

**Ministerul Educației și Cercetării
Universitatea POLITEHNICA Timișoara**

**Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului
Catedra Inginerie Chimică**

**Ing. LUCACI LUMINIȚA CORNELIA
Căsătorită PÎRVULESCU**

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL CALITĂȚII
SUCURILOR DE FRUCTE CU AJUTORUL
ANALIZOARELOR AUTOMATE**

Teză de doctorat

Conducător științific

Prof.Dr.Ing. DELIA PERJU

**BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMISOARA**

- 2003 -

CUPRINS

	Pag.
INTRODUCERE	1
OBIECTIVELE LUCRĂRII	3
CAPITOLUL 1 MATERII PRIME ÎN TEHNOLOGIA CONSERVELOR DE LEGUME ȘI FRUCTE	5
1.1. Valoarea alimentară a legumelor și fructelor	5
1.2. Componentele anatomo – structurale ale legumelor și fructelor	6
1.3. Substanțele chimice care compun fructele	8
1.4. Calitatea fructelor. Indicatori pentru aprecierea calității	15
1.5. Obiective urmărite	18
CAPITOLUL 2 FABRICAREA SUCURILOR DE FRUCTE	21
2.1. Generalități	21
2.2. Tehnologia sucurilor de fructe	22
2.2.1. Tehnologia sucurilor de fructe limpezi	22
2.2.2. Tehnologia sucurilor cu pulpă. Nectare	26
2.2.3. Sucuri concentrate din fructe	27
2.3. Aplicații ale tehnologiei de prelucrare a fructelor și legumelor	29
2.4. Obiective urmărite	35
CAPITOLUL 3 CERCETĂRI PRIVIND CALITATEA SUCURILOR DE FRUCTE	37
3.1. Obiective urmărite	38
3.2. Noțiuni generale privind bioantioxidanții – factori de protecție	38
3.2.1. Rolul oxidant al oxigenului și influența asupra organismului uman	38
3.2.2. Factori de protecție antiradicali și antioxidanți	41
3.2.3. Clasificarea antioxidanților	42
3.3. Sucuri de fructe – factori de protecție	42
3.4. Studiul capacității antioxidante a sucului de mere	43
3.4.1. Determinarea capacității antioxidante prin metode de laborator	44
3.4.2. Metode spectrofotometrice de analiză a capacității antioxidante	46
3.5. Studiul cromatografic al compușilor potențatori de aromă din suc de mere	64
CAPITOLUL 4 AUTOMATIZAREA ȘI OPTIMIZAREA PROCESELOR ÎN INDUSTRIA SUCURILOR DE FRUCTE	87
4.1. Obiective urmărite	87
4.2. Conceptul de automatizare	87
4.3. Conceptul de optimizare	90
4.4. Determinarea optimului randamentului de concentrare a sucului de mere	91

4.5.	Automatizarea procesului de concentrare a sucului brut de mere	102
4.6.	Analizoare automate	105
4.6.1.	Generalități. Clasificarea analizoarelor automate	105
4.6.2.	Părțile componente ale unui analizor automat	106
4.6.3.	Considerații generale privind procesul de măsurare	107
4.6.3.1.	Mijloace și metode de măsurare	107
4.6.3.2.	Caracteristici generale ale mijloacelor electronice de măsurare	109
4.6.4.	Aplicații ale analizoarelor automate	110
4.6.4.1.	Metode optice de analiză. Spectrofotometre în VIS, UV și IR	110
4.6.4.2.	Metode cromatografice de analiză. Cromatografia de gaze	113
4.7.	Sistem de măsurare a capacității antioxidante a sucului de mere	119
CAPITOLUL 5	CONCLUZII GENERALE	121
	Bibliografie	124
	Anexa	

INTRODUCERE

În lumina teoriei sistemelor, la modul general, automatizarea unui proces tehnologic constă în dotarea instalației cu anumite echipamente tehnice speciale în vederea efectuării automate a operației de conducere a acestuia în condiții prestabilite.

Automatizarea poate fi implementată în numeroase variante de realizare, funcție de următorii parametri:

- natura procesului automatizat;
- gradul de cunoaștere sau cantitatea de informație avută la dispoziție, referitoare la procesul tehnologic respectiv;
- echipamentele tehnice puse la dispoziție de firmele producătoare;
- gradul de pregătire profesională a personalului de proiectare și de exploatare.

Indiferent de varianta de realizare, întotdeauna automatizarea este și o problemă de optimizare. Când se implementează o operație de automatizare în vederea obținerii unor performanțe ridicate ale procesului tehnologic respectiv, trebuie să fie aleasă soluția optimă de automatizare, trebuie să fie alese echipamentele tehnice optime și trebuie să se aleagă operarea optimă a echipamentelor tehnice.

Oricare ar fi varianta de conducere adoptată, aprecierea stării optime și implicit eficienței procesului condus se face, de obicei, după valoarea unei funcții denumită funcție de performanță, funcție obiectiv, funcție scop sau criteriu de performanță [122, 123, 148].

Una dintre cele mai importante funcții de performanță este așa numita „*Funcție a calității*”, care trebuie să prezinte o valoare cât mai ridicată. Aceasta este exprimată matematic cu o relație de forma [122, 123]:

$$F_{\text{cal.}} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{(y_i^* - y_i)^2}$$

unde:

- p_i – coeficientul de pondere al produsului din sortimentul i ;
- y_i^* - calitatea sau valoarea dorită pentru o anumită proprietate sau un anumit parametru a produsului din sortimentul i ;
- y_i – calitatea sau valoarea efectivă pentru o anumită proprietate sau un anumit parametru a produsului din sortimentul i .

În viața de zi cu zi, noțiunea de calitate se referă la o însușire a lucrurilor (produse) bună sau rea. În mod restrictiv, prin calitate ar trebui să înțelegem o evaluare pozitivă.

Pentru a evita confuziile și a pune capăt controverselor, Organizația Internațională a Standardizării a definit calitatea prin standardul 8402 [37, 117] ca fiind „ansamblul de proprietăți și caracteristici ale unui produs care îi conferă acestuia aptitudinea de a satisface necesitățile exprimate și implicite”.

Testarea calității reprezintă ansamblul de încercări, analize și calcule prin care sunt determinate caracteristicile de calitate, calitatea și comportarea în consum și exploatare a produselor [37].

Fructele și legumele sunt alimente de origine vegetală de larg consum, cu rol important în alimentație datorită însușirilor senzoriale deosebite și elementelor nutritive prețioase pe care le conțin: glucide, acizi organici, vitamine, săruri minerale etc. O particularitate a fructelor și legumelor rezidă în faptul că majoritatea pot fi utilizate în alimentație în stare proaspătă ca atare, precum și în stare procesată.

Tema lucrării de doctorat se înscrie pe direcția abordării sistemice a studiului calității produselor procesate din fructe și anume sucuri de fructe, aducându-și contribuția la implementarea unor noi indici de calitate a acestor produse și la realizarea unor îmbunătățiri pe fluxul tehnologic de procesare din punct de vedere al automatizării și optimizării proceselor și din punct de vedere tehnologic.

Lucrarea de față are un caracter multidisciplinar, la elaborarea ei fiind apelate cunoștințe și documentări din următoarele domenii:

- biochimie;
- chimie analitică;
- chimie – fizică (metode de analiză spectrofotometrice, cromatografice);
- fenomene de transfer;
- automatizare;
- optimizare;
- tehnologie alimentară;
- matematică (metode de calcul, ecuații de regresie);
- informatică (soft-uri: Mathe-Ass 6.1, Matlab 5.3).

Luând în considerare conținutul și modul de tratare al obiectivelor stabilite, prelucrările datelor experimentale, lucrarea de față încearcă să abordeze tema propusă atât din punctul de vedere al teoriei sistemelor, cât și din punctul de vedere al ingineriei chimice.

OBIECTIVELE LUCRĂRII

Principalele obiective ale lucrării sunt următoarele:

- 1. Documentare referitoare la noțiunea de calitate, indicatori de calitate, utilizarea automatizării, optimizării și a analizoarelor automate în tehnologia conservelor de fructe și legume, cu menționarea corelațiilor realizate între calitate și operațiile de automatizare și optimizare (CAP. 1, CAP. 4).**
- 2. Realizarea îmbunătățirii fluxului tehnologic de obținere a concentratului de mere, sub aspectul combinării unor procedee și utilaje cu influențe directe asupra calității produsului finit (CAP. 2).**
- 3. Elaborarea unei metode spectrofotometrice de analiză a capacității antioxidante globale a sucului de mere, utilizând trei ipoteze de interpretare a rezultatelor experimentale (CAP. 3):**
 - 1). metoda dreptunghiurilor (matematică);
 - 2). metoda exprimării capacității antioxidante relative față de un anumit etalon;
 - 3). metodă indirectă ce utilizează prelucrarea prin regresie liniară a unei anumite porțiuni din curba extincție funcție de timp.
- 4. Caracterizarea sortimentului suc de mere din punct de vedere al capacității antioxidante și transformarea acesteia într-un indice de calitate ce reflectă gradul de prospețime al produsului, efectuată pe baza interpretării rezultatelor de la obiectivul 3 (CAP. 3).**
- 5. Determinarea valorii optime a randamentului de concentrare din cadrul fluxului tehnologic de obținere a concentratului de mere utilizând metoda directă de căutare [148] combinată cu**

metoda matematică Cramer [115] de determinare a coeficienților funcției obiectiv (CAP. 4).

