tea extract supplement*, Am.J.Clin.Nutr., 80, 2004, p.1558-1564
15. <http://www.food-info.net>. „*Câte flavonoide sunt în ceai?*”, data consultării 07.07.2007
16. C. Rabe, J.A. Steenkamp, E. Joubert, J.F.W. Burger, D. Ferreira „*Phenolic metabolites from rooibos tea (Aspalathus linearis)*”, Phytochemistry, vol.35, nr.6, p.1559-1565, 1994
17. E. Joubert, D. Ferreira „*Antioxidants of rooibos tea – a possible explanation for its health promoting proprieties?*”, The SA Journal of Food Science and Nutrition, vol.8, nr.3, p.79-83, 1996
18. A. von Gadow, E. Joubert, C.F. Hansman „*Comparison of the antioxidant activity of rooibos tea (Aspalathus linearis) with green, oolong and black tea*”, Food Chemistry, vol.60, nr.1, p.73-77, 1997
19. Dominic Man „*Shelf life*”, Editura Blackwell Science, Londra, 2002
20. [www2.mst.dk/Udgiv/publications/2000/87-7944-134-3/pdf](http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2000/87-7944-134-3/pdf), „*Cross - flow filtration of Fruit Juice*”, 2000, data consultării 09.05.2007

### **3.5. Influența etanșeității flacoanelor din PET asupra calității sucurilor carbogazoase**

Etanșarea sticlelor de suc are un rol important în păstrarea calității băuturilor. Un sistem de închidere îndeplinește două roluri: stocare și protecție, dar în primul rând constituie o barieră împotriva contaminării microbiene care ar compromite perioada de valabilitate a produsului. Etanșarea băuturilor carbogazoase constituie o problemă datorită presiunii conținutului. S-au încercat diferite materiale, structuri și temperaturi pentru închidere, soluția optimă nefiind însă găsită [1,2].

În figurile 3.5.1 și 3.5.2 sunt prezentate două tipuri de dopuri mai des utilizate



Fig.3.5.1. Dop cu liner



Fig.3.5.2. Dop cu închidere în interior

Pentru recipientele în care este stocată apa minerală și băuturile carbogazoase o etanșarea bună și eficientă permite o excelentă retenție a dioxidului de carbon.

Materialul din care este compus liner-ul nu conține uleiuri minerale, care se pot amesteca cu băutura și cauza la gâtul flaconului în interior un inel rezidual nedorit. Liner-ul conține un strat amestec din nailon 6/argilă plus unu sau două straturi de etilen-vinil acetat (EVA). El constituie o barieră puternică rezistând la o umiditate mare (între 95% - 96% rH).

Deși aceste dopuri sunt mai scumpe de cât cele tradiționale, companiile care își canalizează atenția spre produse de calitate preferă să plătească suplimentar pentru aceste produse. Ele asigură siguranța pentru sănătatea consumatorilor și sunt mult mai practice.

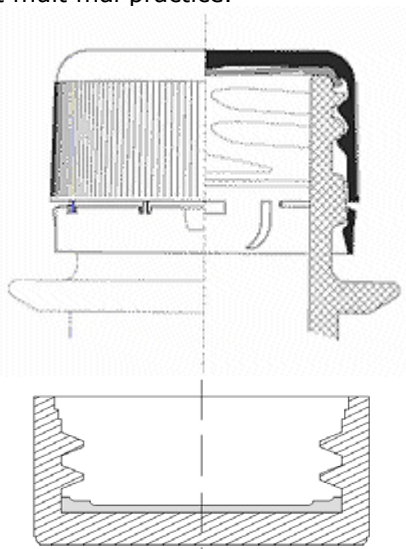


Fig.3.5.3. Secțiune prin dopul prevăzut cu liner

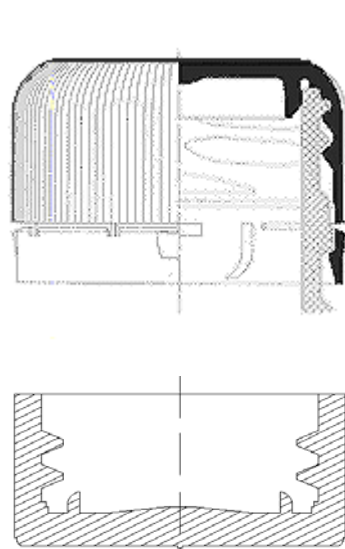


Fig.3.5.4. Secțiune prin dopul ce asigură etanșarea în interior

Băuturile carbogazoase ocupă un loc principal în cererea de dopuri din material plastic. În prezent cele mai utilizate dopuri în industria sucurilor sunt din material plastic prevăzute cu membrană de cauciuc-„liner” (figura 3.5.3) sau cu închidere în interiorul flaconului (figura 3.5.4).

### **Partea experimentală**

Scopul acestor cercetări îl constituie un studiu comparativ al eficienței utilizării a două tipuri de dopuri pentru flacoane îmbuteliate în industria sucurilor.



Studiul s-a bazat pe analiza unei băuturii carbogazoase tip Cola îmbuteliate în flacoane din polietilen tereftalat existente pe piața din România. Probele au fost analizate din punct de vedere organoleptic și supuse testului în timp. S-a determinat și substanța uscată, aciditatea totală și variația conținutul de dioxid de carbon, pe un interval de 103 zile. Pentru fiecare probă analiza s-a repetat de trei ori, rezultatul final fiind media celor trei determinări experimentale.

Analizele au fost efectuate pentru fiecare set de probe la 0, 40, 52, 72 și 103 de zile de la ambalare. Acestea au fost realizate comparativ pentru probe expuse la lumină și păstrate la întuneric. De menționat faptul că pentru fiecare determinare s-a utilizat o altă sticlă de băutură carbogazoasă, însă având conținut identic. În plus băuturile au fost obținute din același loturi de materii prime și depozitate în condiții identice.

Auxiliar, organoleptic s-a apreciat senzorial calitatea aspectului sirop-apă-bioxid de carbon, caracterizarea aromei, gustul: intensitatea aromei, dulceața și plinătatea [3].

În cadrul părții experimentale au fost folosite ca materiale de studiu sucrici carbogazoase tip Cola având două tipuri de etanșare: cu dop normal din material plastic care asigură etanșeitatea nu la gura PET-ului ci în interior și dop prevăzut cu o membrană din cauciuc, numită liner.

Cercetările de laborator au urmărit:

- analiza senzorială a băuturilor carbogazoase tip Cola;
- analiza parametrilor fizico-chimici corespunzători fiecărei probe:
  - substanța uscată determinată refractometric;
  - aciditatea titrabilă cu ajutorul unui titrator automat Mettler Toledo;
  - conținutul de CO<sub>2</sub> în sucurile tip Cola, cu un afrometru.

#### **Rezultate și discuții [4]**

Probelor de suc li s-a determinat substanța uscată înregistrându-se valori ce nu au variații notabile în timp 1,9-2,0<sup>0</sup>Brix.

În tabelele 3.5.1, 3.5.2, 3.5.3 și 3.5.4 sunt prezentate rezultatele experimentale și cele obținute prin prelucrarea lor.

Tabelul 3.5.1. Caracteristici fizico-chimice ale probelor păstrate în flacoane cu dop cu liner și menținute la întuneric

Timp [zile]	SU [°Brix]	Ac [g/l]	CO <sub>2</sub> experim. [g/l]	CO <sub>2</sub> calculat [g/l]
0	1,9	0,67	8	7,9244
40	2,0	0,93	7,2	7,1382
52	2,0	0,85	7	7,2650
72	2,0	0,95	7	6,9407
103	2,0	0,89	7	6,9316

Tabelul 3.5.2. Influența luminii asupra unor caracteristici fizico-chimice ale probelor păstrate în flacoane cu dop cu liner

Timp [zile]	SU [°Brix]	Ac [g/l]	CO <sub>2</sub> experim. [g/l]	CO <sub>2</sub> calculat [g/l]
0	1,9	0,67	8	7,7025
40	2,0	0,93	7	7,0561
52	2,0	0,87	6,7	7,0194
72	2,0	0,69	6,7	7,0493
103	2,0	0,87	7	6,5728

Tabelul 3.5.3. Caracteristici fizico-chimice ale probelor păstrate în flacoane cu dop normal și menținute la întuneric

Timp [zile]	SU [°Brix]	Ac [g/l]	CO <sub>2</sub> experim. [g/l]	CO <sub>2</sub> calculat [g/l]
0	2,0	0,8	6,4	6,4374
40	2,0	0,86	6	5,6622
52	2,0	0,85	5,6	5,8835
72	2,0	0,88	5,4	5,4959
103	2,0	0,82	6,7	6,6210

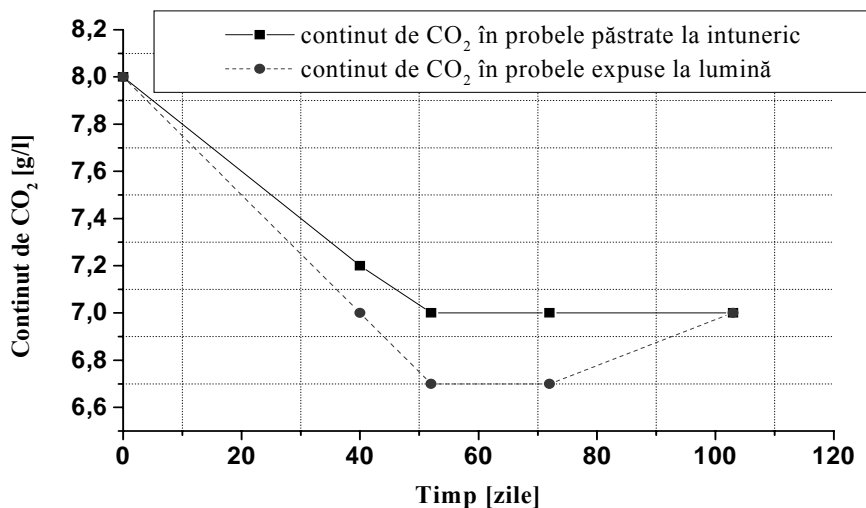
Tabelul 3.5.4. Influența luminii asupra unor caracteristici fizico-chimice ale probelor păstrate în flacoane cu dop normal

Timp [zile]	SU [°Brix]	Ac [g/l]	CO <sub>2</sub> experim. [g/l]	CO <sub>2</sub> calculat [g/l]
0	2,0	0,8	6,4	6,3607
40	2,0	0,85	5,6	5,5914
52	2,0	0,86	5,2	5,4152
72	2,0	0,87	5,4	5,1941
103	2,0	0,85	5,2	5,2386

Un alt aspect studiat se referă la urmărirea variației conținutului de dioxidul de carbon și a acidității sucurilor în timp, în flacoanele închise cu dopurile prezentate anterior.

Astfel în figura 3.5.5 este prezentată variația comparativă a conținutului de CO<sub>2</sub> în probele de sucuri carbogazoase păstrate la întuneric și expuse la lumină în cazul utilizării flacoanelor cu dop cu liner, iar în figura 3.5.6 pentru flacoanele cu dop normal.

Mai relevantă pentru studiul realizat a fost urmărirea variației conținutului în dioxid de carbon și a acidității sucurilor în timp.

Fig.3.5.5. Variația comparativă a conținutului de CO<sub>2</sub> în probele de sucuri carbogazoase păstrate la întuneric și expuse la lumină în cazul utilizării flacoanelor cu dop cu liner

Se constată o scădere semnificativă a conținutului de  $\text{CO}_2$  în ambele cazuri prezentate în figura 3.5.5. În cazul sucului păstrat la întuneric scăderea e urmată de o ușoară stabilizare, pe când la sucul carbogazos expus la lumină, scăderea conținutului de  $\text{CO}_2$  este mai accentuată și urmată după aproximativ două luni de la fabricație de o creștere a conținutului de  $\text{CO}_2$ . Această creștere este datorată transformării zaharurilor și a altor compuși, reacții în urma cărora rezultă dioxid de carbon. Gazele rezultate alături de  $\text{CO}_2$  nu mai aderă la suc provocând astfel uneori o deformare a flaconului din PET [5,6].

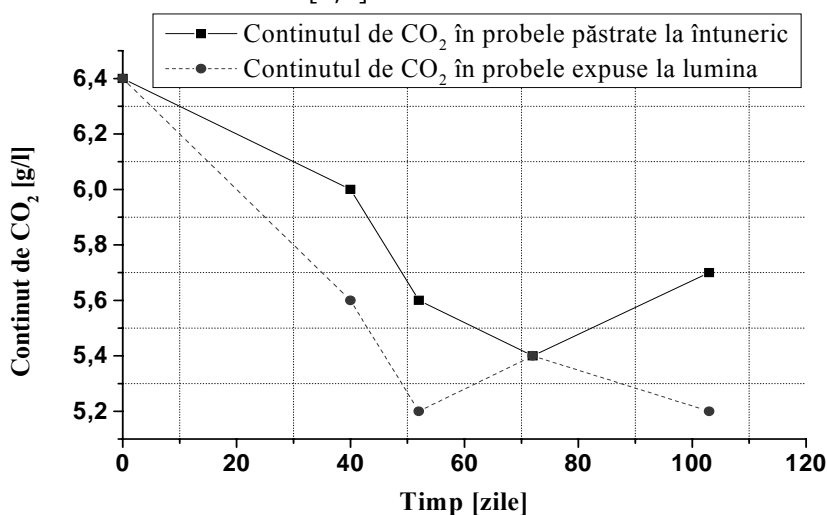


Fig.3.5.6. Variația comparativă a conținutului de  $\text{CO}_2$  în probele de sucuri carbogazoase păstrate la întuneric și expuse la lumină pentru flacoane cu dop normal

Pentru flacoanele PET cu dop normal din material plastic, care asigură etanșeitățile în interiorul PET-ului variația conținutului de  $\text{CO}_2$  este asemănătoare și este prezentată în figura 3.5.6. Observăm și aici o scădere identică, mai pronunțată pentru probele expuse la lumină și mai moderată pentru cele păstrate la întuneric. De remarcat diferența mai mare între cantitățile de  $\text{CO}_2$  din flacoanele PET cu dop normal. Reprezentarea grafică din figura 3.5.6 confirmă faptul că dopurile cu închidere în interiorul flaconului permit o pierdere mai mare de  $\text{CO}_2$ , în special în cazul probelor expuse la lumină.