- 6. Elaborarea schemei de automatizare a fazei tehnologice de concentrare a sucului brut de mere, în vederea reglării debitelor de abur primar și secundar aferente instalației de concentrare, precum și utilizarea unor analizoare automate (CAP. 4).**
- 7. Simularea, modelarea și testarea performanțelor unui sistem de măsurare a capacității antioxidante globale a sucului de mere de concepție proprie (CAP. 4). Testarea sistemului s-a efectuat utilizând datele experimentale obținute din cercetările prezentate în capitolul 3.**

CAPITOLUL 1**MATERII PRIME ÎN TEHNOLOGIA CONSERVELOR DE
LEGUME ȘI FRUCTE****1.1. Valoarea alimentară a legumelor și fructelor**

Legumele și fructele fac parte din categorie alimentelor cele mai importante pentru om, fiind necesare întreținerii vieții și sănătății. Ele sunt mai ales un prețios izvor de vitamine, de substanțe minerale cum și de alte substanțe necesare completării hranei (unele proteine ce conțin aminoacizi esențiali etc.). De asemenea, s-a constatat că legumele și fructele constituie sursa cea mai importantă de vitamina C și P, toate celelalte produse alimentare neputând acoperi, în cantitățile în care se consumă, decât cel mult 10 – 15% din necesarul zilnic, în aceste vitamine, al unui om sănătos [5, 8, 109].

Diversele părți ale plantelor au valoare alimentară diferită. Substanța verde (clorofila) cuprinsă în frunzele verzi, se aseamănă mult ca structură cu substanța care colorează sângele la om și la animale (hemoglobina). Frunza verde este bogată în săruri minerale, vitamine și alte substanțe care ajută la creșterea organismului. Proteinele din frunza verde întrec ca valoare alimentară pe cele din tuberculii de cartofi și din semințele de cereale; ele sunt deosebit de indicate pentru completarea în hrana omului a proteinelor cu valoare scăzută. Cotoarele îndeplinesc adeseori pentru plantă rolul unui depozit de rezervă de substanțe hrănitoare (cotoarele frunzelor de spanac, de gulii, de varză, care sunt mai bogate în vitamina C decât restul căpățânei etc.). În rădăcini, tuberculi, bulbi se depozitează substanțele hrănitoare necesare pentru încolțirea viitoarei plante; ele sunt bogate în vitamine, săruri minerale și fermenți [15, 17, 36].

Din alimentație nu pot lipsi nici substanțele care nu se pot asimila (celuloze, hemiceluloze, lignine, gume, pectine), întrucât aceste fibre alimentare ajută activității intestinale.

Fructele ar trebui să constituie unul din alimentele principale ale omului. Consumarea lor regulată și din belșug păstrează sănătatea și acoperă unele carențe din hrana omului. Pe lângă substanțele ce dau gust și aromă, fructele conțin și vitamine, substanțe minerale etc.; de asemenea, ele conțin cantități importante de glucide (zaharoză, fructoză, glucoză).

Elementele minerale contribuie la osificarea scheletului, influențând totodată creșterea și activitatea unor glande cu secreție internă. Dintre acestea, în fructe predomină

potasiul și fosforul; în cantități destul de însemnate se găsește și calciu, mai ales în fructele cu boabe. Datorită conținutului de potasiu, fructele sunt diuretice.

Ca urmare a catabolizării unor săruri ale acizilor organici din legume și fructe, rezultă substanțe alcaline care reduc acțiunea acidifiantă a celorlalte produse alimentare și, prin aceasta, asigură și mențin echilibrul acido – bazic din organism.

Prin conținutul lor în diferiți pigmenți, glicozizi, uleiuri eterice, acizi organici, taninuri etc., legumele și fructele au un efect excitant în alimentație.

Substanțele de natură fenolică, așa cum sunt: cumarinele, tocoferolii, flavonoidele etc. funcționează ca substanțe antioxidante, contribuind la descompunerea radicalilor liberi.

Izotiocianații, care se găsesc în mod natural în legumele crucifere, au un efect anticancerigen, inhibând procesul de producere a tumorilor [9, 17, 19, 33, 110, 139].

Alături de substanțele necesare pentru alimentația normală a oamenilor, în legume și fructe se găsesc și unele substanțe toxice. Astfel, în unele legume, așa cum sunt salata, spanacul, loboda etc., se acumulează cantități mari de nitrați și nitriți, iar în cazul speciilor tratate cu pesticide, cu remanență mare, se pot acumula reziduuri care pot avea efect toxic; în unele zone poluate, produsele horticole pot acumula cantități mari de metale grele, cu efect negativ asupra sănătății oamenilor [8, 53, 55, 107].

1.2. Componentele anatomo - structurale ale legumelor și fructelor [17, 18, 36, 53]

Fructele și legumele sunt produse vegetale foarte diferite ca aspect. Diferența dintre ele constă în proprietățile fizice, structura texturii și fermitatea ei, consecință firească a stării componentelor fizico-anatomice caracteristică speciei și soiului, părților considerate (fructe, frunze, inflorescențe, tulpini, tuberculi, bulbi, rădăcini etc.) compoziției chimice și gradului de maturare la care s-au recoltat.

Celula constituie elementul de bază al țesutului fructelor și legumelor și de însușirile pe care le prezintă la un anumit stadiu de dezvoltare depinde calitatea materiei prime destinate industrializării. O celulă vegetală are următoarele părți componente:

M e m b r a n a c e l u l a r ă delimitează conturul și forma celulei și este un produs al protoplasmei cu care rămâne în contact permanent.

Componentele chimice ale membranei sunt celuloza, hemiceluloza, substanțele pectice, dispuse în structură submicroscopică cu pori de anumite mărimi care asigură continuitatea protoplasmei în plante. Pereții despărțitori din celulele dispuse în țesuturi, sau lamelele intermediare, sunt formați din pectat de calciu și alte polizaharide coloidale, depuse sub formă de membrane subțiri pe lamele.

În decursul creșterii și maturării, membrana celulară suferă următoarele modificări:

- *Lignificarea* (impregnarea mecanică cu lignină);
- *Mineralizarea* (impregnarea totală sau parțială cu SiO_2 și CaCO_3);
- *Suberificarea* (depunerea suberinei);
- *Cutinizarea* (acoperirea la exterior a membranelor celulare cu o substanță de natură lipidică numită cutină);
- *Cerificarea* (depunerea la suprafața epidermei a unui strat de ceară, iar drept urmare membrana devine impermeabilă pentru apă). La fructe stratul de ceară ia denumirea de pruină.
- *Gelificarea* (îmbibarea membranei cu substanțe pectice, care la cireși, vișini, pruni, piersici etc., duce la formarea unui clei ce în contact cu aerul se întărește;
- *Lichefierea* (dizolvarea membranelor celulare sub influența unor enzime).

Nucleul este de formă variabilă și are o membrană externă în interiorul căreia se află o plasmă nucleară și 1 – 2 nucleoni. Substanța nucleului, *cromatina*, este dispusă reticular spre periferie, iar în centru se află *carioplasma* în faza de repaus. În faza diviziunii celulare, cromatina se divide în cromozomi.

Nucleul conține proteine, fosfolipide, ARN, ADN, ioni metalici (Ca, Mg și Na) etc. El asigură transmiterea caracterelor ereditare, prin intermediul cromozomilor, codifică sinteza proteinelor și a enzimelor prin intermediul ARNm, reprezintă centrul cinetic al celulei și, cu ajutorul genelor specifice, coordonează toate procesele vitale: creșterea, înflorirea, sinteza substanțelor și biodegradarea.

Protoplasma (citoplasma), amestec de coloizi complecși, hidrofilii și soluții cristaline, este locul în care se petrec numeroase și complexe procese biochimice. Partea vie ia denumirea de *protoplast*, iar cea care “căptușește” la interior membrana celulară se numește *plasmalemă* sau *ectoplasmă*. Pelicula internă care delimitează vacuolele este *tonoplastul*. Între plasmalemă și tonoplast se află mezo- sau granuloplasma, mai fluidă și cu numeroase granulații și suspensii.

Dispusă într-un fel de rețea (reticul) protoplasma conține toate elementele minerale în proporții cantitative specifice speciei și soiului considerat, substanțele proteice, substanțe grase, glucidele, enzimele, vitaminele, fitohormonii și, după caz, antibioticele respective. Este sediul proceselor metabolice.

Citoplasma dintr-o celulă stă în legătură cu cea din celulele vecine prin firișoarele plasmatică (*plasmodesme*) ce trec prin porii membranelor celulare, adică formează un singur tot în întreaga plantă.

Componentele principale ale citoplasmei și funcțiile lor sunt următoarele:

a). *Plastidele* participă la realizarea procesului de fotosinteză, la etapa I a procesului de respirație, biosinteza proteinelor specifice, reducerea nitraților și a sulfatilor, biosinteza unor aminoacizi (cloroplaste), biosinteza acizilor grași cu 16 și 18 atomi de carbon, biosinteza pigmentilor carotenoizi, biosinteza unor lipide și a granulelor de amidon. În plastide se biosintetizează și unii compuși fenolici monomeri, care pot fi transportați ulterior în vacuole.

Sunt reprezentate prin cloroplaste, cromoplaste și leucoplaste. Cloroplastele au membrana externă de natură lipoproteică care învelește stroma, o structură lamelară cu lamelele paralele care pe anumite porțiuni prezintă formațiuni discoidale, granum, formând grane (discurile granei conțin clorofilă). Cromoplastele nu conțin clorofilă ci pigmenți de culoare roșie sau portocalie (caroten, licopen), de culoare galbenă (xantofila etc.) Leucoplastele sunt incolore și se găsesc atât în organele aeriene cât și în cele subterane; unele rămân ca atare, altele trec în cromoplaste, iar altele în amiloplaste (grăunciori de amidon), elaioplaste (acumulări de substanțe grase).

b). *Mitocondriile* reprezintă organitele în care se produce cea mai mare parte din energia biochimică, în ciclul acidului piruvic, dar are loc și ciclul respirator alternativ în care acidul piruvic este biodegradat fără producere de energie biochimică. În mitocondrii se desfășoară și etapa a treia a fotorespirației, biosinteza unor proteine mitocondriale.

c). *Reticulul endoplasmatic rugos* este situsul (centrul) de biosinteză a proteinelor de rezervă și a unor enzime, iar reticulul endoplasmatic neted este situsul de biosinteză a lipidelor de rezervă. În reticulul endoplasmatic se biosintetizează și unele substanțe volatile hidrosolubile sau liposolubile care contribuie la realizarea aromei.

d). *Ribozomii* sunt organite sferice, alcătuite din ARNr, pe care se fixează ARNm și aici se realizează sinteza proteinelor.

e). *Peroxizomii* sunt organite celulare în care are loc etapa a doua a procesului de fotorespirație și biodegradare a apei oxigenate.

f). *Lizozomii* sunt organite ce conțin enzime hidrolitice implicate în procesele de autoliză. Activitatea acestor organite se intensifică în perioada de senescență.

g). *Sferozomii* sunt formațiuni veziculare, acoperite cu un strat simplu de fosfolipide și conțin lipide de rezervă.

Paraplasma este a doua parte componentă a celulei vegetale alcătuită din mai multe organite lipsite de viață și anume: vacuole cu suc celular (incluziuni ergastice lichide), incluziuni ergastice solide și membrana celulară de care s-a vorbit mai sus.

Sucul celular conține glucoză, fructoză, zaharoză, inulină, glucozizi, substanțe tanoide, pigmenți, acizi organici, pectine, alcaloizi, elaioplaste (formațiuni sferice care conțin grăsimi), uleiuri eterice, nitrați, cloruri, bromuri, ioduri, fosfați, sulfați etc.

Incluziunile ergastice solide sunt amidonul, aleurona, cristalele de oxalat etc.

1.3. Substanțele chimice care compun fructele

Speciile de fructe din care se pot obține sucuri și principalele lor caracteristici sunt următoarele [17, 36, 53, 106]:

- *Fructele sâmburoase* (tabelul 1.1.).

Tabel 1.1.

Principalele componente ale fructelor sâmburoase (valori medii)

Specia	Componente									
	g/100 g						mg/100 g			
	Apă	Glucide	Fibre celulozice	Subst. proteice	Acidit. totală	Subst. minerale	K	Ca	Mg	P
Cireșe	82	15,0	0,4	0,9	0,6	0,5	220	17	11	20
Vișine	83	13,0	0,3	0,9	1,7	0,5	120	8	8	7
Caise	84	12,0	0,7	0,9	1,4	0,7	275	16	9	21
Piersici	86	10,5	0,7	0,8	0,7	0,4	205	8	9	23
Prune	82	14,5	0,6	0,6	1,4	0,5	220	14	10	18

- *Fructe semănțoase* (tabelul 1.2.).

Tabel 1.2.

Principalele componente ale fructelor semănțoase (valori medii)

Specia	Componente									
	g/100 g						mg/100 g			
	Apă	Glucide	Fibre celulozice	Subst. proteice	Acidit. totală	Subst. minerale	K	Ca	Mg	P
Mere	84	13,0	1,0	0,3	0,65	0,3	144	7	6	12
Pere	84	13,2	1,5	0,5	0,35	0,4	130	10	8	15
Gutui	81	15,5	1,8	0,4	-	0,4	200	10	8	21

- *Fructe bace* (tabelul 1.3.).

Tabel 1.3.

Principalele componente ale fructelor bace
(valori medii)

Specia	Componente									
	g/100 g						mg/100 g			
	Apă	Gluci- de	Fibre celulozice	Subst. proteice	Acidit. totală	Subst. minerale	K	Ca	Mg	P
Agrișe	86	8,7	2,5	0,8	1,4	0,4	203	29	15	30
Afine	82	13,6	2,0	0,6	1,1	0,3	65	10	2	9
Coacăze roșii	83	9,3	3,7	1,1	2,3	0,6	230	29	13	27
Coacăze negre	78	12,5	4,0	1,2	3,2	0,8	310	46	17	40
Struguri	80	16,5	0,7	0,7	1,1	0,5	192	18	9	20

- *Fructe poliachene* (tabelul 1.4.).

Tabel 1.4.

Principalele componente ale fructelor poliachene
(valori medii)

Specia	Componente									
	g/100 g						mg/100 g			
	Apă	Gluci- de	Fibre celulozice	Subst. proteice	Acidit. totală	Subst. minerale	K	Ca	Mg	P
Căpșuni	88	7,5	1,3	0,8	1,1	0,5	147	26	15	29
Mure	84	8,6	4,0	1,2	1,0	0,5	189	29	-	30
Zmeură	83	8,1	5,3	1,3	1,2	0,5	170	40	30	44

Alte fructe care se folosesc pentru obținerea sucurilor sunt: cireșele sălbatice, dudetele albe și negre, măceșele, merele și perele pădurețe, cătina etc.

Din datele prezentate în cele patru tabele reies următoarele:

- conțin cantități mai mari de apă: căpșunile, agrișele și piersicile;
- au un conținut mare de glucide: strugurii, gutuile, cireșele, prunele și merele;
- au un conținut mare în acizi: coacăzele negre și roșii, vișinele;
- sunt bogate în potasiu: coacăzele negre și roșii, caisele, cireșele, prunele și piersicile;
- sunt bogate în fosfor, în general, fructele bace și poliachene;
- au un conținut redus de substanțe proteice toate fructele;
- conțin multe fibre celulozice fructele bace și poliachene.

Variația mare a compoziției fructelor este determinată de varietatea genetică, de sol, fertilizare, irigare, alte condiții de cultură și de starea de maturitate în momentul recoltării.

Raportul dintre pulpă, pieliță și sâmburi la fructe variază astfel: pulpa reprezintă la mere 90 – 92%, la pere 84 – 92%, la prune 80 – 95%, la cireșe 85 – 94%, la piersici 80 – 95%, la agrișe 96 – 98%, la coacăze 90 – 95%, iar la căpșune 97 – 98% [57, 61, 79, 82].

Apa [17, 50, 53, 97]. În afară de faptul că este un factor primordial pentru creșterea și dezvoltarea plantelor în general și a fructelor și legumelor în special, apa determină starea de frăgezime și prospețime pe durata comercializării, atât imediat sau în perioada recoltării, cât și după, prin intermediul păstrării.

Produsele bogate în apă au căldura specifică mare, activitate metabolică intensă, iar pentru menținerea stării lor de frăgezime și prospețime este nevoie să se recurgă la condiții termohidrice adecvate.

În fructe și legume apa se găsește în stare liberă și legată.

Apa liberă se află în celule (vacuole) și conține în stare de soluție diferite substanțe ca hidrați de carbon, săruri, acizi etc. sau toate componentele chimice solubile la nivelul concentrației respective a soluției considerate. Apa liberă este reținută mecanic sau prin capilaritate și poate fi cedată ușor la presare, centrifugare, evaporare etc.

Apa legată reprezintă cantitatea necesară hidratării ionilor, moleculelor sau particulelor coloidale (macromolecule sau agregate multimoleculare) care au însușiri hidrofile. Apa legată nu este activă, îngheață la temperaturi mult mai scăzute decât apa liberă și nu se poate elibera decât prin ținerea produselor tăiate bucăți, un anumit timp (8 – 12 ore) la temperatura de 100 - 105°C.

După natura forțelor care concură la legarea apei există apa legată fizico-chimic care cuprinde apa coloidală de umflare și o parte din apa coloidală de adsorbție. Apa coloidală de umflare este legată osmotic de particulele coloidale, iar apa de adsorbție sau apa de hidratare este reținută de forțele moleculare pe suprafața particulelor coloidale. Această formă cuprinde cantitatea de apă care cauzează umflarea și deci mărirea volumului corpului respectiv. Apa de adsorbție se îndepărtează numai în faza finală a procesului de criodeshidratare.

Apa de cristalizare intră tot în categoria apei legate și reprezintă cantitatea necesară ca la solidificare substanța considerată să cristalizeze în sistemul respectiv. Ea nu poate fi îndepărtată decât la temperaturi ridicate care duc la distrugerea structurii cristaline a produsului respectiv.

Apa totală reprezintă suma apei libere și legate, care poate fi îndepărtată fără a se prejudicia valoarea alimentară a fructelor și legumelor respective. Conținutul fructelor și legumelor în apă totală variază în limite foarte largi, nu numai cu natura produsului, ci și cu gradul de maturitate considerat.

Fructele la maturitatea de consum conțin în proporție de 80 – 90% apă, iar diferența o formează substanța uscată solubilă și insolubilă.

Substanța uscată [26, 36, 50, 53, 87, 94, 108, 147] a fructelor reprezintă un complex dinamic de componente chimice variabil din punct de vedere cantitativ în timp și pe faze de creștere, maturare și păstrare nu numai prin raportul cantitativ dintre componentele respective, ci și prin natura (calitatea) lor.

Trebuie luat în considerare că după recoltare, fructele păstrează și manifestă atributele vieții și că, prin urmare, deși la nivele de intensitate diferită cu cea din timpul creșterii și maturării pe planta mamă, totuși respiro-transpirația și biosinteza inerente condițiilor de mediu date, continuă. Această stare de activitate biochimică are două praguri importante: *acceptabilitatea* pentru comercializare în vederea consumului ca atare sau după o anumită prelucrare industrială și *prăbușirea fiziologo-biochimică*. Ultimul prag se remarcă prin dispariția posibilității de folosire și prin intrarea elementelor constitutive în circuitul natural și general al materiei. Acceptabilitatea este, prin urmare, materializarea senzorică a raportului dintre cantitatea și calitatea componentelor substanței proaspete sau uscate în momentul considerat hotărâtor din punct de vedere comercial – alimentar.

Ținând seama de faptul că acceptabilitatea are ca parametrii principali gustul și mirosul (aroma), natura și intensitatea pigmentației și fermitatea structo - texturală, este absolut necesar să se cunoască, în limita posibilității, nu numai natura și cantitatea componentelor substanței proaspete a fructelor ci și distribuția lor în arhitectura anatomică a acestora.

Este, de asemenea, necesar să se renunțe la folosirea expresiei compoziția chimică și să se adopte altele corespunzătoare realității faptice, și anume “principalele componente chimice ale substanței uscate”, care trebuie enumerate. Aceasta pentru că în materie de fructe și legume, ca de altfel pentru orice produs alimentar, niciodată nu se identifică și nu se determină toți compușii prezenți în momentul luării în analiză și chiar dacă s-ar determina cifrele respective rămân specifice momentului considerat, întrucât activitatea metabolică este continuă.