Pentru studiul comparativ al eficienței celor două tipuri de dopuri variația conținutului de  $\text{CO}_2$  în flacoanele din polietilen tereftalat în cazul băuturilor carbogazoase păstrate la întuneric apare o diferență mare între conținutul de  $\text{CO}_2$  al celor două recipiente. Dopul cu liner reușește să mențină într-un interval de 103 zile conținutul de  $\text{CO}_2$  pe o plajă cuprinsă între 8 și 7 g/l, pe când cel normal, care face închiderea în interiorul PET-ului începând de la dozare-ambalare pornește cu un deficit, situându-se în cazul acesta într-un interval de 6,4 și 5,4 g/l. De remarcat chiar o ușoară creștere a conținutului de  $\text{CO}_2$  după 80 de zile la sticla cu dop normal datorată descompunerilor zaharurilor și a altor compuși în urma cărora se formează diferite gaze, în special  $\text{CO}_2$ .

Expunerea probelor la lumină intensifică transformarea glucidelor cu formare de dioxid de carbon în ambele cazuri, aceasta după o prealabilă scădere a cantității de  $\text{CO}_2$  care difuzează prin pereții PET-ului și prin dop [7].

Legătura dintre doi sau mai mulți parametri care intervin într-un anumit proces este suficient de strânsă astfel încât variația unui parametru poate fi controlată și exprimată pe baza variației celuilalt parametru [8].

Pe baza modelelor statistice pentru calculul conținutului de  $\text{CO}_2$  s-a dorit obținerea unei expresii matematice cât mai simple care să permită estimarea acestuia în funcție de aciditatea sucului, exprimată în g/l acid citric și timpul de păstrare [9]. Drept urmare, pentru modelul statistic s-a propus o relație polinomială de ordinul 1 cu două variabile independente de forma:

$$Y = c_0 + c_1 \cdot X_1 + c_2 \cdot X_2 \quad (3.5.1)$$

unde:  $y$  – conținutul în dioxid de carbon, g/l;

$x_1$  – timpul, zile;

$x_2$  – aciditate, g/l acid citric.

$c_0, c_1, c_2$  – coeficienții modelului.

Conform celor prezentate mai sus, valorile coeficienților  $c_0, c_1$  și  $c_2$  corespund minimului funcției obiectiv:

$$S = \sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - (c_0 + c_1 \cdot x_{1j} + c_2 \cdot x_{2j}))^2 \quad (3.5.2)$$

Prin anularea derivatelor parțiale ale funcției  $S$  în raport cu coeficienții  $c$  a rezultat un sistem de ecuații liniar.

Matricea coeficienților sistemului este:

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m 1 & \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{2j} \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 \end{bmatrix} \quad (3.5.3)$$

Vectorul coeficienților liberi ai sistemului este:

$$B = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} \cdot \hat{y}_j \end{bmatrix} \quad (3.5.4)$$

Utilizând limbajul de programare Matlab, pe baza datelor experimentale obținute s-a rezolvat sistemul de ecuații și s-au generat modele matematice satatistice care descriu evoluția în timp a conținutului în  $\text{CO}_2$  pentru probele studiate.

Totodată, s-a verificat adecvanța modelelor matematice, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelele 3.5.5, 3.5.6, 3.5.7 și 3.5.8.

Tabel 3.5.5. Coeficienții și indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru probele păstrate la întuneric în flacoane cu dop cu liner

Coeficienții modelului statistic			$V_m$	$\sigma^2$	$\sigma$	$R^2$	$R$
$c_0$	$c_1$	$c_2$					
9,4623	-0,0047	-2,2953	7,2400	0,0220	0,1483	0,8831	0,9397

Tabel 3.5.6. Coeficienții și indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru probele expuse la lumină în flacoane cu dop cu liner

Coeficienții modelului statistic			$V_m$	$\sigma^2$	$\sigma$	$R^2$	$R$
$c_0$	$c_1$	$c_2$					
8,4657	-0,0088	-1,1392	7,0800	0,1245	0,3529	0,5661	0,7524

Tabel 3.5.7. Coeficienții și indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru probele păstrate la întuneric în flacoane cu dop normal

Coeficienții modelului statistic			$V_m$	$\sigma^2$	$\sigma$	$R^2$	$R$
$c_0$	$c_1$	$c_2$					
19,4015	0,0049	-16,2052	6,0200	0,0528	0,2298	0,8191	0,9051

Tabel 3.5.8. Coeficienții și indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru probele expuse la lumină în flacoane cu dop normal

Coeficienții modelului statistic			$V_m$	$\sigma^2$	$\sigma$	$R^2$	$R$
$c_0$	$c_1$	$c_2$					
15,0850	-0,0056	-10,9054	5,5600	0,0229	0,1515	0,9075	0,9526

Din dependența conținutului de dioxid de carbon funcție de timp și aciditate în cazul flacoanelor cu băuturi carbogazoase tip cola, pe baza valorilor indicatorilor de adecvanță, se observă o bună corelare a valorilor experimentale și cu cele calculate pe baza ecuației polinomiale de gradul 1 prezentate în tabelele 3.5.5-3.5.8.

În cadrul acestui studiu s-au făcut și cercetări privind dependența existentă pentru aceleași probe între variația acidității și timp. Un alt parametru studiat în această lucrare a fost variația acidității sucurilor în timp pentru aceleași probe. Zaharurile prezente la nivelul sucurilor carbogazoase se descompun, acizii citric și malic sunt în continuare transformați, toate aceste procese având loc cu eliberare de dioxid de carbon. Astfel aciditatea băuturilor carbogazoase se modifică continuu, fiind influențată de mediul de depozitare și alte componente prezente în suc (figura 3.5.7).

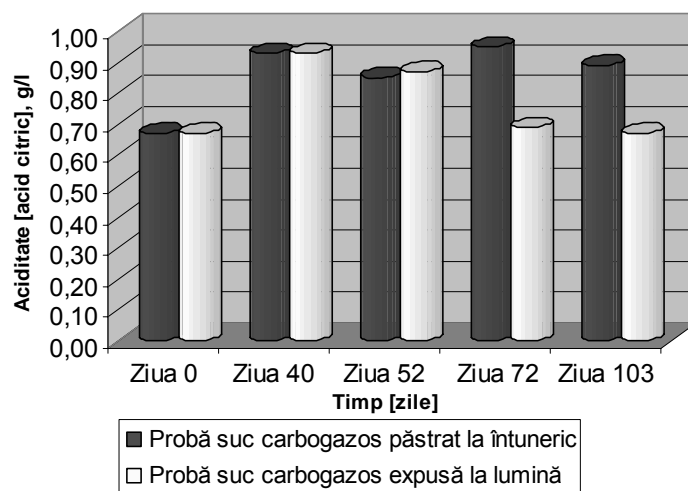


Fig.3.5.7. Variația acidității probelor îmbuteliate în flacoane cu dop prevăzută cu liner

În cazul figurii 3.5.7, în prima etapă se înregistrează o creștere a acidității sucului în primele 40 zile datorată formării de noi acizi în urma carbonatării băuturii. În principal, la dizolvarea dioxidului de carbon în apă se formează acid carbonic, care este instabil. Solubilitatea dioxidului de carbon depinde de presiune și temperatură. Astfel la deschiderea flaconului, este ideală situația în care la temperatură ambiantă o cantitate de gaz este eliminată din masa băuturii sub formă de bule, dar rămânând suficient  $\text{CO}_2$  reținut în băutură.

Urmează o scădere a acidității totale a băuturii răcoritoare datorată dezvoltării lactobacililor în timp în suc. Scăderea este mai accelerată în cazul probelor expuse la lumină decât pentru cele păstrate la întuneric. Diferențele se observă în acest caz în timp, în probele păstrate la întuneric transformările producându-se cu viteză mai mică.

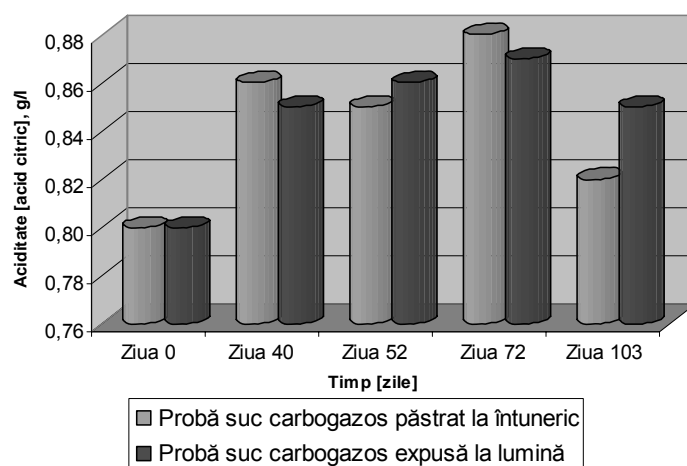


Fig.3.5.8. Variația acidității probelor îmbuteliate în flacoane cu dop normal, care realizează închiderea în interior

În cazul flacoanelor cu dop normal (figura 3.5.8), la care etanșeizarea se realizează în interior, variația acidității nu diferă mult în cele două probe cu excepția sucului păstrat la lumină care după o creștere treptată, lentă a acidității, după aproximativ trei luni se înregistrează o scădere bruscă a acesteia.

Comparativ, variația acidității în sucurile carbogazoase tip Cola îmbuteliate în flacoane din PET păstrate la întuneric și expuse la lumină justifică următoarele:

-valorile acidității totale pentru băuturile carbogazoase păstrate la lumină sunt aproape constante în cazul flacoanelor închise cu dop normal, pe când liner-ul reușește o etanșare mai bună. În acest caz aciditatea crește în primele 40 de zile, în același timp cu desăvârșirea reacțiilor datorate carbonatării, după care se înregistrează o scădere datorată transformărilor ce survin în suc în prezența luminii.

-la întuneric degradarea sucului are loc mult mai lent, în primele 103 zile după ambalare înregistrându-se doar o creștere apreciabilă a acidității, urmată de menținerea acesteia la valori de 0,8-0,9 g/l.

### **Concluzii**

În urma cercetărilor efectuate s-au constatat următoarele:

- substanța uscată nu a variat semnificativ, luând valori cuprinse între 1,9 și 2,0<sup>0</sup>Brix.

- din valorile acidității probelor se observă că expunerea la lumină accelerează procesul de degradare a sucurilor. Aciditatea sucurilor scade, deci dezvoltarea lactobacililor este favorizată de expunerea sucurilor la radiațiile solare, aceștia fiind promotori ai fermentației. Sucurile au suferit un proces de decolorare, însoțit de apariția unui gust neplăcut. În cazul probelor păstrate la întuneric s-a remarcat o ușoară creștere a acidității, favorabilă inhibării dezvoltării microorganismelor care ar contribui la degradarea sucurilor.

- conținutul în dioxid de carbon a probelor înregistrează o scădere mai accentuată în cazul expunerii acestora la lumină. Având în vedere că pierderile de dioxid de carbon sunt distribuite cu aproximație astfel: o treime datorită etanșeității dopului și restul datorită pereților PET, expunerea la lumină accelerează pierderea CO<sub>2</sub>-ului datorită dilatării pereților flaconului.

Analiza comparativă a conținutului de CO<sub>2</sub> pentru probele păstrate în flacoane închise cu dop prevăzut cu inel de cauciuc-liner și cele cu dop normal denotă eficiența etanșării flacoanelor cu dop care are aplicat inelul de cauciuc.

Plecând de la ecuațiile modelelor statistice se poate aproxima mai ușor variația în timp a conținutului în CO<sub>2</sub>. Aceasta constituie un control și o predicție mai mare în ceea ce privește calitatea produsului. Totodată predicțiile ecuațiilor pot reprezenta și un criteriu viabil în stabilirea termenului de garanție al băuturilor carbogazoase.

### **BIBLIOGRAFIE**

1. P. Demetrakakes „Closures put a cap on hot-fill problems: hot-filling for all-plastic packaging has always been tricky, but specially designed closure systems can make it easier”, Food & Drug Packaging, 2004, www.fdp.com, data consultării 17.10.2005
2. P. Demetrakakes „Welch's fills challenge of small plastic bottle: polypropylene 10-ounce bottles are selling well, but required a lot of adjustments on lines that had been used for glass - Welch Foods”, Food & Drug Packaging, 2003, www.fdp.com, data consultării 17.10.2005

3. Rodica Segal, Irina Barbu „*Analiza senzorială a produselor alimentare*”, Editura Tehnică, București, 1982
4. **M. Glevitzky**, G.A. Brusturean, D. Perju, B. Marănescu, G. Hegeduș – *Experimental Modelling of Thigness PET Bottles Influence on the Qualities of Soft Drinks*, Microcad 2006 International Scientific Conference, Miskolc, Hungary, 2006, section C, p.33-38
5. Constantin Banu „*Biotehnologii în industria alimentară*”, Editura Tehnică, București, 2000
6. \*\*\*\* British Soft Drinks Association, [www.britishsoftdrinks.com](http://www.britishsoftdrinks.com), data consultării 19.07.2005
7. A.X. Lupea „*Transformări ale biocompușilor procesați în scop alimentar*”, Centrul Editorial-poligrafic al USM, Chișinău, 2004
8. Mariana Pop, **M. Glevitzky**, Svetlana Cacig, Alfa Xenia Lupea „*Modelarea matematică a variației indicelui de peroxid în cazul uleiului de floarea soarelui tratat cu antioxidanți naturali respectiv sintetici*”, Studia Universitatis Vasile Goldiș Arad, Seria Științele Vieții 16/2006, p.97-102
9. N. Pop, **M. Glevitzky**, F. Manea, M. Murariu, C. Ianasi, R. Pode „*Conditioning models of sewage sludge*”, microCAD 2007 International Scientific Conference, Miskolc, Hungary, 2007, Section A, p.119-124



## CONCLUZII GENERALE

Studiile efectuate în cadrul lucrării au avut ca scop o prezentare actuală a literaturii de specialitate de ultimă oră, a tehnologiilor, a analizelor de laborator uzuale și nu numai, cât și aducerea unei contribuții personale în vederea posibilităților de îmbunătățire calitativă sau nutrițională a băuturilor răcoritoare.

Crearea pieței unice europene, la care România a început să ia parte, tendințele de globalizare a economiei mondiale favorizează și stimulează producția agro-alimentară pentru fabricarea unor produse de calitate, cu performanțe din ce în ce mai mari și într-o structură concordantă corespunzătoare evoluției nevoilor de trai ale populației.

Cerințele mereu în creștere ale consumatorilor privind calitatea și perioada de valabilitate a alimentelor și băuturilor trebuie permanent satisfăcute de către producători. Aceștia nu mai pot limita controlul de asigurare a calității la produsul finit precum băutura îmbuteliată sau un aliment preambalat, ci trebuie să efectueze atât verificări ale materiilor prime cât și teste de calitate în procesul de producție, pentru a evita pierderi ulterioare. Controlul microbiologic și ambalarea aseptică joacă un rol important într-o astfel de asigurare a calității.

Studiul efectuat are un caracter interdisciplinar și a făcut apel la mai multe domenii cum ar fi: *biochimie, microbiologie, chimie-fizică, chimie organică, chimie analitică, matematică (metode de calcul, ecuații de regresie, rețele neurale), statistică, informatică (Microsoft Visual C++, Matlab, MathCAD, Excel), etc.*

Îmbinând aceste aspecte interdisciplinare complexe, obiectivele propuse au fost în totalitate atinse și rezolvate, astfel:

**1. Realizarea unei documentări bibliografice referitoare la importanța fructelor și a sucurilor de fructe, tehnologia, biodeteriorarea și microbiologia sucurilor naturale și a băuturilor răcoritoare, metodele fizico-chimice pentru caracterizarea acestora, precum și aplicarea sistemul HACCP. Prezentarea aparaturii, materialelor și metodelor de analiză folosite la determinările experimentale.**

Acest prim obiectiv s-a realizat prin studierea unui număr de 207 referințe bibliografice de ultimă oră. În acest sens s-a făcut o trecere în revistă a aspectelor legate de importanța sucurilor în alimentație și descrierea etapelor de producție a sucurilor plate și carbogazoase cu particularitățile acestora. Totodată, s-a insistat pe descrierea tipurilor de microorganisme care pot provoca biodegradarea băuturilor răcoritoare și a metodelor de control microbiologic folosite pentru determinarea cantitativă a acestora efectuându-se și o documentare din normele legale privind metodele de determinare a parametrilor fizico-chimici folosiți în caracterizarea sucurilor.

Toate aceste studii au fost efectuate în scopul identificării pericolelor cu risc major în contaminarea sucurilor în conformitate cu cerințele de igienă prevăzute în cadrul programului HACCP, sinonimul calității și siguranței alimentelor.

**2. Documentare cu privire la testarea și îmbunătățirea proprietăților sucurilor utilizând modelarea matematică, prin elaborarea unor modele statistice, neurale, predicții, cu influențe directe asupra calității produsului finit.**

Acest aspect este legat de abordarea sistemică a problematicii lucrării urmărindu-se prezentarea noțiunilor generale legate de modelare matematică, prezentarea elementelor caracteristice ale modelelor statistice precum și etapele modelării statistice. Totodată s-au prezentat și aspecte legate de descrierea funcționării celulei nervoase ca element fundamental al sistemului nervos central și analogia cu rețelele neurale artificial, modelarea neurală, precum și modul de lucru al unei rețele cu propagare înapoi (backpropagation). Toate acestea s-au folosit pentru stabilirea predicțiilor parametrilor studiați.

**3. Realizarea experimentală a testelor în timp pe diferite sucuri, în vederea evaluării degradării acestora și a stabilirii termenului de valabilitate.**

Pentru atingerea și rezolvarea acestui obiectiv s-a urmărit în timp evoluția principalilor parametri folosiți la caracterizarea calității sucurilor folosind atât metoda clasică care necesită timp îndelungat, cât și metoda de accelerare a degradării prin păstrare la temperaturi ridicate, ASLD – Accelerated Self Life Determination - și determinării termenului de valabilitate.

Radiațiile luminoase, temperatura accelerează procesele de oxidare, în special pe cele ale substanțelor colorante, ale vitaminelor. Procesele de degradare sub influența luminii sunt accentuate de prezența oxigenului.

Astfel, s-a constatat că băuturile carbogazoase păstrate în timp, în butelii PET, la temperatura camerei, își mențin proprietățile organoleptice inițiale, procesele de degradare sunt încetinite, însă parametri fizico-chimici se modifică peste limitele acceptate de normele legale în vigoare.

**4. Studii privind validarea temperaturii de pasteurizare a sucurilor de fructe. Testarea factorilor de control ai creșterii microorganismelor. Utilizarea unităților de pasteurizare în aprecierea conservabilității sucurilor naturale de fructe supuse la diferite tratamente termice.**

Scopul acestui obiectiv a fost identificarea și validarea temperaturii optime de pasteurizare a sucurilor păstrate în diferite condiții (temperatura camerei, refrigerare, congelare) și pasteurizate la diferite temperaturi, folosind analize fizico-chimice și microbiologice corelate cu calculul unităților de pasteurizare. Utilizarea acestora permit aprecierea gradului de distrugere a microorganismelor în sucuri corespunzător temperaturilor acceptate.

Variația conținutului de apă în jurul celui optim, respectiv a activității apei, determină accelerarea sau reducerea proceselor fizice, oxidative, enzimatic, de interacțiune între componente și chiar microbiologice, toate soldându-se cu deprecierea calității. Modificările microbiologice ale sucurilor se petrec numai în cazurile în care activitatea apei se modifică, ca urmare a influenței mediului înconjurător.

Astfel s-a constatat că temperatura optimă de pasteurizare în cazul nectarului de portocale cu conținut de 50% fruct este de aproximativ 90°C. Pentru

sucurile cu conținut mai mare de fruct, până la 100% și cu pH ridicat, maxim 4,5 sunt necesare temperaturi de peste 100°C.

#### **5. Testarea experimentală a posibilității de protejare cu ajutorul conservanților a băuturilor cu adaos de ingrediente funcționale.**

Pentru atingerea acestui obiectiv s-au preparat băuturi funcționale (ape aromatizate) și s-au analizat microbiologic și fizico-chimic probele păstrate timp de 14 zile în diferite condiții (temperatura camerei, expunere la soare, menținute la 40°C în etuvă). De asemenea s-a demonstrat importanța acidifierii produselor în vederea protejării împotriva alterării microbiene.

Astfel, la concentrații egale de 0,15 g/l sorbatul de potasiu are un efect inhibitor mai puternic decât benzoatul de sodiu asupra dezvoltării microorganismelor în toate condițiile studiate. De asemenea utilizarea benzoatului de sodiu la conservarea băuturilor fără adaos de dioxid de carbon se poate face doar alături de sorbat de potasiu în cantități stipulate în legislație.

#### **6. Determinarea activității antioxidante a ingredientelor funcționale folosite în industria băuturilor răcoritoare și posibilitatea utilizării acestora la protejarea sucurilor naturale împotriva degradării.**

Acest obiectiv s-a concretizat prin calculul activităților antioxidante a substanțelor și extractelor vegetale cu proprietăți antioxidante folosind metoda spectrofotometrică indirectă de determinare a absorbanțelor soluțiilor de DPPH decolorate de compușii studiați. Totodată s-a urmărit și posibilitatea protejării sucurilor naturale cu antioxidanții studiați împotriva fenomenului de îmbrunare nonenzimatică.

Parametri calitativi principali folosiți în determinarea termenului de valabilitate al sucurilor de fructe sunt cantitatea de vitamina C care se degradează continuu în timpul depozitării produselor, respectiv culoarea și aroma acestora.

Cercetările confirmă posibilitatea înlocuirii antioxidanților sintetici cu extracte vegetale pudră, întrucât compușii naturali și flavonoidele prezintă proprietăți antioxidante comparabile cu cele ale vitaminei C, considerată antioxidant etalon în industria băuturilor răcoritoare.

#### **7. Studiul comparativ a două tipuri de închideri la flacoanele PET utilizate în industria băuturilor răcoritoare.**

Ambalarea produselor alimentare se află într-un proces de modernizare, beneficiind de materiale care permit confecționarea de ambalaje ce garantează o protecție tot mai bună a mărfurilor pe verigile lanțului de distribuție, asigurând stabilitatea necesară pe parcursul întregului circuit fizic de la producător la consumator.

Prezența oxigenului în ambalaje, respectiv a dioxidului de carbon solubilizat în sucuri sau aflat în microclimatul creat de ambalaj, acționează asupra calității băuturii, asupra substanțelor colorante, asupra substanțelor de miros și gust, asupra vitaminelor provocând degradarea, inactivarea, respectiv conservarea acestuia.

Sucurile trebuie protejate de ambalaje împotriva acțiunii factorilor externi în mod diferențiat, în funcție de natura proceselor de degradare ce pot avea loc în produse. O protecție perfectă a produselor se face numai dacă cerințele de ambalare determinate de modificările ce pot avea loc sub influența factorilor interni și externi

sunt îndeplinite prin ambalaj. Cerințele generale care asigură o ambalare perfectă sunt impermeabilitatea și etanșeitatea.

Astfel este important de subliniat realizarea acestui obiectiv prin testarea a două tipuri de dopuri (cu inel de cauciuc-liner sau cu închidere în interiorul flaconului) aplicate pentru asigurarea etanșeității produselor finite, folosind urmărirea în timp a caracteristicilor fizico-chimice a băuturilor carbogazoase. Analiza comparativă a conținutului de CO<sub>2</sub> denotă eficiența utilizării dopurilor cu liner.

**8. Interpretarea, compararea, prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale și elaborarea modelelor statistice, neurale și predictive pentru aprecierea calității sucurilor. Validarea și testarea performanțelor modelelor matematice statistice și neurale rezultate pe baza studiilor experimentale.**

Datorită faptului că testarea în timp a parametrilor calitativi ai băuturilor carbogazoase este laborioasă și costisitoare, s-a realizat elaborarea modelelor matematice statistice și neurale care să permită estimarea valorilor căutate fără a necesita determinări experimentale suplimentare, în vederea stabilirii duratei de viață a produselor, respectiv a termenului de valabilitate al sucurilor.

Pentru corelarea valorilor funcției de extrapolare a conținutului de CO<sub>2</sub> [g/l] cu timpul de păstrare [zile], aciditate [g/l acid citric], volumul flacoanelor [l], substanța uscată [°Brix] s-au testat relații polinomiale de gradul I, II și III, cu două, trei sau patru variabile independente.

Pentru studiul corectitudinii modelului s-au calculat:

- Valoarea medie –  $V_m$ ,
- Dispersia de adecvanță (abatere medie pătratică) –  $\sigma^2$ ,
- Deviația standard –  $\sigma$ ,
- Indicatorul preciziei modelului –  $R^2$ ,
- Coeficientul de corelație –  $R$ .

A fost utilizată pentru prelucrarea datelor experimentale analiza de corelație rezultând următoarele:

- seriile de rezultate experimentale prezintă corelări foarte bune;
- s-a constatat pe ansamblu o corelație bună între variația conținutului de dioxid de carbon și ceilalți parametri fizico-chimici ai sucurilor carbogazoase.
- stabilirea legăturilor ce apar între diferiții parametri ce caracterizează procesele, concluziile rezultate fiind utile la stabilirea modelelor matematice;
- a rezultat necesitatea luării în considerare a unui număr mai mare de factori de influență atunci când este analizat un suc.