Substanța uscată solubilă este formată în principal din *glucide, acizi organici, substanțe colorante, tanante, pectice și minerale*.

Substanța uscată insolubilă cuprinde în principal *celuloză, hemiceluloză, protopectină și amidon*. În afara polizaharidelor menționate, care reprezintă cea mai mare parte în fructe, se mai întâlnesc: arabinan, galactan, galacturan etc.

Atunci când fructele nu au ajuns la maturitate deplină, ele conțin o cantitate mare de amidon. În timpul maturării fructelor cantitatea de amidon se reduce trecând în zaharuri cum sunt *zaharoza, glucoza și fructoza*. Din tabelul 1.5. se poate constata proporția acestora (valori medii), la unele specii de fructe, materie primă pentru sucuri.

Tabel 1.5.

Conținutul fructelor în principalele zaharuri, g/100 g
(valori medii),

Specia de fructe	Zaharuri, [g/100 g] din partea edibilă		
	Zaharoză	Glucoză	Fructoză
Mere	3,6	1,7	6,1
Pere	1,0	2,4	7,0
Cireșe	-	4,7	7,2
Caise	4,4	1,9	0,4
Piersici	6,6	1,5	1,0
Prune	4,3	4,0	1,3
Căpșune	1,3	2,6	2,3
Afine	0,1	2,7	0,7
Coacăze negre	0,6	2,6	3,8
Zmeură	1,0	2,3	2,4

Fructele conțin 2 - 12% zahăr total, strugurii putând ajunge până la 22%. Glucoza și fructoza predomină în struguri, vișine, cireșe, prune, iar zaharoza, în piersici și caise (tabelul 1.6.). Alte zaharuri se găsesc în fructe doar în urme, cum ar fi: *arabinoza* în mere, gutui, struguri sau *xiloza* în căpșuni, piersici, cireșe, caise, pere, mere și prune.

Tabel 1.6.

Conținutul în zahăr total (g/100 g parte edibilă) din principalele fructe

Fructe	zahăr total, [%]		Fructe	zahăr total, [%]	
	Media	Limite		Media	Limite
Afine	9,2	6,2 – 11,9	Lămâi	2,2	0,9 – 3,6
Agrișe	9,4	8,5 – 10,0	Mere	11,6	6,0 – 16,7
Ananas	12,5	8 – 18	Mure	5,1	3,9 – 7,3
Banane	18,0	11,4 – 27,0	Pere	11,8	6,5 – 14,9
Caise	10,1	9,6 – 13,8	Piersici	10,5	6,3 – 12,4
Căpșuni	5,0	6,4 – 15,3	Portocale	8,3	5,5 – 10,0
Cireșe	13,5	10 – 17	Prune	12,3	7,2 – 14,9
Coacăze negre	7,6	6,9 – 7,9	Struguri	18,3	5,2 – 21,4
Coacăze roșii	5,1	4,0 – 6,3	Vișine	10,2	6,0 – 14,0
Gutui	10,1	6,5 – 12,9	Zmeură	4,5	3,0 – 9,3

Unele zaharuri, ca: glucoza, maltoza sau fructoza, cu aminoacizii ușor solubili, ca glicina sau asparagina, formează în timp produși de culoare brună, cunoscuți sub denumirea de *substanțe melanoide* și a căror prezență degradează calitatea produselor alimentare (reacția Maillard).

Degradarea se mai produce prin caramelizarea zaharozei la temperaturi mai mari de 160°C, prin transformarea succesivă în glucozan și levulozan, apoi în izozaharan, caramelan, caramelen și, în stadiul final de degradare, în caramelin.

Acizii organici din fructe sunt unul din componenții importanți ai acestora. Principalii acizi organici care se află în fructe sunt: *acidul citric* în proporție mai mare în fructele bace și în pere, *acidul malic* în mere, caise, piersici, pere, prune și cireșe, iar *acidul tartric* în struguri.

Substanțele pectice sunt un constituent al fructelor cu funcții în elementele de structură și în membrane. Aceste substanțe se află inițial în fructe sub formă de *protopectină*, o substanță insolubilă în apă, iar în timpul maturării fructelor aceasta trece în substanțe mai simple, solubile în apă, numite *pectine*. O dată cu transformarea protopectinei în pectină are loc scăderea rezistenței structotexturale a fructelor.

Conținutul mediu în pectină la principalele specii de fructe este:

- gutui: 0,9%;
- piersici și mere: 0,7%;
- prune, caise, coacăze, mure și zmeură: 0,6%;
- pere: 0,4%;
- cireșe, vișine și căpșune: 0,2%.

Substanțele pectice din sucuri sunt substanțe coloidale care imprimă sucurilor aspectul vâscos și se comportă ca un coloid protector, care menține particulele solide (bucăți de pulpă etc.) în suspensie, fapt ce împiedică limpezirea sucurilor. Prin tratarea sucurilor cu preparate enzimatiche substanțele pectice sunt degradate și astfel sucurile își pierd vâscozitatea specifică, devin mai fluide și limpezirea lor, prin diferite procedee, devine posibilă.

Vitaminele sunt compuși organici complecși care participă la procesele anabolice și catabolice din fructe, formând numeroase sisteme oxidoreducătoare prin care se reglează potențialul redox celular; au rol de activatori enzimatici și participă la procesele de transport de electroni. De asemenea, dețin rol de biocatalizatori și constituie direct sau indirect coenzime ale multor sisteme enzimatiche importante.

Vitaminele sunt indispensabile întreținerii și dezvoltării organismului uman care nu le poate sintetiza în totalitate și ca atare este obligat să le preia din lumea vegetală. Lipsa sau insuficiența acestora în organismul uman determină modificări metabolice care se evidențiază prin avitaminoze.

În funcție de solubilitatea lor, vitaminele se împart în: hidrosolubile și liposolubile. Cele hidrosolubile se găsesc în sucii fructelor și al legumelor: complexul vitaminelor B (B₁, B₂, B₆, acidul pantotenic, B₁₂), vitamina C, vitamina PP. Vitaminele liposolubile sunt: A, D, E și K. În tabelul 1.7. sunt prezentate principalele vitamine din mai multe specii de fructe.

Tabel 1.7.

Conținutul în principalele vitamine al unor fructe
(valori medii)

Specia de fructe	mg/100 g	µg/100 g		
	Vitamina C	Vitamina B ₁	Vitamina B ₂	Vitamina PP
Mere	12	35	32	300
Pere	4,6	33	38	220
Gutui	13	30	30	200
Cireşe	15	39	42	270
Vişine	12	50	60	400
Caise	9,4	40	53	770
Piersici	9,5	27	51	850
Prune	5,4	72	43	440
Agrişe	35	16	18	250
Coacăze roşii	36	40	30	230
Coacăze negre	177	51	44	280
Struguri	4,2	46	25	230
Afine	22	20	20	400
Căpşuni	64	31	54	510
Mure	17	30	40	400
Zmeură	25	23	50	600
Măceşe	500	-	-	-
Cătină	450	34	210	260

Fructele sunt sursă majoră de vitamina C în alimentația omului. Cantitatea acesteia este influențată de specia și soiul de fructe precum și de condițiile pedo-climatice în care sunt cultivate. Un rol important al acestei vitamine este în prevenirea unor oxidări ale sucurilor [78, 111].

Cantitățile de vitamine menționate se pot afla în sucul proaspăt și sunt mai reduse după pasteurizare. Este cunoscută distrugerea lor prin fierbere prelungită, expunere la lumină și la acțiunea oxigenului din aer.

Substanțele volatile conferă fructelor aroma și mirosul caracteristice, contribuind alături de celelalte însușiri la realizarea calității comerciale a acestora.

Folosirea metodelor moderne de investigație, ca, de exemplu, cromatografia de gaze, spectrometria de masă și în infraroșu, precum și spectrometria de rezonanță magnetică nucleară, a permis identificarea diferiților compuși care alcătuiesc substanțele volatile. Astfel, s-a constatat că numărul compușilor care dau aroma unui fruct este foarte mare; în compoziția substanțelor volatile s-au identificat circa 156 de compuși în mere, 203 în lămâi, 170 în portocale, 143 în căpșune, 49 în banane, 38 în tomate etc.

Substanțele volatile sunt de natură eterică, alcoolică, carbonică etc. Se află în sucul și pulpa fructelor, dar în măsură mai mare în pielea fructelor.

Calitatea fructelor este foarte mult influențată de natura și intensitatea aromelor. Acestea sunt componente volatile și se găsesc în cantități foarte mici, cel mai adesea sub 1 ppm, principalele componente identificate la unele specii de fructe fiind următoarele: la mere alcoolii în proporție de 92%, aldehide 6% și esteri 2%; la piersici – linalol, acetat de izoamil, butirat de etil, terpineol și altele; la struguri – acetati de etil, metil și altele; la cireşe – benzaldehidă rezultată prin hidroliza amigdalinei; la caise – alcool benzilic, acid capronic și altele; la căpșuni – esterul hexilic al acidului acetic; la zmeură – 1-[p-hidroxifenil]-butan-3-ona etc.

Compușii fenolici, deși sunt produse secundare și aparent fără rol principal în metabolism, totuși ei influențează direct culoarea; lor li se atribuie un rol în rezistența la boli,

participă în procesul de respirație, sunt antioxidanți [151], cauzează, când sunt în exces, un gust amar și o astringență caracteristică, participă la senzația „de acru”, la dezintoxicarea organismului și au efecte farmacologice recunoscute.