Stabilirea modelelor pe baza datelor experimentale a fost efectuată prin regresii, și a asigurat:

- stabilirea unor expresii matematice care modelează dependențele funcționale între diferitele mărimi caracteristice;
- depistarea unor dependențe utile sucurilor studiate, unde se aplică legi complexe, dar care sunt costisitor de studiat și implică un timp îndelungat pentru soluționare.

În urma realizării studiului au rezultat o serie de concluzii:

- relațiile matematice obținute prin modelare conțin coeficienți variabili specifici fiecărei probe în parte. Datorită concentrării valorilor acestora în anumite plaje de variație pentru fiecare tip de suc, prin mediere se poate obține un set valabil pentru toate probele. Astfel, pentru tipul de suc analizat, el va putea fi folosit la modelarea cu erori acceptabile a oricărei probe;

- cu cât coeficientul de corelație este mai mare (mai apropiat de 1,0), precizia modelării crește;
- în cazul regresiiilor liniare multiple, precizia crește simultan cu creșterea numărului de factori luați în considerare, în acest fel erorile de modelare apropiindu-se mai mult de o repartiție normală;
- la modelarea conținutului de dioxid de carbon în funcție de parametri considerați erorile sunt mai mari datorită pierderii acestuia pe toată suprafața PET-ului și prin dop;
- pentru analiza prin regresii neliniare simple au fost utilizate modele parametrice polinomiale. Folosirea modelelor polinomiale în cazul regresiiilor neliniare multiple asigură o eroare de modelare acceptabilă numai pentru anumite dependențe.

S-a efectuat studiul dinamicii statistice prin predicție utilizându-se modele neurale artificiale cu propagare înapoi - obținute prin identificarea sistemelor și extinzând orizontul de predicție în comparație cu statistica clasică, ceea ce a permis deducerea următoarelor concluzii:

- la folosirea predicției eroarea rezultată este mai mică decât erorile rezultate pentru limitele intervalului de încredere;
- stabilirea unor modele matematice neliniare folosind rețele neurale poate asigura precizia dorită, care se obține comod prin mărirea numărului de neuroni din legile ascunse.

## CONTRIBUȚII PERSONALE

Principalele contribuții aduse de prezenta lucrare prin studiul teoretic și experimental al calității sucurilor sunt următoarele:

- A fost elaborat și s-a aplicat un algoritm de studiu teoretic și experimental al îmbunătățirii calității băuturilor răcoritoare, printr-o abordare sistemică și interdisciplinară, cu mijloace și procedee utilizate la ora actuală pe plan mondial și prin aplicarea conceptelor proprii pentru investigarea acestora, a inferenței statistice, statisticii multivariabile, precum și a rețelelor neurale.
- S-au efectuat pe diferite sucuri existente pe piață sau rețete proprii un număr mare de testări în diferite condiții de conservare, astfel încât să se asigure un studiu veridic. Cel mai important de subliniat este faptul că toate rezultatele confirmă relația strânsă între schimbările datorate depozitării la temperaturi de 50°C (metoda ASLD) timp de 5 zile și cele survenite în timp (6 luni) în condiții normale de depozitare. Relația astfel demonstrată rămâne valabilă nu numai pentru produsul în cauză cât și pentru aceleași tipuri de produse. Studiile realizate constituie un argument pentru un mecanism unic al degradării sucurilor funcție de conținutul de fruct și tipul ambalajului.
- S-a asigurat o perspectivă modernă în studiul dinamicii comportării sucurilor prin utilizarea măsurării valorilor parametrilor fizico-chimici, a controlului microbiologic, obținute din determinările efectuate în laborator și utilizarea calculatorului ca instrument de control și predicție a termenului de valabilitate al sucului. Determinarea difuziei dioxidului de carbon prin pereții din polietilen tereftalat este laborioasă și costisitoare, de aceea pe baza datelor experimentale obținute în urma unei colaborări eficiente cu inginerii și chimiștii de la S.C. European Drinks S.A. Rieni s-au elaborat modele matematice ce permit estimarea conținutului de dioxid de carbon în flacoanele din PET în funcție de parametri fizico-chimici ai sucului. Pe baza datelor experimentale s-au realizat corelații polinomiale neliniare multiple:
  - de ordinul 1 cu 2 variabile independente,
  - de ordinul 2 cu 3 variabile independente și s-au generat suprafețe tridimensionale.
  - de ordinul 2 cu 4 variabile independente,
  - de ordinul 2 cu 5 variabile independente,
  - de ordinul 3 cu 3 variabile independente.A fost stabilită o metodologie prin care datele experimentale preluate să poată fi utilizate ulterior cu ajutorul unor soft-uri specializate (Microsoft Visual C++, Matlab, MathCAD, Excel).
- S-a analizat degradarea sucurilor în diverse condiții de depozitare (la temperatura camerei, expunere la lumină, păstrare la întuneric, refrigerare,

congelare, în absența sau prezența oxigenului). S-au identificat tipurile de microorganisme care alterează băuturile răcoritoare studiate, modul lor de acțiune și s-a determinat cantitativ numărul de germeni în diferite condiții de păstrare. Rezultatele experimentale de la controlul microbiologic și valorile activității apei au justificat eficiența utilizării congelării, în detrimentul refrigerării sucurilor nepasteurizate. Analizele microbiologice efectuate pe nectarul de portocale validează temperatura optimă de pasteurizare determinată și prin calculul unităților/echivalentului de pasteurizare, în timp ce evoluția parametrilor fizico-chimici analizați confirmă faptul că este suficientă o temperatură de pasteurizare de 90°C timp de 30 s, întrucât temperaturi mai ridicate duc la degradarea termică a constituenților sucului.

- S-a realizat testarea acțiunii conservanților cei mai utilizați în industria sucurilor și interpretarea eficienței adaosului acestora prin analize microbiologice și urmărirea evoluției parametrilor fizico-chimici (pH, SU, Ac) în timp, în diferite condiții de păstrare: la temperatura camerei, sub acțiunea razelor solare și la temperaturi ridicate (40°C) – (Accelerated shelf life determination, ASLD). Totodată s-a stabilit concentrația optimă de acid citric (1,6 g/l) folosit la acidifierea băuturilor funcționale prin urmărirea caracteristicilor organoleptice, a variației pH-ului și a acidității. Reducerea pH-ului produsului prin acidifierea produsului cu acid citric permite folosirea unor cantități mai mici de sorbat de potasiu și benzoat de sodiu cu eficiență similară folosirii unor cantități mai mari de conservanți.
- S-a studiat posibilitatea protejării culorii sucurilor naturale împotriva fenomenului de degradare, accelerat de temperaturi ridicate de depozitare (50°C) cu ajutorul compușilor cu proprietăți antioxidante folosiți ca ingrediente funcționale și a extractelor vegetale pudră cu conținut de flavonoide cu rol antioxidant, cărora li s-a determinat în prealabil activitatea antioxidantă.
- Rezultatele experimentale justifică eficiența utilizării flavonoidelor ca antioxidanți atât sub formă pură cât și sub formă de extracte vegetale pudră în băuturile funcționale cât și în sucurile naturale. Băuturile cu adaos de ingrediente funcționale (săruri minerale, vitamine, extracte vegetale și compuși cu proprietăți benefice pentru sănătatea pielii, ochilor etc) reprezintă o nouă tendință pe piața băuturilor răcoritoare iar studiul de față constituie baza cercetării și dezvoltării acestor produse.
- S-a efectuat un studiu comparativ al parametrilor calitativi folosiți la urmărirea modului de etanșare a flacoanelor PET utilizate la îmbutelierea sucurilor și s-au stabilit o serie de aspecte legate de interdependențele ce apar între aceștia. Analiza comparativă a conținutului de CO<sub>2</sub> pentru probele păstrate în flacoane închise cu dop prevăzut cu inel de cauciuc-liner și cele cu dop normal denotă eficiența etanșării mai bune a flacoanelor cu dop, care are aplicat inelul de cauciuc.

*Lucrarea în ansamblul ei urmărește metodele și mijloacele de testare a calității băuturilor răcoritoare, care joacă un rol important atât pe linia valorificării cât mai complete a materiilor prime, cât și pe linia dezvoltării și diversificării producției, a introducerii de elemente și tehnici noi. Valorificarea superioară a calității produselor finite și a materiilor prime folosite la prepararea acestora,*

presupune de asemenea cunoașterea compoziției lor fizico-chimice și microbiologice urmărite cu multă atenție.

Băuturile răcoritoare, ca orice aliment perisabil, au un termen de valabilitate. Acesta trebuie cuprindă perioada de timp în care parametri fizico-chimici și microbiologici ai sucului se înscriu în intervale adecvate, din punct de vedere calitativ și să nu depășească limitele critice de contaminare, din punct de vedere al siguranței alimentului.

Toate acestea permit stabilirea perioadei de valabilitate a sucurilor și produselor din fructe. Astfel, ca și criteriile de evaluare a termenului de valabilitate se pot aminti:

- urmărirea în timp a caracteristicilor fizico-chimice și controlul microbiologic de calitate;
- metoda determinării accelerate a duratei de viață, (Accelerated shelf life determination - ASLD);
- modele matematice ale variației conținutului de dioxid de carbon în funcție de alți parametri fizico-chimici.

Pentru realizarea ultimului deziderat s-a apelat la modelare, care este reprezentarea unui sistem printr-un alt sistem, denumit model, mai ușor de studiat și care păstrează caracteristicile importante ale originalului. Scopul ei îl reprezintă obținerea unor concluzii relevante ale originalului, pe baza studierii modelului.

În cazul industriei sucurilor, modelele matematice obținute descriu evoluția/variația unui parametru, considerat esențial în stabilirea termenului de valabilitate (conținutul de dioxid de carbon), în funcție de alții parametri, care dau indicații asupra calității băuturii în timp.

Verificarea modelelor obținute s-a realizat prin compararea seturilor de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și calculul indicatorilor de adecvanță, valorile obținute demonstrând o bună concordanță între acestea, ceea ce a permis validarea acestora.

Trebuie subliniat faptul că, elaborarea și utilizarea modelelor matematice având la bază principiile teoriei sistemelor, a condus la o abordare sistemică a problemelor cercetate. Acest lucru, reprezintă o realizare deosebită deoarece nu s-a efectuat numai o tratare brută a problemelor legate de chimia sucurilor, ci s-a încercat o abordare evoluată prin utilizarea modalităților matematice de caracterizare.