Compușii fenolici sunt răspândiți în toate părțile plantelor. Conținutul total în substanțe fenolice variază cu specia, soiul, anul recoltei etc (tabelul 1.8.). CRAFT (1961) [132] este de părere că cea mai mare parte din substanțele fenolice totale este reprezentată fie de *acidul cinamic și derivații săi* (principalul derivat este acidul clorogenic prezent în cantități mari în mere), fie de *flavanii monopolimerici*, întrucât aceste două categorii de substanțe sunt mult mai uniform distribuite în țesuturile fructelor decât glucozidele antocianinelor și flavonolilor (descriși în cadrul pigmenților).

Tabel 1.8.

Conținutul total de compuși fenolici din unele fructe, g/100 g

Fructe	g/100 g fruct proaspăt	Fructe	g/100 g substanță uscată
Mere	0,22	Prune: - pulpă	2,1
		- pielită	5,7
Pere	0,4	Vișine	0,2
Piersici	0,084	Banane	0,53

Flavanii se găsesc, sub formă de (+) catechină și (-) epicatechină, în caise, cireșe, căpșuni, mere, pere, mure, prune, struguri, vișine și zmeură; piersicile și merișoarele conțin numai (+) catechină, iar gutuile numai epicatechină.

Monomerii flavanici nu se găsesc în fructe sub formă de glucozide și nici esterificați sau metilați. Pe de altă parte, flavanii sunt mai concentrați în pielita fructelor decât în pulpa lor.

Antocianidinele și antocianinele participă mult la colorarea fructelor; se găsesc sub formă de β -glucozide cu zaharurile și pentru că sunt colorate sunt și ușor de evidențiat. Antocianinele sunt localizate în straturile epidermice la mere, prune, pere, cireșe, vișine.

Substanțele colorante (pigmenții) sunt foarte răspândite în fructe. Din această categorie fac parte:

► *Antocianii* de culoare roșie și albastră. Variația culorii se datorează diferitelor valori ale pH-ului mediului: sunt roșii în mediu acid și devin albaştri în mediu alcalin. Varietatea mare de culori se mai datorează diferitelor săruri ale acestor substanțe și datorită amestecului cu flavone sau flavonoli de culoare galbenă.

Pigmenții antocianici pot fi degradați prin încălzirea sucurilor la temperaturi ridicate, prin expunerea îndelungată la lumină în contact cu metalele și prin oxidare enzimatică. De asemenea, prezintă proprietăți vitaminice P.

► *Flavonoidele* reprezintă o clasă de substanțe fenolice care conferă culoarea caracteristică la numeroase specii de flori și fructe. În mod frecvent, acești pigmenți se găsesc în plante sub formă glicozidică, în care una sau mai multe grupări hidroxilice ale fenolilor sunt combinate cu glucide reducătoare.

Flavonoidele participă la procese de oxidoreducere și sunt cele mai importante substanțe antioxidante [27, 35]. Acești pigmenți sunt derivați ai flavonei (2-fenilcromona), izoflavonei (3-fenilcromona) sau ai flavonolilor (3-hidroxi flavona) [63].

Cele mai răspândite substanțe flavonoide sunt antocianidinele, flavononele și catechinele.

Flavonele sunt pigmenți de culoare galbenă; se găsesc în mere, pere, coacăze și se află, în general, alături de antociani.

► *Carotenoidale* sunt pigmenți ce pot avea culoarea galbenă, portocalie sau roșie. Colorația se datorează numărului mare de duble legături conjugate din molecule. Au rol de provitamina A; din β -caroten se sintetizează 1 moleculă, iar din α - și γ -caroten cu

probabilitate câte o moleculă de vitamina A. În tabelul 1.9. se prezintă conținutul în β -caroten la unele specii de fructe.

- ▶ *Xantofilele* sunt coloranți galbeni și sunt compuși oxigenați din clasa carotenoidelor.
- ▶ *Clorofila* este pigmentul verde și se află sub două forme (a și b) din care predomină forma a.

Taninurile sunt substanțe care conferă gustul astringent al fructelor. Sunt oxidate de oxigenul din aer în prezența metalelor grele sau de enzime oxidante rezultând polimeri denumiți flobafene, de culoare brună, insolubili în apă, care se depun.

Substanțele tanante precipită în prezența substanțelor proteice, proprietate care se află la baza limpezirii prin cleire a sucurilor (tratate cu gelatină).

Tabel 1.9.

Conținutul în β -caroten al fructelor, mg/100 g
(valori medii)

Specia de fructe	β -caroten, [mg/100 g]	Specia de fructe	β -caroten, [mg/100 g]
Caise	1700	Cireșe	84
Cătină	1500	Căpșuni	49
Piersici	440	Mere	47
Mure	270	Coacăze roșii	38
Prune	210	Pere	33
Agrișe	210	Gutui	33
Coacăze negre	140	Struguri	27

1.4. Calitatea fructelor. Indicatori pentru aprecierea calității [55, 62, 103, 130]

Pentru aprecierea calității fructelor, pe lângă starea fitosanitară, se folosesc ca indicatori diferite însușiri exterioare, cum sunt: *forma, mărimea, culoarea, gradul de curățenie, prospețimea, umiditatea* etc, sau unele însușiri interioare: *suculența, culoarea pulpei, mirosul, gustul* etc.

În afara mărimii exprimate prin calibre sau greutate, valoarea celorlalte însușiri (proprietăți) se stabilește pe cale organoleptică, fapt pentru care aprecierea poate fi subiectivă.

Într-un sistem de apreciere a calității produselor horticoale se pot identifica două categorii de indicatori: generali și speciali.

Indicatorii generali de calitate se referă la un număr mic de proprietăți fizice sau chimice și permit clasificarea calitativă, în mod operativ, a unui număr mare de specii. În această grupă de indicatori sunt cuprinși atât cei prevăzuți în standarde drept condiții de calitate minime: *mărimea* (calibrul), *forma* (indicele de formă), *fermitatea* (penetrometric) și *culoarea* (cod de culori), cât și unii indicatori chimici, neprevăzuți în standarde, ca: *indicele refractometric, conținutul în acid ascorbic, aciditatea titrabilă*.

În mod deosebit, pentru unele specii se mai utilizează următorii indicatori: *conținut de suc* (citrice și alte fructe pentru industrializare), *conținut în proteine și lipide* (nuci, alune, migdale) (tabelul 1.10.).

Tabel 1.10.

Indicatori generali pentru aprecierea calității fructelor

Specia	Exprimată prin *	Mărimea			Fermitatea structo – texturală, [kgf]	Conținutul în suc, [%]	Indicele refractometric (IR), [%]	Aciditatea titrabilă, [%]	Acid ascorbic, [mg/100g]
		UM	Grupa de calitate						
			Extra	I					
Afine			-	-	-	11	-	14	
Căpșuni	D	mm	30	25	20	8	-	60	
Caise	D	mm	40	40	-	12	1,2	10	
Cireșe	D	mm	21	18	15	14	0,6	-	
Coacăze			-	-	-	9	-	180	
Mere	D	mm	65	60	55	14	0,6	15	
Mure			-	-	-	8	0,9	-	
Piersici	D	mm	47	47	47	14	0,9	15	
Prune mari	D	mm	40	35	-	15	1,2	-	
Struguri mari	G	g	200	150	-	17	0,65**	-	
Vișine	D	mm	20	18	15	14	1,4	12	
Zmeură	D	mm	15	12	-	9	1,4	30	

* D – diametru; G – greutatea.

** Exprimată în acid tartric.

Un alt indicator general de calitate îl constituie *conținutul în reziduuri de pesticide* din fructe, provenite din substanțele chimice utilizate în combaterea bolilor și dăunătorilor din culturile horticoale sau în spațiile de depozitare.

În aprecierea calității fructelor trebuie să se țină cont și de conținutul în alte substanțe nocive, considerate ca poluanți (conținut în metale grele și în nitrați – nitriți) (tabelul 1.11., 1.12.).

Tabel 1.11.

Limite maxime admisibile de arsen și de metale grele în fructe proaspete și prelucrate (extras din norme OMS 975/1998), mg/kg produs

Alimentele	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Sn	Hg
Fructe proaspete sau congelate	0,5	0,05	0,5	5,0	5,0		0,05
Fructe deshidratate	0,5	0,5	5,0	50	50		0,5
Produse pentru copii din fructe (pulberi)	0,3	0,1	0,5	50	15		0,05
Compoturi, nectare, suc pasteurizat de fructe	0,5	0,05	0,5		5,0	150	0,05
Marmeladă, gemuri, dulcețuri, sirop	0,5	0,05	1,0	5	10,0		0,05
Suc concentrat de fructe, pastă și concentrat de fructe	3,0	0,3	3,0	30	30,0		0,3
Must de struguri	0,1	0,01	0,5	10	10		

Tabel 1.12.

Limitele maxime de nitrați admise în unele fructe (extras din norme OMS 975/1998), mg/kg produs

Produsul (cultivat în câmp)	Conținutul maxim admis de nitrați, [mg/kg produs]
Mere	60
Pere	60
Pepene roșu	100
Struguri	60

Indicatorii speciali de calitate sunt utilizați pentru testări cantitative, comparative în cercetare. Ca număr, aceștia diferă în funcție de specie și scopul urmărit. Astfel:

► în cazul studiilor asupra valorii alimentare se determină conținutul în substanțe energetice (proteine, lipide, glucide), vitamine, substanțe minerale, celuloză etc.;

► pentru aprecierea schimbărilor de culoare se urmărește modificarea conținutului în pigmenți clorofilieni, xantofilă, caroteni, antociani, flavone etc.;

► modificările de fermitate se stabilesc prin analiza conținutului de protopectină și pectină solubilă, celuloză, hemiceluloză, mărimea spațiilor intercelulare, rezistența țesuturilor la penetrare etc.;

► la aprecierea aromei în funcție de specie se determină gaz – cromatografic conținutul de hidrocarburi, alcooli, fenoli, aldehide, cetone, acizi, esteri etc.

1.5. Obiective urmărite

În cadrul acestui capitol se urmărește **stabilirea unor corelații între modificările fiziologice și biochimice în perioada creșterii și maturării fructelor și calitatea acestor produse horticole în perioada valorificării.**

În procesul de creștere și maturare, schimbările pe care le suferă fructele sunt datorate modificărilor biochimice și fiziologice care se petrec și care conduc la realizarea formei și mărimii specifice pentru fiecare specie și soi. Pe parcursul creșterii și maturării fructelor au loc reacții de sinteză a diferitelor componente chimice, precum și reacții de descompunere; transformările biochimice care caracterizează această perioadă sunt foarte complexe și conduc, într-o primă fază, la formarea glucidelor în procesul de fotosinteză. Ulterior, acestea sunt utilizate în sinteza altor substanțe organice ca, de exemplu, a lipidelor și a aminoacizilor. Concomitent cu sinteza diferitelor substanțe are loc procesul de oxidare a acestora și de eliberare a energiei care a fost înmagazinată [62, 74, 83, 85].

În faza de creștere și maturare predomină procesele de sinteză comparativ cu cele de degradare; ulterior, după recoltare sau maturare, procesele de sinteză se reduc mult în intensitate și predomină cele de biodegradare [87, 93, 104].

În faza de maturare se produc modificări care afectează culoarea, fermitatea, gustul, aroma etc., ceea ce determină fructele să devină frumos colorate, aromate, cu fermitatea structo – texturală mai redusă etc. Modificările principalilor compuși chimici din fructe din timpul maturării, modificări ce influențează calitatea acestor produse în perioada valorificării, pot fi sintetizate după cum urmează:

Glucidele rezultate în procesul de fotosinteză se acumulează în timpul maturării fructelor; monoglucidele formate se polimerizează dând naștere la poliglucide de structură (celuloza) sau de rezervă (amidonul). În perioada de realizare a maturității, în produsele care conțin amidon (mere, pere etc.) are loc hidroliza acestuia ceea ce determină creșterea conținutului în glucide reducătoare, fapt pus și pe seama descompunerii pectinelor sau a hemicelulozelor. În perioada de valorificare a produselor horticole se constată o scădere a conținutului de glucide, ca urmare a utilizării acestora în procesul de respirație sau a transformării în alți compuși.

Conținutul de glucide constituie un indice de calitate în cazul celor mai multe specii de fructe.

Substanțele pectice se găsesc în produsele nematurate sub formă de protopectină, care reprezintă liantul dintre celule și care conferă fermitate mărită a țesuturilor nematurate. În faza de maturare, sub acțiunea protopectinazei, protopectina este transformată în pectină solubilă, ca urmare scade fermitatea țesuturilor.

Valoarea fermității structo – texturale poate constitui un indicator de calitate pentru determinarea maturității de recoltare sau pentru consum, în cazul unor specii de fructe (pere, mere, piersici).

Acizii organici se acumulează în fructele maturate și conținutul lor se reduce cantitativ în cursul maturării. În perioada de păstrare la temperaturi coborâte, acizii organici din fructe se oxidează mai rapid decât glucidele, modificându-se astfel raportul glucide/acizi organici și, ca urmare, însușirile gustative ale produselor.

Valoarea acidității titrabilă și a raportului glucide/acizi organici este considerată ca indicator de calitate pentru unele specii de fructe.

Proteinele și lipidele prezintă modificări mici în timpul maturării.

Acidul ascorbic, vitamina predominantă fructe, se acumulează și ajunge la un conținut maxim, la unele specii, înainte de maturitatea de consum, apoi are loc diminuarea acestui conținut și pe parcursul perioadei de valorificare continuă să scadă. Scăderea conținutului de acid ascorbic se datorează oxidării lui sau transformării în alți compuși,

viteza de degradare a acestui component fiind determinată de intensitatea proceselor metabolice din fructe, de gradul acestora de perisabilitate și de condițiile de păstrare.

Compușii fenolici se acumulează în țesuturi la începutul perioadei de creștere și maturare a fructelor, determinând gustul astringent și brunificarea țesuturilor lezate. În timpul maturării, ca urmare a oxidării, polimerizării sau transformării în alți compuși organici, are loc scăderea conținutului de fenoli, ceea ce determină modificarea gustului astringent al produselor și, în același timp, scăderea rezistenței la acțiunea unor agenți externi.

Pigmenții antocianici, imprimă culoarea roșie la unele fructe, se sintetizează la sfârșitul perioadei de maturare; sinteza licopenului este influențată de temperatură (optim 15 - 20°C), iar pigmenții clorofilieni predomină în produsele nematurate.

Modificările conținutului în pigmenți influențează valoarea comercială a produselor, culoarea constituind un indice de calitate pentru unele specii de fructe.

Substanțele volatile se formează în perioada maturării fructelor și sunt reprezentate de produși intermediari ai metabolismului ca: alcoolii, esterii, aldehide, cetone etc, urmând o reducere a sintezei acestora în faza de supramaturare.

Păstrarea produselor la temperaturi coborâte și în atmosferă controlată frânează formarea substanțelor volatile și, ca urmare, realizarea aromei caracteristice.

Pe parcursul perioadei de creștere și maturare a fructelor, conținutul în **apă** și **substanțe minerale** crește ca urmare a absorbției acestora din sol. Odată cu recoltarea, se întrerupe aflusul de apă și săruri minerale din sol sau din planta propriu – zisă; din acest moment, pe tot parcursul procesului de valorificare în stare proaspătă a produselor horticoale, conținutul în apă se diminuează continuu, ca urmare a eliminării apei în procesul de transpirație.

În general, presiunea vaporilor de apă la nivelul celulelor produselor horticoale este mai mare decât cea a vaporilor difuzați în mediul extern și acest fapt determină un flux continuu de vapori din interiorul fructelor spre exterior. Acest flux de vapori este cu atât mai mare cu cât umiditatea relativă a mediului ambiant este mai redusă și temperatura mai ridicată. În cazul păstrării produselor horticoale, nerealizarea temperaturii și umidității relative, caracteristice pentru o specie sau un soi, determină intensificarea procesului de transpirație și, deci, *deprecierea calitativă a fructelor prin zbârcirea lor.*

Condițiile de mediu din perioada de valorificare constituie, deci, un factor de bază care influențează pierderea apei din fructe. De exemplu, în cazul merelor păstrate în condiții obișnuite de mediu (nedirijate), cantitatea de apă din țesuturi s-a observat a fi mai mare față de cea din probele păstrate în depozite cu ventilație mecanică.

Conținutul în elemente minerale al fructelor nu se modifică evident pe parcursul perioadei de valorificare, în cazul în care rezultatele sunt raportate la substanța uscată; prin raportarea la substanța proaspătă, conținutul în elemente minerale din fructe crește aparent. Aceasta se datorează, deci, pierderii apei din țesuturi și, prin urmare, a conținutului în substanță uscată solubilă din produsele horticoale.

Modificările care au loc în cursul perioadei de valorificare constau în utilizarea elementelor minerale pentru sinteza substanțelor organice complexe sau în eliberarea elementelor minerale în urma descompunerii compușilor organici.

Influența acestor modificări biochimice și fiziologice din perioada de maturare a produselor horticoale, asupra calității acestora în perioada de valorificare se poate rezuma prin următoarele concluzii:

- ▶ ca urmare a acumulării treptate a glucidelor, a oxidării acizilor organici și a substanțelor fenolice, se produc modificări ale gustului fructelor;
- ▶ formarea substanțelor volatile imprimă fructelor aroma lor caracteristică;
- ▶ descompunerea protopectinei determină reducerea fermității structo – texturale a produselor horticoale;

- ▶ descompunerea pigmentilor clorofilieni și sinteza celor carotenoidici și antocianici modifică culoarea fructelor;
- ▶ modificarea conținutului în apă a produselor horticole poate influența calitatea lor. Astfel, scăderea conținutului de apă în perioada de valorificare determină modificarea turgescenței și apariția zbârcirii la fructe;
- ▶ conținutul în elemente minerale influențează direct calitatea produselor horticole; apariția unor deprecieri poate avea la bază fie carența sau excesele în unele elemente, fie un raport nefavorabil între elementele minerale.

FABRICAREA SUCURILOR DE FRUCTE

2.1. Generalități

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

Principalele sortimente de sucuri de fructe sunt:

- sucurile limpezi (clare);
- sucurile opalescente
- cremogeneratele și nectarele.

Sucurile perfect limpezi sunt obținute în urma centrifugării, limpezirii și filtrării sucului brut extras prin presare.

Sucurile opalescente reprezintă stadiul inițial al sucurilor clare înaintea fazei de limpezire. Ele sunt deci sucuri brute centrifugate și au o stare coloidală stabilă, astfel că nu depun prin depozitare.

Cremogeneratele și nectarele (sucuri cu pulpă) rezultă printr-o mărunțire deosebit de fină a pulpei fructului și se prezintă sub forma unei creme omogenizate. Nectarele sunt fluide, întrucât provin prin diluarea cremogenatelor cu sirop de zahăr [59, 133, 146, 154, 155].

Calitatea sucurilor de fructe este determinată de corectitudinea procesului tehnologic, dar mai ales de calitatea materiei prime. Soiul fructului, cu precădere la mere și pere, joacă un rol hotărâtor, prin raportul acid/zahăr și conținutul în arome. Multe soiuri de mere și pere, folosite singure, produc un suc prea dulce sau astringent pregnant sau slab aromatisat [20, 60, 95, 135].

Momentul optim de recoltare al fructelor corespunde, în general, cu gradul maturării de consum. Recoltate mai înainte, fructele dau un randament scăzut la presare și un suc nearomat, astringent și dificil de limpezit [29, 30, 58].

2.2. Tehnologia sucurilor de fructe

Sucurile de fructe au căpătat în ultimii ani o largă utilizare, atât datorită industriei de băuturi răcoritoare, cât și datorită calităților senzoriale și proprietăților terapeutice pe care le posedă. În prezent, medicina modernă recomandă folosirea diferitelor sucuri de fructe în tratamentul și profilaxia bolilor cardiovasculare, în diferite îmbolnăviri ale stomacului, ale duodenului, ale intestinelor (gastrite, ulcer, enterocolite), în bolile de ficat și ale vezicii biliare, în diferite afecțiuni ale rinichilor și în obezitate. Ca urmare, ele sunt folosite atât ca produse dietetice, cât și ca alimente speciale pentru copii și bătrâni [70, 142, 150].