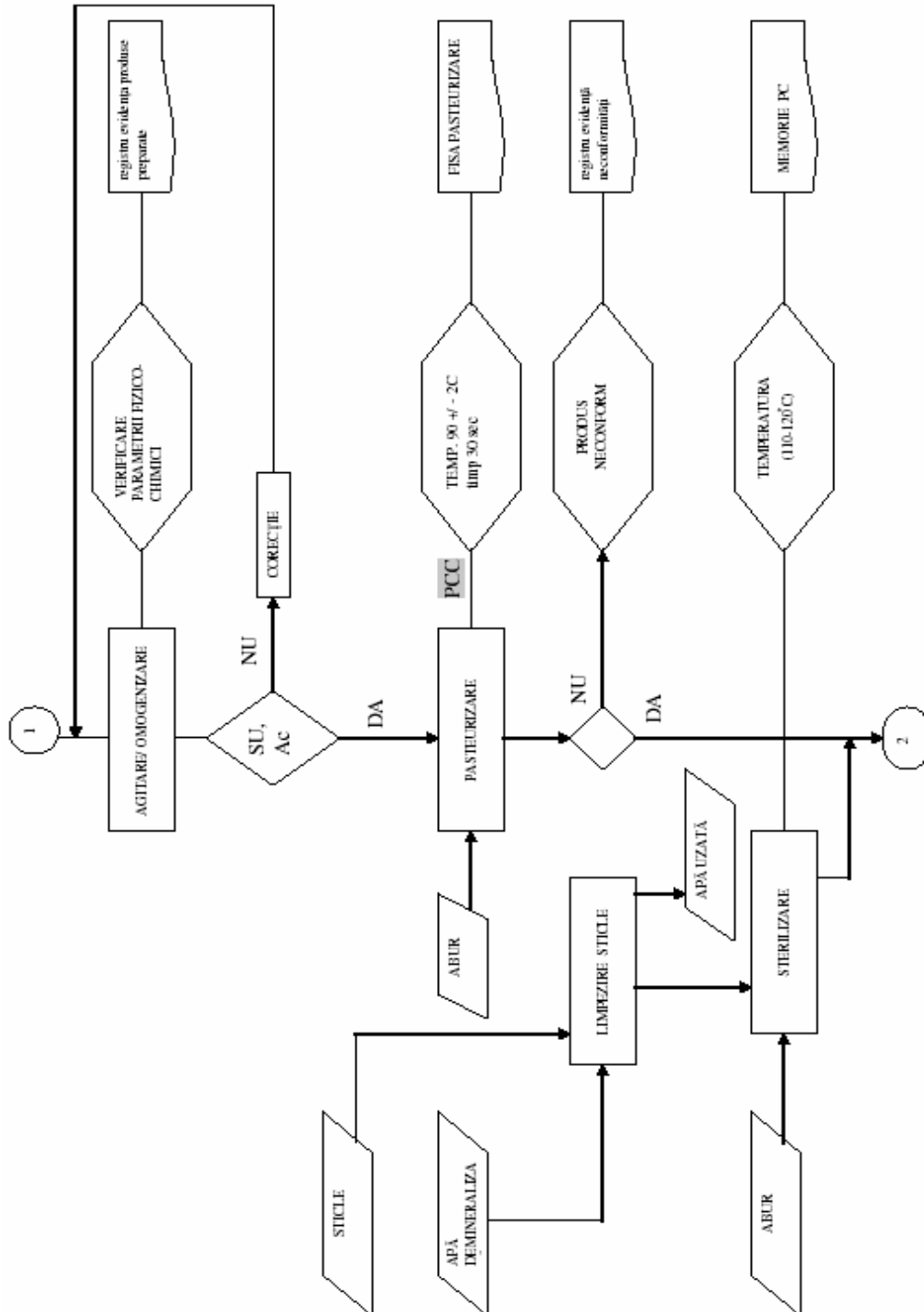


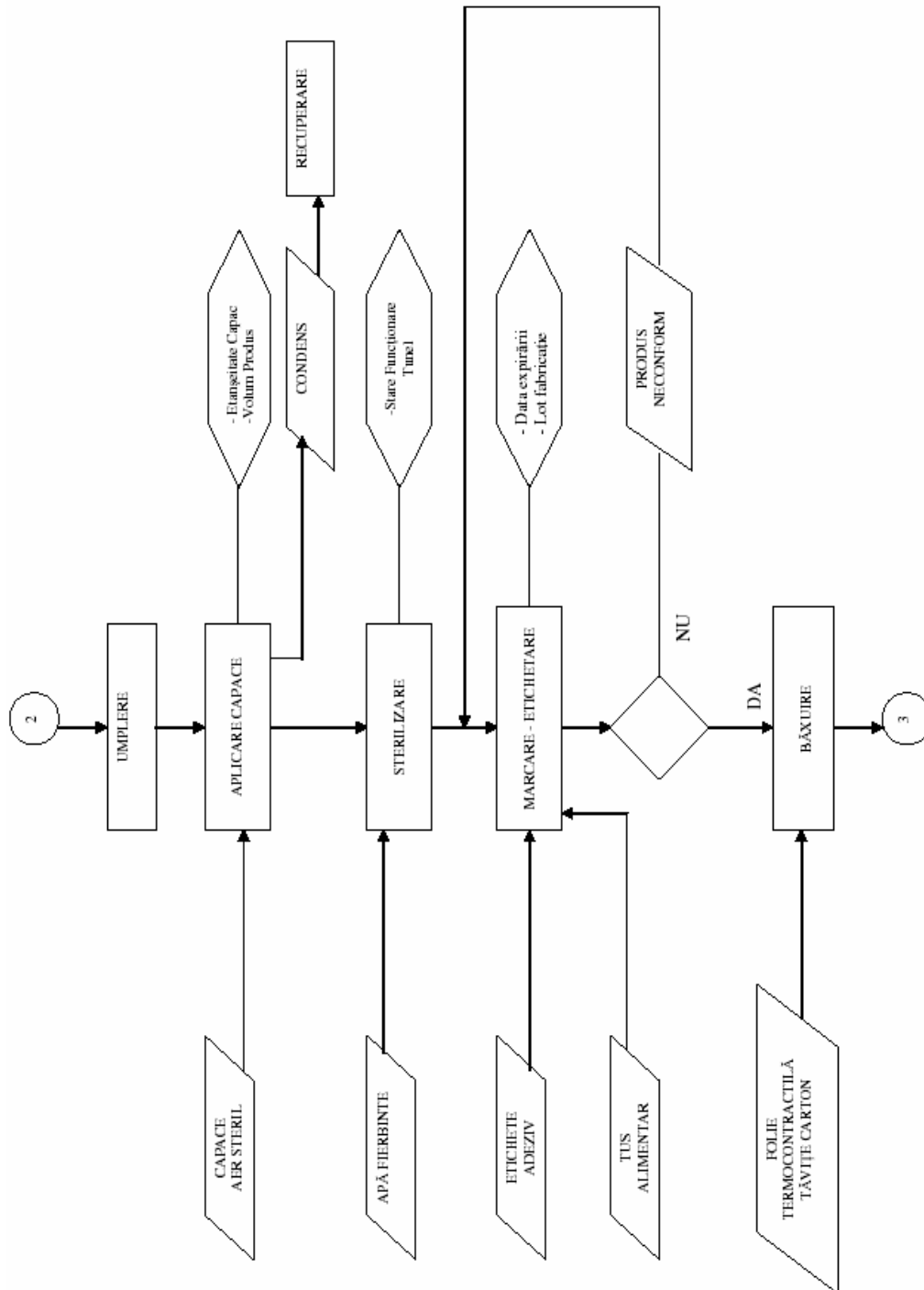
## **DIRECȚII DE CERCETARE DESCHISE DE LUCRAREA ELABORATĂ**

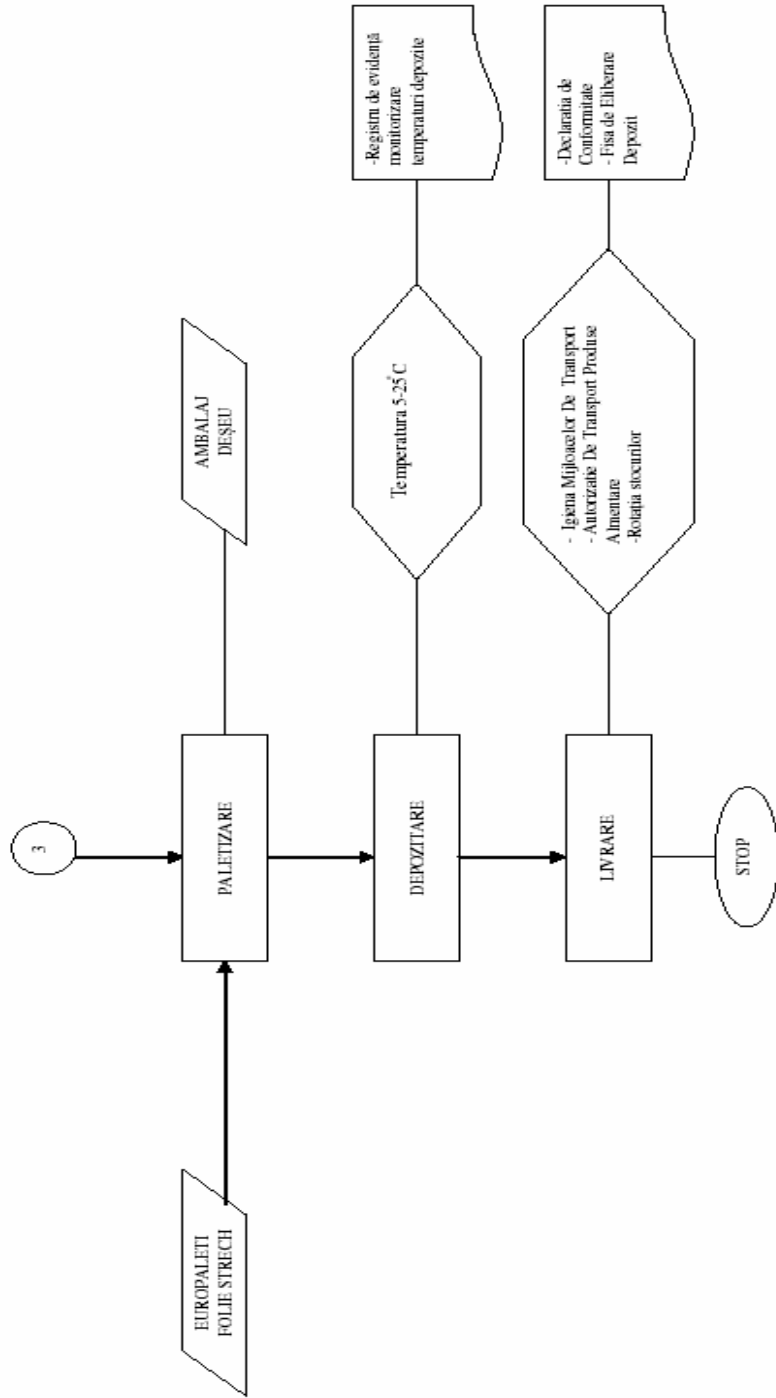
Prin modul de elaborare și prin problematica abordată, lucrarea de față prefigurează diverse direcții viitoare de cercetare în domeniul băuturilor răcoritoare, al tehnologiilor și metodelor de investigare, din care se evidențiază următoarele:

1. Studiul teoretic sistemic și unitar, precum și cercetarea experimentală prin utilizarea conceptelor și procedeele prezentate în lucrare oricărui produs alimentar similar.
2. Dezvoltarea metodei de testare accelerată a duratei de viață – ASD și aplicarea ei pe alte tipuri de ambalaje folosite în industria alimentară.
3. Implementarea unităților/echivalenților de pasteurizare în soft-urile instalațiilor de automatizare a pasteurizatoarelor tip tunel folosite în industria sucurilor ambalate la sticlă sau doză metalică.
4. Posibilitatea înlocuirii antioxidanților de sinteză cu extracte vegetale cu proprietăți antioxidante în sucurile naturale de fructe și băuturile cu adaos de ingrediente funcționale naturale.
5. Utilizarea în determinarea termenului de valabilitate a sucurilor de fructe a modelării matematice ca metodă predictivă de evaluare a calității sucurilor.









**LEGENDA:**

SU = Substanță uscată, °Brix

AC= Aciditatea produsului exprimată în acid citric, g/l

**Anexa 2**

**ANALIZA ȘI EVALUAREA PERICOLELOR  
Proces: Preparare și îmbuteliere nectar la sticlă**

Nr	ETAPA DIN PROCES	PERICOLE					Mod de gestionare	ACTIUNI PREVENTIVE MASURI DE CONTROL
		TIP	Descriere	Nivel acceptabil	G	P		
1-1	Recepție acidului ascorbic	B	Metale grele	10mg/kg	Medie	Mică	o PRP recepție	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solicitare și verificare Buletin de analiză</li> <li>- Instruirea personalului implicat în recepția cantitativă și calitativă</li> <li>- GMHP - Good Manufacturing Hygiene Practices</li> <li>- Selectarea furnizorilor</li> <li>- Inspectarea vizuală a unităților de ambalaj la recepție</li> <li>- Aneajarea de spații adecvate pentru recepționarea materiilor prime</li> </ul>
		C	Arsen	3mg/kg	Medie	Mică		
			Plumb	5mg/kg	Medie	Mică		
			Mercur	1mg/kg	Medie	Mică		
		F	Fragmente ambalaj	Absent	Mică	Mică		
			NTG	5000	Medie	Mică		
1-2	Recepție concentrate (portocală, pierisică, pere, caise, tutți fructi)	B	Bacterii coliforme	0	Medie	Mică	o PRP recepție	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solicitare și verificare Buletin de analiză</li> <li>- Selectarea furnizorilor conform procedurii de evaluare</li> <li>- Verificarea termenului de valabilitate la recepție</li> <li>- Recepționarea materiilor prime în locuri special amenajate</li> <li>- Instruirea personalului responsabil cu recepția materiilor prime cu privire la regulile GMHP</li> </ul>
			Drojidi și muce-gături	1000	Medie	Mică		
			Bacterii lactice	0	Medie	Mică		
			Bacterii acetice	0	Medie	Mică		
		C	Plumb	0.05	Medie	Mică		
		F						
1-3	Recepție concentrate clar lamiăle	B	Drojidi și muce-gături	10 <sup>6</sup> /g	Medie	Mică	o PRP recepție	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solicitare și verificare Buletin de analiză</li> <li>- Selectarea furnizorilor conform procedurii de evaluare</li> <li>- Verificarea termenului de valabilitate la recepție</li> <li>- Recepționarea materiilor prime în locuri special amenajate</li> <li>- Instruirea personalului responsabil cu recepția materiilor prime cu privire la regulile GMHP</li> </ul>
			Salmonella	0/g	Medie	Mică		
			E. coli/Vcoliformi	0/g	Medie	Mică		
		C	Plumb	0.05mg/kg	Medie	Mică		
			Cadmium	0.02mg/kg	Medie	Mică		
			Cupru	5 ppm	Medie	Mică		
			Mercur	0.01ppm	Medie	Mică		
		F						
			Drojidi și muce-gături	10	Medie	Mică		
			Bacterii coliforme	10	Medie	Mică		
1-4	Recepție aromă naturală (FTNF- from the name of the fruit)	B	Bacillus cereus	0	Medie	Mică	o PRP recepție	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solicitare și verificare Buletin de analiză de la furnizor, pentru fiecare lot primit</li> <li>- Evaluarea și selectarea furnizorilor</li> <li>- Instruirea personalului responsabil cu recepția materiilor prime</li> <li>- Recepționarea materiei prime doar în locuri special amenajate</li> </ul>
			E. coli	1	Medie	Mică		
		C						
		F						

**Anexa 2**  
**ANALIZA ȘI EVALUAREA PERICOLELOR**  
**Proces: Preparare și îmbuteliere nectar la sticlă**

Nr	ETAPA DIN PROCES	PERICOLE				Mod de gestionare	ACTIUNI PREVENTIVE MASURI DE CONTROL	
		TIP	Descriere	Nivel acceptabil	G P CR			
1-5	Receptie sticle	B	E coli/colidiformi	Abs	Medie	Mica	- Solicitare și verificare Buletin de analiză de la furnizor, pentru fiecare lot primit - Evaluarea și selectarea furnizorilor - Instruirea personalului responsabil cu recepția materiilor prime - Recepționarea materiei prime doar în locuri special amenajate	
			NTG	2/cm2	Medie	Mica		2
		C	Urme de detergenți	Abs	Mica	Mica		1
		F	Cioburi	Abs	Mare	Mica		3
1-6	Receptie capace	B	NTG	2/cm2	Medie	Mica	2	
			E coli/colidiformi	Abs	Medie	Mica	2	
		C	Urme solventi	Abs	Mica	Mica	2	
		F	Praf	Abs				
2-1	De pozitare acid ascorbic	B	-----	-----	-----	-----	-----	
		C	Urme de detergenți	Absent	Mică	Mică	1	
			Urme substanțe de la DDD	Absent	Mare	Mică	3	
		F	Praf	absent	Mică	Mică	1	
			Insecte moarte	Absent	Mică	Mică	1	
			Rozătoare	Absent	Mică	Mică	1	
			Cioburi de sticlă	Absent	Mare	Mică	3	
2-2	De pozitare concentrat de fruct	B	Drojdii și muce-gaiuri	1000	Medie	Mică	2	
			NTG	5000	Medie	Mică	2	
			Bacterii lactice	0	Medie	Mică	2	
		C	-----	---	-----	-----	-----	-----
F	-----	---	-----	-----	-----	-----		

**ANALIZA ȘI EVALUAREA PERICOLELOR**  
**Proces: Preparare și îmbuteliere nectar la sticlă**

**Anexa 2**

Nr	ETAPA DIN PROCES	PERICOLE				Mod de gestionare	ACTIUNI PREVENTIVE MASURI DE CONTROL		
		TIP	Descriere	Nivel acceptabil	G P CR				
2-3	Depozitare aromă naturală (FTNF)	B	Drojii și muce-gaiuri	10	Medie	Mică	2	- Respectarea și monitorizarea condițiilor de depozitare - Etalonarea periodică a instrumentelor de monitorizare a temperaturii - Instruirea personalului implicat în manipularea și depozitarea aromelor (gestionari, auxiliari, stivutoristi) cu privire la regulile GMHP - Respectarea planului anual de igienă	
			Bacterii coliforme	10	Medie	Mică	2		
			Bacillus cereus	0	Medie	Mică	2		
			E. coli	1	Medie	Mică	2		
		C	-----	-----	-----	-----	-----		-----
		F	-----	-----	-----	-----	-----		-----
2-4	Depozitare zahăr cristalin	B	NTG	1000	Medie	Mică	2	- Respectarea și monitorizarea condițiilor de depozitare - Respectarea Planului anual de igienă - Respectarea instrucțiunilor de igienizare și a Planului de combatere a dăunătorilor - Monitorizarea integrității sticlei (luminatoare și becuri)	
			Drojii și muce-gaiuri	100	Medie	Mică	2		
			Bacterii sporulate termofile /bacterii sporulate de acrire fara bombai	150/75	Medie	Mică	2		
			Bacterii sporulate anaerobe termofile productoare de gaz cu exceptia H <sub>2</sub> S	4/5	Medie	Mică	2		
			Bacterii sporulate anaerobe termofile productoare de H <sub>2</sub> S	4/5	Medie	Mică	2		
			Leucostoc	absent	Medie	Mică	2		
		C	Urne de detergenți /dezinfecțanți	Absent	Mică	Mică	1		
		F	Praf	Absent	Mică	Mică	1		
			Insecte	Absent	Mică	Mică	1		
			Cioburi de sticlă	Absent	Mică	Mică	1		
3	Cântărire dozare aromă naturală	B	Drojii și muce-gaiuri	10	Medie	Mică	2	- Respectarea normelor de igienă de către operator dozare - Verificarea din punct de vedere igienic a operatorilor înainte de primirea la lucru; - Intocmirea și respectarea unui Plan anual de igienă - Respectarea instrucțiunilor de igienizare	
			Bacterii coliforme	10	Medie	Mică	2		
			B. cereus	0	Medie	Mică	2		
			E. coli	1	Medie	Mică	2		
C	Urne de detergenți	Absent	Mică	Mică	1				



**Anexa 2**  
**ANALIZA ȘI EVALUAREA PERICOLELOR**  
**Proces: Preparare și îmbuteliere nectar la sticlă**

Nr	ETAPELOR DIN PROCES	PERICOLE					Mod de gestionare	ACTIUNI PREVENTIVE MASURI DE CONTROL
		TIP	Descriere	Nivel acceptabil	G	P		
4	Filtrare/dozare sirop de zahăr	F	Fire de păr	Absent	Mică	Mică	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Protejarea surselor de iluminat cu capace de plexiglas rezistent</li> <li>- Efectuarea de către operatori a analizelor medicale periodice.</li> <li>- Realizarea de teste de sanitație și alcalinitate conform unui plan de analize</li> </ul>
			Obiecte personale	Absent	Medie	Mică	2	
			Cloaburi de sticlă	Absent	Mare	Mică	3	
			B : NTG	1000	Medie	Mică	2	
			Drojii și mușegături	100	Medie	Mică	2	
			Bacterii spornulate termofile / bacterii sporulate de acire fara bombaj	1507.5	Medie	Mica	2	
			Bacterii spornulate anaerobe termofile producatoare de gaz cu exceptia H <sub>2</sub> S	4/5	Medie	Mică	2	
			C : anaerobe spornulate	4/5	Medie	Mică	2	
			F : Leucostoc	absent	Medie	Mică	2	
			Urme de detergenți /dezinfecțanți	Absent	Mică	Mică	1	
			Fragmente garnituri	Absent	Mică	Mică	1	
			Fire de rafie	Absent	Mică	Mică	1	
			Insecte	Absent	Mică	Mică	1	
			Urme de lubrifiții	Absent	Mică	Mică	1	
B : NTG	30	Medie	Mica	2				
Drojii și mușegături	300	Medie	Mică	2				
Bacterii coliforme	0	Medie	Mică	2				
C:	Stabilizator	1 doza	Mica	Mică	1			
	Antioxidant	1 doza	Mică	Mică	1			
	Acidifiant	1 doza	Mică	Mică	1			
	Urme de detergenți,	Absent	Mică	Mică	1			
5	Dozare-preparare					Plan igiena	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Instruirea personalului privind regulile GMHP</li> <li>- Respectarea procesului tehnologic</li> <li>- Respectarea regulilor de igienă personală de către</li> </ul>	

**Anexa 3.**

**1. Variația parametrilor fizico-chimici în timp pentru sucurile Coca Cola**

Timp [zile]	Coca Cola				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	0.5	9	10.3	0.416		
30	0.5	8.2	10.4	0.416		
35	0.5	8.6	10.4	0.358		
56	0.5	8.2	10.4	0.45		
78	0.5	8	10.6	0.61		
98	0.5	7.2	10.5	0.526		
119	0.5	7	10.6	0.58	Produs cu termen de valabilitate depășit	
140	0.5	7.2	10.6	0.58		
170	0.5	7.6	10.7	0.46		
191	0.5	6.4	10.7	0.46		
227	0.5	6	10.5	0.5		

Timp [zile]	Coca Cola				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	1	8.2	10.3	0.56		
30	1	8.2	10.3	0.416		
55	1	8.4	10.5	0.456		
77	1	7.2	10.6	0.61		
97	1	7.6	10.5	0.526		
118	1	6.6	10.6	0.62		
148	1	7.2	10.6	0.65		
178	1	7.2	10.7	0.46	Produs cu termen de valabilitate depășit	
204	1	6.8	10.7	0.48		
240	1	4.6	10.6	0.48		
						Aromă slabă

Timp [zile]	Coca Cola				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	2	8.8	10.3	0.56		Fără modificări de aromă sau aspect
30	2	8.8	10.4	0.42		
55	2	9	10.6	0.45		
77	2	7.8	10.6	0.61		
97	2	7.6	10.5	0.53		
118	2	7.2	10.6	0.63		
148	2	7.8	10.6	0.65		
178	2	7.6	10.7	0.46		
204	2	7.2	10.7	0.48		
240	2	6.2	10.7	0.49	Expirat	

Timp [zile]	Coca Cola Light				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	0.5	7.8	0.4	0.98		
30	0.5	8	0.2	0.479		
35	0.5	8	0.2	0.479		
56	0.5	8.2	0.4	0.49		
78	0.5	7.2	0.4	0.669		
98	0.5	7	0.2	0.657		
119	0.5	7	0.3	0.883		
140	0.5	6.8	0.2	0.85		
170	0.5	6.8	0.2	0.97	Produs expirat	Produs apăsător, gust schimbat, aromă slabă
191	0.5	6.8	0.3	0.88		
227	0.5	5.8	0.2	0.85		

Timp [zile]	Coca Cola Light				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	1	8.4	0.4	0.98		
30	1	8	0.3	0.479		
55	1	8.4	0.3	0.49		
77	1	7.4	0.3	0.66		
97	1	7.2	0.2	0.657		
118	1	6.6	0.3	0.45		
148	1	7	0.3	0.65		
178	1	6.8	0.3	0.97	Produs expirat	Aromă slab perceptibilă
204	1	6.8	0.3	0.68		
240	1	4.6	0.2	0.7		

Timp [zile]	Coca Cola Light				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	2	8.4	0.4	0.98		
30	2	7.4	0.3	0.479		
55	2	7.4	0.3	0.48		
77	2	6.6	0.3	0.66		
97	2	7	0.2	0.657		
118	2	7	0.2	0.92		
148	2	6.4	0.2	0.9		
178	2	6.8	0.2	0.97	Produs expirat	Gust schimbat
204	2	6.2	0.3	0.98		
240	2	5.8	0.2	0.98		

**2. Variația parametrilor fizico-chimici în timp pentru sucurile Pepsi Cola**

Timp [zile]	Pepsi Cola				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	0.5	8.4	10.8	0.704		
30	0.5	7.8	10.8	0.664		
35	0.5	8.6	10.8	0.809		
56	0.5	8.2	11.2	0.698		
78	0.5	7	11.1	0.97		
98	0.5	7.2	11	0.66		
119	0.5	6.6	11.1	0.602		
140	0.5	6.6	11.1	0.6		
170	0.5	6.6	11.3	1.11		
191	0.5	6.2	11.2	1.09	Expirat	Aromă slabă, gust schimbat
227	0.5	4.8	11.2	1.09		

Timp [zile]	Pepsi Cola Twist				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	1	8.2	10.5	1.54		
30	1	8	10.8	1.54		
55	1	8.6	11	1.5		
77	1	7.4	11	1.143		
97	1	7	11	1.065		
118	1	6.8	11	1.242		
148	1	6.8	11	1.25		
178	1	7	11.1	1.25	Expirat	Gust ușor depreciat, aromă slabă
204	1	6.2	11.3	1.125		
240	1	4.6	11.1	1.2		

Timp [zile]	Pepsi Blue				Observații	
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l		
0	2	7.8	10.8	0.84		
30	2	7.4	10.7	0.84		
55	2	8.2	10.9	0.89		
77	2	7	10.9	0.85		
97	2	7	10.8	0.532		
118	2	6.8	10.8	0.92		
148	2	7.2	10.9	0.95		
178	2	7	11	1.05		
204	2	6	11	1.08	Gust, aromă modificată	
240	2	5.6	11	1.04		

Timp [zile]	Pepsi Cola				Observații
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l	
0	2.5	8.8	10.8	0.704	
30	2.5	8.8	11	0.704	
55	2.5	8.4	11.2	0.78	
77	2.5	7.8	11.2	0.97	
97	2.5	7.6	11.1	0.66	
118	2.5	7.2	11.2	0.68	
148	2.5	7.6	11.2	0.68	
178	2.5	7.6	11.3	1.11	
204	2.5	6.2	11.3	1.12	
240	2.5	6	11.2	0.98	Expirat

### 3. Variația parametrilor fizico-chimici în timp pentru sucurile American Cola

Timp [zile]	American Cola			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanța Uscată, °Brix	Aciditate, g/l
0	0.5	5.2	10.8	1.495
14	0.5	7	10.7	1.447
31	0.5	6.4	10.3	1.49
43	0.5	5.8	10.6	1.48
57	0.5	2.4	10.6	1.45
74	0.5	2.6	10.8	1.48
89	0.5	3.8	10.8	1.48
103	0.5	5.2	10.8	1.48
120	0.5	4.4	10.8	1.5
140	0.5	4.2	10.8	1.48
154	0.5	1.9	10.8	1.5
182	0.5	3.6	10.8	1.3
216	0.5	4.2	10.8	1.48
237	0.5	4.2	10.8	1.48
251	0.5	4.2	10.8	1.45
253	0.5	4.2	10.8	1.45
274	0.5	4	10.8	1.5
304	0.5	3.2	10.8	1.48