Fabricarea sucurilor de fructe s-a dezvoltat în două direcții: sucuri fără pulpă, din care cele mai reprezentative sunt *sucurile limpezi* și sucuri cu pulpă cunoscute de obicei sub denumirea de *nectare*. Atunci când sucurile se obțin dintr-un singur fruct, ele se numesc naturale, iar atunci când rezultă din amestecarea a două sau trei sucuri sau se adaugă zahăr se numesc sucuri cupajate. Sucurile la care se îndepărtează o parte din apă prin concentrare se numesc *sucuri concentrate*.

2.2.1. Tehnologia sucurilor de fructe limpezi [54, 59, 67, 133, 146]

Sucurile de fructe limpezi dețin în prezent ponderea cea mai mare, criteriul de transparență fiind esențial pentru aprecierea calității.

Tehnologia fabricării sucurilor de fructe cuprinde patru operații de bază:

- pregătirea și condiționarea fructelor;
- extragerea sucului;
- stabilizarea coloidală;
- conservarea.

a) Pregătirea fructelor pentru extracția sucului

Condiționarea fructelor cuprinde operațiile de spălare, sortare, eventual îndepărtarea părților necomestibile (codițe, sâmburi etc.) folosind metodele clasice pentru condiționarea fructelor.

Spălarea. Operația de spălare are drept scop eliminarea impurităților existente la suprafața produsului, inclusiv o parte însemnată din microflora epifită. Cercetările microbiologice au demonstrat că o bună spălare are o eficacitate asemănătoare cu tratarea termică la 100°C, timp de 2 - 5 minute. Ca urmare, de modul în care este condusă operația de spălare, depinde în bună măsură calitatea produsului finit.

În ultimul timp importanța spălării a căpătat dimensiuni noi, datorită necesității eliminării rezidului de pesticide.

Pentru a asigura o bună eficacitate a procesului de spălare se recomandă ca operația să decurgă în contracurent, astfel ca, în ultima fază a spălării, produsul să vină în contact cu apa cât mai curată, presiunea dușurilor la clătire să fie cât mai ridicată și să se asigure o spălare uniformă. Cea mai largă utilizare o au mașinile de spălat cu ventilator sau compresor, care se pretează la o gamă largă de produse și care asigură o bună eficacitate a spălării, datorită barbotării aerului în apă.

Pentru îmbunătățirea procesului de spălare s-au făcut experimentări în vederea introducerii substanțelor detergente de tip anionic în cazul fructelor, dar procedeele nu au depășit deocamdată stadiul de încercare.

Sortarea. În funcție de aspectul produsului, sortarea calitativă se face în mod obișnuit pe benzi de sortare. În ultimul timp, pentru sortarea după culoare, se folosesc instalații de sortare automate prevăzute cu celule fotoelectrice.

Îndepărtarea pielitelor și a cojilor. În cadrul acestei operații se folosesc o serie de procedee de curățare.

- **Curățarea mecanică.** Se realizează pe principiul strungului, cazul mașinii de curățat mere și pere.

- **Curățarea prin opărire sau aburire.** La temperatură ridicată, protopectina trece în pectină solubilă. Datorită coagulării albuminelor și a eliminării aerului din spațiile intercelulare, volumul fructului se reduce și ca urmare pielea se desface foarte ușor. Procesul de curățire este mult ușurat în cazul în care se face o răcire rapidă, evitându-se totodată înmuierea fructului. Se preferă curățarea cu abur, deoarece la tratarea cu apă caldă, la 95 - 100°C, au loc pierderi mari de substanțe solubile.

- **Curățarea cu radiații infraroșii.** Datorită proprietăților radiațiilor infraroșii de a trece prin stratul de celuloză, se poate realiza o rapidă desprindere a pielii ca urmare a evaporării apei din straturile de sub piele. Procedeele sunt aplicate experimental.

- **Curățarea prin flambaj.** Această metodă constă în carbonizarea pielii fructelor prin diferite procedee, resturile fiind eliminate prin frecare, periere și stropirea fructelor cu apă sub presiune. Arderea se poate realiza fie la flacăra directă, fie folosind un cuptor electric, la temperaturi de circa 1100°C.

- **Curățarea prin procedeul crioenzimatic.** Constă în cufundarea fructelor într-o soluție de saramură răcită la -12°C, timp de 30 - 40 s; se congelează numai pielea și un strat de celule aflat imediat sub ea. Microcristalele de gheață străpung pielea, favorizând desprinderea sa ulterioară. Prin imersia produsului în apă la 30 - 40°C, se realizează decongelarea stratului și activizarea enzimelor pectolitice eliberate în urma congelării, care hidrolizează substanțele pectice, favorizând desprinderea.

- **Curățarea chimică.** Principiul acestei metode constă în dezintegrarea pielii fructului sub acțiunea acizilor sau alcaliilor la temperatură ridicată. Prin folosirea unei soluții alcaline sau acide, la o temperatură corespunzătoare, se îndepărtează pielea fructului fie complet (de ex. la pere, gutui), fie numai stratul parenchimos al celulelor de sub piele (ex.: la piersici). Pielea slăbită sau desprinsă poate fi ușor îndepărtată prin răcire bruscă sau printr-o prelucrare mecanică corespunzătoare. Excesul de substanță chimică este îndepărtat de pe fructul lipsit de piele, în curent de apă sau prin neutralizare. Aplicații practice și-a găsit curățarea alcalină, folosind soluții de hidroxid de sodiu cu concentrații de 3 - 20%, concentrațiile ridicate de 18 - 20% permițând reducerea timpului de tratare, mărirea productivității instalațiilor și asigurarea obținerii unor produse de calitate superioară. Instalațiile de curățare alcalină sunt de două tipuri: rotative (în care tratarea se face prin imersie într-o baie de hidroxid de sodiu) și tunel (tratarea se face prin pulverizarea soluției alcaline). Pentru prevenirea proceselor de brunificare, după curățarea chimică se face o spălare intensivă, iar păstrarea fructelor înainte de prelucrare se face într-o baie de acid citric 1% sau CaCl₂ 0,2%.

În scopul realizării unui randament bun pentru extragerea sucului este necesar să se asigure o structură capilară, prin care lichidul să se scurgă. Ca urmare, în majoritatea cazurilor, înainte de presare, se procedează la zdrobirea sau răzuirea fructelor.

Gradul de mărunțire influențează asupra randamentului presării, permițând creșterea acestuia, în cazul în care operația se efectuează corect. Totuși o mărunțire prea fină determină un randament de presare redus, datorită posibilității înfundării canalelor la presare.

b) Extragerea sucului

Pentru obținerea sucului de fructe se folosesc mai multe metode: presarea, centrifugarea și difuzia.

Metoda cea mai uzitată de obținere a sucului din materialul vegetal este *presarea*. În prezent se folosesc mai multe tipuri de prese, atât discontinue, cât și continue, care trebuie să corespundă următoarelor condiții:

- presa trebuie să asigure obținerea unui suc ale cărui depuneri să fie ușor eliminabile prin decantare;
- presarea nu trebuie să afecteze calitățile senzoriale ale sucului, în special trebuie să evite procesele de oxidare;
- presa trebuie să asigure un randament optim de suc;
- randamentul optim trebuie obținut într-un timp minim, timpii morți fiind cât mai scurți posibili;
- întreținerea și repararea presei trebuie să se facă ușor.

Presa cu pachete este una din cele mai utilizate prese din industria sucurilor de fructe. La aceste agregate, fructele sunt măcinate direct deasupra presei, astfel că nu mai este necesar transportul prin conducte a pulpei măcinate, evitându-se sfărâmarea excesivă și procesele de oxidare [7].

În vederea realizării unui proces continuu, în ultimul timp s-a introdus metoda de extragere a sucului din masa de fructe zdrobită, prin *separare centrifugală*.

La extracția sucului prin centrifugare se elimină apa liberă și în special acea parte care nu este reținută în celule și țesuturi. Ca urmare, dezintegrarea materiilor prime este una din principalele condiții pentru obținerea unui randament bun în suc prin această metodă. Suplimentar, influențează obținerea unui bun randament în suc și turația centrifugii, durata centrifugării, sita prin care se efectuează filtrarea și gradul de umplere a centrifugei. Cele mai utilizate sunt centrifugele filtrante, cu ax vertical și tambur filtrant perforat, de formă conică. În interiorul tamburului perforat se rotește cu o turație mai mică, un al doilea tambur conic, la periferia căruia este montat un șurub elicoidal de frânare.

c) *Limpezirea sucurilor de fructe*

Presele moderne realizează sucuri opalescente în care predomină substanțele pectice și mucilaginoase. Substanțele pectice au în primul rând o acțiune de coloid de protecție, învelind suspensiile într-un film protector și suplimentar, ele provoacă o însemnată creștere a vâscozității sucurilor. Ca urmare, degradarea substanțelor pectice, reprezintă o măsură necesară pentru a se asigura limpezirea.

Pentru obținerea sucurilor de fructe limpezi se folosesc o gamă mare de metode de limpezire, dar pentru o eficiență mai mare se recurge la metode combinate.

Limpezirea enzimatică. Este un procedeu specific industriei sucurilor de fructe, fiind indispensabilă pentru tratarea sucurilor bogate în substanțe pectice și pentru obținerea sucurilor concentrate.

În prezent pentru fiecare suc, se recomandă folosirea unui anumit tip de preparat (de exemplu preparatele enzimactice pectolitice de tipul Pectinex și Ultrazym), cu efectuarea unei probe prealabile de limpezire.

În mod obișnuit, limpezirea enzimatică se realizează în două variante: *la rece* (10 - 12°C), timp de 12 - 14 ore și *la cald* (40 - 45°C), timp de 1 - 4 ore.