Timp [zile]	American Cola			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanta Uscata, °Brix	Aciditate, g/l
0	2	7.8	10.6	1.38
13	2	6.6	10.5	1.218
27	2	7.2	10.6	1.68
41	2	6.4	10.7	1.28
52	2	6.2	10.4	1.4
66	2	4	10.7	1.45
81	2	5.2	10.8	1.47
95	2	6.4	10.8	1.48
112	2	5.2	10.8	1.5
132	2	5.2	10.8	1.5
146	2	5.2	10.8	1.008
175	2	3.8	10.8	1.008
209	2	3.9	10.8	1.5
230	2	3.9	10.8	1.5
244	2	3.8	10.8	1.48
265	2	4	10.8	1.49
286	2	4.2	10.9	1.5
318	2	4.6	10.9	1.45

Timp [zile]	American Cola Kid			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanta Uscata, °Brix	Aciditate, g/l
0	2	7.6	10.5	0.59
21	2	6.8	10.9	0.524
35	2	6.4	10.6	0.407
49	2	3.2	10.6	0.59
63	2	6.2	10.8	0.64
77	2	2.4	10.7	0.62
105	2	6.8	10.8	0.63
119	2	4.8	10.8	0.64
136	2	5.2	10.8	0.64
156	2	2.2	10.7	0.48
170	2	4	10.8	0.586
198	2	3.8	10.8	0.6
232	2	3.5	10.8	0.62
253	2	3.5	10.8	0.62
267	2	3.9	10.8	0.64
289	2	3.9	10.8	0.68
310	2	3	10.8	0.69
342	2	2.8	10.8	0.68

Timp [zile]	American Cola-profarm			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanta Uscata, °Brix	Aciditate, g/l
0	2	7.6	10.5	1.46
14	2	7.2	10.4	1.356
28	2	6.4	10.6	1.55
32	2	6.4	10.6	1.55
65	2	2.08	10.6	1.56
80	2	5	10.6	1.56
94	2	6	10.6	1.56
111	2	3.6	10.6	1.57
130	2	2.2	10.6	1.5
144	2	4.4	10.8	1.08
172	2	5.6	10.6	1.08
206	2	5.4	10.6	1.05
226	2	5.4	10.6	1.05
231	2	4.9	10.6	1.08
252	2	4.9	10.6	1.09
283	2	5.2	10.7	1.09
315	2	5.2	10.8	1.1

Timp [zile]	American Coffee			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanta Uscata, °Brix	Aciditate, g/l
0	0.5	8	10.6	0.73
91	0.5	7.8	10.6	0.7
104	0.5	7	10.4	0.72
120	0.5	7.2	10.8	0.7
140	0.5	4.8	10.8	0.7
154	0.5	5.6	10.8	0.5
182	0.5	4.8	10.6	0.6
216	0.5	5.2	10.6	0.69
237	0.5	5.2	10.6	0.69
251	0.5	5.2	10.6	0.685
272	0.5	4.9	10.6	0.69
293	0.5	5	10.8	0.7
325	0.5	4.8	10.6	0.69

Timp [zile]	American Cola Energy			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	S.U., °Brix	Aciditate, g/l
0	0.5	7	11.2	1.4
13	0.5	7	11.7	1.5
41	0.5	6.4	11.7	1.56
75	0.5	6.4	11.6	1.5
96	0.5	6.4	11.6	1.5
110	0.5	6.4	11.4	1.56
131	0.5	6.2	11.6	1.54
152	0.5	5	12	1.56
184	0.5	4.2	12	1.58

#### 4. Variația parametrilor fizico-chimici în timp pentru sucurile Adria

Timp [zile]	Adria Cola			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	S.U., °Brix	Aciditate, g/l
0	0.5	7.4	2	0.63
13	0.5	7.2	2	0.63
35	0.5	7	2	0.78
51	0.5	6.2	2	0.7
85	0.5	6.2	2	0.69
106	0.5	6.2	2	0.69
120	0.5	6.2	2	0.68
141	0.5	6.2	2	0.68
162	0.5	5.8	2	0.7
194	0.5	5.4	2	0.69

Timp [zile]	Adria Cola				Observații
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	S.U., °Brix	Aciditate, g/l	
0	1.5	7.8	2	1.61	
14	1.5	7.2	2	1.69	
28	1.5	5	1.9	1.68	
35	1.5	4.95	1.8	1.7	
53	1.5	4.4	2	1.64	
68	1.5	4.6	2	1.64	
82	1.5	4.6	2.2	1.64	
99	1.5	4.2	2	1.68	
119	1.5	4.4	2	1.68	
133	1.5	5.2	2	1.7	
161	1.5	5.2	2	1.69	Fără aromă și gust specific
195	1.5	5.4	2	1.68	
216	1.5	5.4	2	1.68	
230	1.5	5.4	2	1.68	
251	1.5	5	2	1.69	
272	1.5	4.2	2	1.7	
304	1.5	3.2	2	1.7	



## 210 Anexa - 3

Timp [zile]	Adria Cola			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanta Uscata, °Brix	Aciditate, g/l
0	2	7.6	2	1.6
14	2	7.6	2.2	1.69
28	2	6.8	2.1	1.69
41	2	6.4	2.2	1.68
53	2	5.2	2	1.68
67	2	6.6	2.2	1.68
76	2	6	2.2	1.68
90	2	3	2.2	1.69
104	2	2	2.2	1.69
120	2	2.2	1.7	2.2
141	2	2.6	2.2	1.259
155	2	4.6	2.2	1.77
183	2	5.4	2.2	1.27
217	2	5.2	2.2	1.28
238	2	5.2	2.2	1.28
252	2	4.8	2.2	1.29
273	2	4.8	2.2	1.4
294	2	4.8	2.2	1.45
326	2	4.8	2.2	1.4

Timp [zile]	Adria Cola Symrise			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanta Uscata, °Brix	Aciditate, g/l
0	2	8.2	2	0.64
17	2	7	2	0.65
37	2	7	2	0.68
51	2	6.4	2	0.835
79	2	6.2	2	0.394
113	2	6.4	2	0.47
134	2	6.4	2	0.47
148	2	6.2	2	0.48
169	2	6.2	2	0.49
190	2	6.3	2	0.58
222	2	7	2.1	0.5

Timp [zile]	Adria Cola Light			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanta Uscata, °Brix	Aciditate, g/l
0	2	7.8	0.2	1.39
14	2	7.4	0.2	1.39
29	2	2	0.2	1.39
43	2	6.6	0.2	1.49
53	2	7	0.2	1.48
70	2	4.2	0.2	1.48
85	2	7	0.3	1.48
99	2	6.6	0.2	1.49
116	2	4.2	0.2	1.5
136	2	2.8	0.2	1.5
150	2	3.8	0.3	1.62
178	2	4.4	0.2	1.09
212	2	4.2	0.2	1.04
233	2	4.2	0.2	1.04
247	2	4.6	0.2	1.05
268	2	4.6	0.2	1.05
289	2	4.9	0.2	1.09
321	2	5.4	0.2	1.12

Timp [zile]	Adria Cola Light			
	Volum, l	CO <sub>2</sub> , g/l	Substanta Uscata, °Brix	Aciditate, g/l
0	0.5	7.2	0.4	1.953
14	0.5	6.4	0.2	1.85
31	0.5	6.6	0.2	1.43
43	0.5	6.2	0.2	1.43
57	0.5	2.8	0.2	1.49
74	0.5	4	0.2	1.49
89	0.5	5.2	0.2	1.49
103	0.5	4.6	0.3	1.49
120	0.5	1.62	0.2	1.5
140	0.5	4	0.2	1.48
154	0.5	3.8	0.3	1.5
182	0.5	4.2	0.3	1.4
216	0.5	5.2	0.3	1.45
237	0.5	5.2	0.3	1.45
251	0.5	5.4	0.3	1.46
253	0.5	5.2	0.3	1.5
274	0.5	4.8	0.2	1.48
304	0.5	3.6	0.2	1.49

#### Anexa 4.

Predictia seriilor de timp referitoare la un proces chimic de determinare a variatiei unui parametru obtinut pe cale experimentală

S-A UTILIZAT O RETEA NEURONALA DE BACKPROPAGARE CU TERMENENI BIAS SI  
FACTOR DE AMPLIFICARE

```
/******DECLARATII CONSTANTE SI VARIABILE GENERALE******/
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <math.h>
typedef int          BOOL;
typedef int          INT;
typedef double       REAL;
#define FALSE        0
#define TRUE         1
#define NOT          !
#define AND          &&
#define OR           ||
#define MIN_REAL     -HUGE_VAL
#define MAX_REAL     +HUGE_VAL
#define MIN(x,y)     ((x)<(y) ? (x) : (y))
#define MAX(x,y)     ((x)>(y) ? (x) : (y))
#define LO           0.1
#define HI           0.78
#define BIAS         -0.15
#define sqr(x)       ((x)*(x))
#define Q            10.0
typedef struct {
    INT          Unitati;          /* - numar unitatilor din strat */
    REAL*        Iesire;          /* - iesirea unitatii i */
    REAL*        Eroare;         /* - term.de err.al unitatii i */
    REAL**       Pondere;        /* - ponderi de conectare la unit. i */
    REAL**       PonderiSalvate; /* - pond.salv.ptr.opr.invatarii */
    REAL**       deltaPonderi;   /* - delta pond.ptr.factor de impuls */
} STRAT;
typedef struct {
    STRAT**      Strat;          /* - Straturile retelei */
    STRAT*       StratIntrare;   /* - Strat Intrare */
    STRAT*       StratIesire;    /* - Strat Iesire */
    REAL         FactorImpulsAlpha; /* - Factor Impuls */
}
```

```

REAL      RataDeInvatare;          /* - Rata de Invatare          */
REAL      Amplificare;            /* - castigul functiei sigmoide */
REAL      Eroare;                 /* - eroare totala retea       */

} RETEA;
/*****GENERARE VALORI ALEATOARE PENTRU DISTRIBUTIE*****/
void InitializareRandomizare()
{
    srand( 2147483647);
}
INT RandomEgalIntreg(INT Low, INT High)
{
    return rand() % (High - Low+1) + Low;
}
REAL RandomEgalREAL(REAL Low, REAL High)
{
    return ((REAL) rand() / RAND_MAX) * (High - Low) + Low;
}
/*****COD APLICATIE*****/
#define NR_STRATURI          3
#define N                    30
#define M                    1
INT      Unitati[NR_STRATURI] = {N, 10, M};
#define PRIMA_ZI              1
#define NR_ZILE               306
#define ZILE_ANTRENARE_MIN    (N)
#define ZILE_ANTRENARE_MAX    (205)
#define ZILE_ANTRENARE        (ZILE_ANTRENARE_MAX - ZILE_ANTRENARE_MIN + 1)
#define ZILE_TEST_MIN         (206)
#define ZILE_TEST_MAX         (285)
#define ZILE_TEST              (ZILE_TEST_MAX - ZILE_TEST_MIN + 1)
#define ZILE_EVAL_MIN         (286)
#define ZILE_EVAL_MAX         (NR_ZILE - 1)
#define ZILE_EVALUARE         (ZILE_EVAL_MAX - ZILE_EVAL_MIN + 1)
REAL      Parametru_[NR_ZILE];
REAL      Parametru [NR_ZILE] = {
7.8,      7.8,      7.7,      7.6,      7.5,      7.4,
7.5,      7.4,      7.4,      7.5,      7.3,      7.3,
7.3,      7.2,      7.2,      7.1,      7,.....
.....

```

```

.....4,      3.4,      3.6,
3.4,      3.3,      3.3,      3.3,      3.3,      3.2,
3.2,      3.2,      3.2,      3.2,      3.1,      3.3};
REAL      Media;
REAL      AntrenareaErorii;
REAL      AntrenareaEroriiDePredictieAMediei;
REAL      TestareaErorii;
REAL      TestareaEroriiDePredictieAMediei;
FILE*     f;
/*-----*/
void NormalizareParametri()
{
    INT Ziua;
    REAL Min, Max;
    Min = MAX_REAL;
    Max = MIN_REAL;
    for (Ziua=0; Ziua<NR_ZILE; Ziua++) {
        Min = MIN(Min, Parametru[Ziua]);
        Max = MAX(Max, Parametru[Ziua]);
    }
    Media = 0;
    for (Ziua=0; Ziua<NR_ZILE; Ziua++) {
        Parametru_[Ziua] =
        Parametru [Ziua] = ((Parametru[Ziua]-Min) / (Max-Min)) * (HI-LO) +
        LO;
        Media += Parametru[Ziua] / NR_ZILE;
    }
}
/*-----*/
void InitializareAplicatie(RETEA* Retea)
{
    INT Ziua, i;
    REAL Out, Err;
    Retea->FactorImpulsAllpha = 0;
    Retea->RataDeInvatare = 0.05;
    Retea->Amplificare = 0.78;
    NormalizareParametri();
    AntrenareaEroriiDePredictieAMediei = 0;
    for (Ziua=ZILE_ANTRENARE_MIN; Ziua<=ZILE_ANTRENARE_MAX; Ziua++) {

```

```

for (i=0; i<M; i++) {
    Out = Parametru[Ziua+i];
    Err = Media - Out;
    AntrenareaEroriiDePredictieAMediei += 0.5 * sqr(Err);
}
}
TestareaEroriiDePredictieAMediei = 0;
for (Ziua=ZILE_TEST_MIN; Ziua<=ZILE_TEST_MAX; Ziua++) {
    for (i=0; i<M; i++) {
        Out = Parametru[Ziua+i];
        Err = Media - Out;
        TestareaEroriiDePredictieAMediei += 0.5 * sqr(Err);
    }
}
f = fopen("BPN.txt", "w");
}
/*-----*/
void SfarsitAplicatie(RETEA* Retea)
{
    fclose(f);
}
/*****INITIALIZARE*****/
void GenerareRetea(RETEA* Retea)
{
    INT l,i;
    Retea->Strat = (STRAT**) calloc(NR_STRATURI, sizeof(STRAT*));
    for (l=0; l<NR_STRATURI; l++) {
        Retea->Strat[l] = (STRAT*) malloc(sizeof(STRAT));
        Retea->Strat[l]->Unitati = Unitati[l];
        Retea->Strat[l]->Iesire = (REAL*) calloc(Unitati[l]+1, sizeof(REAL));
        Retea->Strat[l]->Eroare = (REAL*) calloc(Unitati[l]+1, sizeof(REAL));
        Retea->Strat[l]->Pondere = (REAL**) calloc(Unitati[l]+1, sizeof(REAL*));
        Retea->Strat[l]->PonderiSalvate = (REAL**) calloc(Unitati[l]+1, sizeof(REAL*));
        Retea->Strat[l]->deltaPonderi = (REAL**) calloc(Unitati[l]+1, sizeof(REAL*));
        Retea->Strat[l]->Iesire[0] = BIAS;
        if (l != 0) {
            for (i=1; i<=Unitati[l]; i++) {
                Retea->Strat[l]->Pondere[i] = (REAL*) calloc(Unitati[l-1]+1,
sizeof(REAL));

```

```

    Retea->Strat[l]->PonderiSalvate[i] = (REAL*) calloc(Unitati[l-1]+1,
sizeof(REAL));
    Retea->Strat[l]->deltaPonderi[i] = (REAL*) calloc(Unitati[l-1]+1,
sizeof(REAL));
    }
    }
    }
    Retea->StratIntrare = Retea->Strat[0];
    Retea->StratIesire = Retea->Strat[NR_STRATURI - 1];
    Retea->FactorImpulsAllpha = 0.9;
    Retea->RataDeInvatare = 0.25;
    Retea->Amplificare = 1;
}
void RandomizarePonderi(RETEA* Retea)
{
    INT l,i,j;
    for (l=1; l<NR_STRATURI; l++) {
        for (i=1; i<=Retea->Strat[l]->Unitati; i++) {
            for (j=0; j<=Retea->Strat[l-1]->Unitati; j++) {
                Retea->Strat[l]->Pondere[i][j] = RandomEgalREAL(-0.5, 0.5);
            }
        }
    }
}
void SetIntrare(RETEA* Retea, REAL* Intrare)
{
    INT i;
    for (i=1; i<=Retea->StratIntrare->Unitati; i++) {
        Retea->StratIntrare->Iesire[i] = Intrare[i-1];
    }
}
void GasireIesire(RETEA* Retea, REAL* Iesire)
{
    INT i;
    for (i=1; i<=Retea->StratIesire->Unitati; i++) {
        Iesire[i-1] = Retea->StratIesire->Iesire[i];
    }
}
/*****AJUTOR PENTRU OPRIREA ANTRENARII*****/

```

```

void SalvarePonderi(RETEA* Retea)
{
    INT I,i,j;
    for (I=1; I<NR_STRATURI; I++) {
        for (i=1; i<=Retea->Strat[I]->Unitati; i++) {
            for (j=0; j<=Retea->Strat[I-1]->Unitati; j++) {
                Retea->Strat[I]->PonderiSalvate[i][j] =
Retea->Strat[I]->Pondere[i][j];
            }
        }
    }
}

void RestaurarePonderi(RETEA* Retea)
{
    INT I,i,j;
    for (I=1; I<NR_STRATURI; I++) {
        for (i=1; i<=Retea->Strat[I]->Unitati; i++) {
            for (j=0; j<=Retea->Strat[I-1]->Unitati; j++) {
                Retea->Strat[I]->Pondere[i][j] =
Retea->Strat[I]->PonderiSalvate[i][j];
            }
        }
    }
}

/*****PROPAGARE SEMNAL *****/
void PropagareInStrat(RETEA* Retea, STRAT* Inferior, STRAT* Superior)
{
    INT i,j;
    REAL Sum;
    for (i=1; i<=Superior->Unitati; i++) {
        Sum = 0;
        for (j=0; j<=Inferior->Unitati; j++) {
            Sum += Superior->Pondere[i][j] * Inferior->Iesire[j];
        }
        Superior->Iesire[i] = 1 / (1 + exp(-Retea->Amplificare * Sum));
    }
}

void PropagareInRetea(RETEA* Retea)
{

```



```

    INT I;
    for (I=0; I<NR_STRATURI-1; I++) {
        PropagareInStrat(Retea, Retea->Strat[I], Retea->Strat[I+1]);
    }
}
/*****ERORI CU PROPAGARE INAPOI (BACKPROPAGATION)*****/
void CalculareEroarelesire(RETEA* Retea, REAL* Target)
{
    INT i;
    REAL Out, Err;
    Retea->Eroare = 0;
    for (i=1; i<=Retea->Stratlesire->Unitati; i++) {
        Out = Retea->Stratlesire->lesire[i];
        Err = Target[i-1]-Out;
        Retea->Stratlesire->Eroare[i] = Retea->Amplificare * Out * (1-Out)
* Err;
        Retea->Eroare += 0.5 * sqr(Err);
    }
}
void StratDeBackPropagare(RETEA* Retea, STRAT* Superior, STRAT*
Inferior)
{
    INT i,j;
    REAL Out, Err;
    for (i=1; i<=Inferior->Unitati; i++) {
        Out = Inferior->lesire[i];
        Err = 0;
        for (j=1; j<=Superior->Unitati; j++) {
            Err += Superior->Pondere[j][i] * Superior->Eroare[j];
        }
        Inferior->Eroare[i] = Retea->Amplificare * Out * (1-Out) * Err;
    }
}
void ReteaDeBackPropagare(RETEA* Retea)
{
    INT I;
    for (I=NR_STRATURI-1; I>1; I--) {
        StratDeBackPropagare(Retea, Retea->Strat[I], Retea->Strat[I-1]);
    }
}

```

```

}
void AjustarePonderi(RETEA* Retea)
{
    INT I,i,j;
    REAL Out, Err, deltaPonderi;
    for (I=1; I<NR_STRATURI; I++) {
        for (i=1; i<=Retea->Strat[I]->Unitati; i++) {
            for (j=0; j<=Retea->Strat[I-1]->Unitati; j++) {
                Out = Retea->Strat[I-1]->Iesire[j];
                Err = Retea->Strat[I]->Eroare[i];
                deltaPonderi = Retea->Strat[I]->deltaPonderi[i][j];
                Retea->Strat[I]->Pondere[i][j] += Retea->RataDeInvatare * Err *
                Out + Retea->FactorImpulsAllpha *
                deltaPonderi;
                Retea->Strat[I]->deltaPonderi[i][j] = Retea->RataDeInvatare *
                Err * Out;
            }
        }
    }
}
/*****SIMULARE RETEA*****/
void SimulareRetea(RETEA* Retea, REAL* Intrare, REAL* Iesire, REAL* Target, BOOL
Invatare)
{
    SetIntrare(Retea, Intrare);
    PropagareInRetea(Retea);
    GasireIesire(Retea, Iesire);
    CalculareEroareIesire(Retea, Target);
    if (Invatare) {
        ReteaDeBackPropagare(Retea);
        AjustarePonderi(Retea);
    }
}
void AntrenareRetea(RETEA* Retea, INT Epoci)
{
    INT Ziua, n;
    REAL Iesire[M];
    for (n=0; n<Epoci*ZILE_ANTRENARE; n++) {
        Ziua = RandomEgalIntreg(ZILE_ANTRENARE_MIN, ZILE_ANTRENARE_MAX);

```

```

    SimulareRetea(Retea, &(Parametru[Ziua-N]), Iesire, &(Parametru[Ziua]), TRUE);
}
}
void TestareRetea(RETEA* Retea)
{
    INT Ziua;
    REAL Iesire[M];
    AntrenareaErorii = 0;
    for (Ziua=ZILE_ANTRENARE_MIN; Ziua<=ZILE_ANTRENARE_MAX; Ziua++) {
        SimulareRetea(Retea, &(Parametru[Ziua-N]), Iesire, &(Parametru[Ziua]), FALSE);
        AntrenareaErorii += Retea->Eroare;
    }
    TestareaErorii = 0;
    for (Ziua=ZILE_TEST_MIN; Ziua<=ZILE_TEST_MAX; Ziua++) {
        SimulareRetea(Retea, &(Parametru[Ziua-N]), Iesire, &(Parametru[Ziua]), FALSE);
        TestareaErorii += Retea->Eroare;
    }
    fprintf(f, "\nProba este %0.3f in Setul de Antrenare si %0.3f in Setul de Testare",
        AntrenareaErorii * Q / AntrenareaEroriiDePredictieAMediei,
        TestareaErorii * Q / TestareaEroriiDePredictieAMediei);
}
void EvaluareRetea(RETEA* Retea)
{
    INT Ziua;
    REAL Iesire [M];
    REAL Iesire_[M];
    fprintf(f, "\n\n\n\n");
    fprintf(f, "Ziua   Parametru   Bucla Deschisa de Predictie   Bucla Inchisa de Predictie\n");
    fprintf(f, "\n");
    for (Ziua=ZILE_EVAL_MIN; Ziua<=ZILE_EVAL_MAX; Ziua++) {
        SimulareRetea(Retea, &(Parametru [Ziua-N]), Iesire, &(Parametru [Ziua]), FALSE);
        SimulareRetea(Retea, &(Parametru_[Ziua-N]), Iesire_, &(Parametru_[Ziua]), FALSE);
        Parametru_[Ziua] = Iesire_[0];
        fprintf(f, "%d   %0.3f           %0.3f           %0.3f\n",
            PRIMA_ZI + Ziua,
            Parametru[Ziua]*Q,
            Iesire [0]*Q,
            Iesire_[0]*Q);
    }
}

```

```
}
/*****MAIN*****/
void main()
{
    RETEA Retea;
    BOOL Stop;
    REAL MinTestareaErrorii;
    InitializareRandomizare();
    GenerareRetea(&Retea);
    RandomizarePonderi(&Retea);
    InitializareAplicatie(&Retea);
    Stop = FALSE;
    MinTestareaErrorii = MAX_REAL;
    do {
        AntrenareRetea(&Retea, 10);
        TestareRetea(&Retea);
        if (TestareaErrorii < MinTestareaErrorii) {
            fprintf(f, " - salvare Ponderi ...");
            MinTestareaErrorii = TestareaErrorii;
            SalvarePonderi(&Retea);
        }
        else if (TestareaErrorii > 1.2 * MinTestareaErrorii) {
            fprintf(f, " - oprire antrenare si restaurare Ponderi ...");
            Stop = TRUE;
            RestaurarePonderi(&Retea);
        }
    } while (NOT Stop);
    TestareRetea(&Retea);
    EvaluareRetea(&Retea);
    SfarsitAplicatie(&Retea);
}
```

**Titluri recent publicate în colecția „TEZE DE DOCTORAT”  
seria 4: Inginerie Chimică**

---

1. **Svetlana Cacig** – *Posibilitatea utilizării extractelor vegetale ca ingrediente naturali pentru medicamente, cosmetice și alimente, ISBN 978-973-625-428-4, (2007);*
2. **Narcis Mihai Duțeanu** – *Studii asupra performanțelor pilelor de combustie metanol/aer (oxigen) și borohidruură/aer (oxigen) echipate cu electrolit polimer solid, ISBN 978-973-625-437-6, (2007);*
3. **Adina-Elena Căta** – *Contribuții la studiul proceselor de absorbție-desorbție însoțite de reacție chimică, ISBN 978-973-625-403-1, (2007);*
4. **Gheorghe Radu Emil Mărieș** – *Contribuții la studiul unor caracteristici fizice ale polimerilor, utilizabili în articole sportive de performanță, prin metode termice, ISBN 978-973-625-453-6, (2007);*
5. **Mihaela Bragea** – *Contribuții la modelarea și simularea fenomenului de disponibilitate la migrația în mediu a elementelor radioactive din deșeurile industriei uranifere, ISBN 978-973-625-462-8, (2007);*
6. **Gerlinde Grandtner** – *Contribuții la studiul sintezei și caracterizării unor oligomeri și polimeri pe bază de inulină, ISBN 978-973-625-500-7, (2007);*
7. **Lavinia Afrodita Lupa** – *Studii privind recuperarea și valorificarea zincului din deșeuri provenite din procesul de zincare termică, ISBN 978-973-625-548-9, (2007);*
8. **Elvira-Mihaela Ciopec** – *Studii privind obținerea și caracterizarea îngrășămintelor de tipul PK cu microelemente, ISBN 978-973-625-525-0, (2007).*



EDITURA POLITEHNICA