Limpezirea enzimatică asigură o transparență stabilă a sucurilor de fructe, în cazul în care procesul este bine condus. Degradarea insuficientă a substanțelor pectice, poate provoca tulburări ulterioare ale sucului, în special în prezența ionilor de calciu.

Se recomandă ca după tratarea enzimatică să se facă o încălzire rapidă a sucului la 80 - 88°C, timp de 20 - 60 s pentru inactivarea enzimelor.

Limpezirea prin cleire. Metoda de limpezire a sucurilor prin adăugare de gelatină și tanin este utilizată pe scară largă atât la limpezirea sucurilor bogate în pectină (sucul de mere) cât și a celor relativ sărace (sucul de struguri).

În ultimul timp, la limpezirea sucurilor de fructe se utilizează cu bune rezultate, combinarea metodei de limpezire enzimatică cu cleirea cu gelatină.

Limpezirea cu argilă. Argilele adsorbante, dintre care fac parte bentonita și subbentonitele, se pot folosi cu succes în industria sucurilor de fructe. Capacitatea de adsorbție a bentonitei poate fi mărită prin tratare cu acid clorhidric sau acid sulfuric urmată de spălare, sau prin calcinare. În funcție de sistemul coloidal ales, se poate realiza limpezirea prin simpla filtrare pe bentonită, cum este cazul la suc de struguri, sau este necesar să se asigure un timp de contact între bentonită și suc, cazul sucului de mere. Procentul de bentonită necesară pentru limpezirea sucului este cuprins între 0,5 - 2%.

Limpezirea sucului prin centrifugare. Cu toate că prin centrifugare se îndepărtează rapid suspensiile grosiere, prin acest tratament nu se realizează o reducere a vâscozității, deoarece nu se elimină substanțele coloidale. Centrifugele se utilizează cu bune rezultate în următoarele cazuri:

- înaintea pasteurizării sucului, în vederea depozitării lui de lungă durată, eliminând cea mai mare parte din resturile de țesuturi și alte impurități grosiere;
- înaintea filtrării sucului, ceea ce determină o creștere a productivității filtrului și o mărire a duratei de folosire a materialului filtrant;
- pentru separarea sucului rămas în sedimentul de la decantare, mărindu-se astfel randamentul în suc.

În industria sucurilor de fructe se folosesc centrifuge discontinue [7], de mare capacitate (3000 - 5000 l/oră) cu camera de separare formată din inele cilindrice. În prezent se preferă folosirea centrifugelor continue, cu descărcare automată.

d) Filtrarea sucurilor de fructe

După aplicarea metodelor de limpezire, sucurile de fructe nu sunt perfect limpezi, astfel că filtrarea este necesară pentru a asigura transparența și stabilitatea produsului. Ca material de filtrare se folosesc pânza, azbestul, celuloza și pământul de infuzorii. Dintre tipurile de filtre folosite, cele mai utilizate sunt filtrele - presă.

Pentru filtrarea unor cantități mari de suc de fructe, cu o cantitate mare de sediment, în ultimul timp s-au introdus filtrele rotative sub vid. Pentru a realiza un grad mai înaintat de limpezire se folosesc filtre cu plăci și filtre cu Kiselgur.

e) Stabilizarea transparenței sucurilor

Transparența sucurilor de fructe conservate nu rămâne întotdeauna stabilă în timpul păstrării. În special suc de struguri începe să devină opalescent, apare turbureala, după care se depune sedimentul.

La turburarea sucurilor contribuie variația temperaturii în timpul depozitării: reducerea temperaturii scade solubilitatea aerului care condiționează procesele de oxidare; înghețarea și dezghețarea sucului determină destabilizarea sistemului său coloidal, ceea ce poate să provoace de asemenea sedimentarea; temperaturile ridicate activează reacțiile chimice printre care și cele de oxidare.

Turbureala cu caracter coloidal este de multe ori legată de interacțiunea compușilor chimici ai sucului, în special a substanțelor tanante, a proteinelor și substanțelor pectice. Sub acțiunea pectinmetilesterazei din suc are loc demetoxilarea pectinei, iar grupările carboxilice libere reacționează cu cationii din suc, formând combinații insolubile care se depun. Din această cauză inactivarea pectinmetilesterazei este foarte importantă pentru obținerea unor sucuri stabile.

Pentru asigurarea transparenței sucurilor în timp, se recomandă următoarele măsuri:

- încălzirea sucului în procesul de fabricație (înaintea filtrării), până la o temperatură care depășește temperatura pasteurizării;
- evacuarea aerului din suc de trecut la dozare;
- închiderea sticlelor sau cutiilor cu suc la mașini de închis sub vid;
- adăugarea de substanțe coloidale de protecție, ca de exemplu clei vegetal 30 mg%, în special la suc de struguri;
- pasteurizarea la temperaturi ridicate, timp scurt;

- prevenirea păstrării sucurilor la temperaturi reduse sau ridicate.

f) Conservarea sucurilor de fructe

Procedeele pentru conservarea sucurilor sunt diferite, în funcție de metoda utilizată: la cald, la rece.

La cald conservarea sucurilor de fructe se realizează fie prin încălzirea sucului până la o temperatură care asigură inactivarea microorganismelor, urmată de turnarea fierbinte în recipiente condiționate, sau dozarea în recipiente urmată apoi de pasteurizarea și răcirea produsului.

În prezent, pentru a se evita repetarea tratamentului termic după îmbuteliere, se merge în direcția turnării la cald a sucurilor pasteurizate.

Sucul se pasteurizează la temperatură înaltă, la circa 85 - 90°C, cu menținere câteva secunde.

În timpul turnării la cald a sucurilor de fructe, se intensifică procesele de oxidare care afectează culoarea, gustul produsului și reduce conținutul de vitamină C. Polifenolii oxidați pot condensa, tulburând sucurile, procesul fiind dependent de contactul cu aerul. La mașinile moderne de dozat s-au adaptat rezervoare inelare, reducându-se suprafața de contact a lichidului cu aerul prin evacuarea separată a aerului de retur.

Prelungirea timpului de menținere la temperatură ridicată alterează culoarea, gustul și aroma sucurilor de fructe din care cauză se recomandă răcirea buteliilor umplute la cald printr-un tunel de răcire care permite reducerea temperaturii la 30°C, în aproximativ 20 minute.

La rece, conservarea sucului are loc după procedeul filtrării sterilizante. Prin filtrarea sterilizantă, sucul este stabilizat fără încălzire. Principiul acestei metode constă în reținerea microorganismelor de către o masă filtrantă (amestec de fire foarte fine de azbest și celuloză) sub formă de plăci introduse în filtrele - presă, care permit trecerea sucului, dar nu și a microorganismelor.

Filtrarea sterilizantă se execută obișnuit sub o presiune de 0,5 - 0,7 N/cm². Acest procedeu dă rezultate bune numai dacă se lucrează cu o materie primă de calitate superioară și în condiții absolut aseptice: sterilizarea filtrului cu accesoriile respective, a instalației de îmbuteliere, a tancurilor (în cazul în care nu are loc îmbutelierea), a sticlelor precum și menținerea unor condiții aseptice în tot timpul filtrării (încăperi, utilaje, etc.).

În mod normal sucul trebuie prefiltrat și în vederea comprimării acestor două faze, prefiltrarea și filtrarea, s-au realizat filtre cu două secțiuni în care au loc aceste faze.

2.2.2. Tehnologia sucurilor cu pulpă. Nectare. [54, 59, 67, 133, 146]

Sucurile cu pulpă au căpătat o largă răspândire în ultimul timp datorită faptului că păstrează integral valoarea alimentară a fructelor, gustul și aroma. Dintre sucurile cu pulpă, cele mai cunoscute sunt nectarele de fructe. Procesul de fabricare a sucurilor cu pulpă presupune următoarele faze:

- **Pregătirea materiei prime** se face în funcție de natura fructelor și cuprinde operațiile de spălare, sortare, eventual îndepărtarea părților necomestibile.
- **Preîncălzirea pulpei de fructe** are rolul de a realiza inactivarea enzimelor, în special a enzimelor oxidante și a enzimelor pectolitice și de a permite o înmuiere a țesutului în vederea asigurării unei extracții optime. Instalația de preîncălzire trebuie să asigure tratarea întregii game de fructe, inclusiv a celor cu structura țesutului tare.
- **Extracția sucului** se realizează prin mai multe metode: strecurare, presare și dezintegrare.

Strecurarea se execută în pasatrice obișnuite, cu dimensiunile orificiilor în funcție de gradul de dispersare dorit. Metoda prezintă dezavantajul că nu poate fi aplicată decât la

fructele cu structură moale, suculente, iar în produsul finit trece o cantitate mare de substanțe macromoleculare, în special pectine, hemiceluloze și celuloze, ceea ce determină un produs cu o consistență ridicată. Procedul dă însă bune rezultate la obținerea nectarelor de fructe, când se face o diluare cu sirop de zahăr, substanțele pectice trecute în suc având în acest caz un efect protector al suspensiilor.

Obținerea sucului cu pulpă se realizează într-o presă continuă cu melc, cu pas variabil și diametru variabil, numită impropriu extractor. În acest caz cantitatea de substanțe macromoleculare ce trece în suc este mult mai mică, vâscozitatea este redusă, ambele caracteristici putând fi reglate în funcție de gradul de extracție care se dirijează cu ajutorul capului conic.

Dezintegrarea fructelor se realizează într-un agregat care se compune din două discuri confecționate din oțel inoxidabil și prevăzute cu dinți care se întrepătrund. Datorită turajului mari a discurilor, se realizează o mărunțire fină a produsului. Se obține o pastă fină, care prin diluare permite obținerea unor sucuri cu pulpă de calitate.

- **Cupajarea** este operația în care se corectează calitățile senzoriale și proprietățile fizice ale produsului.

În mod obișnuit, instalațiile de extracție descrise debitează o masă de fructe de consistența unei creme. Pentru obținerea unor produse fluide, se procedează la diluarea cremei în vasele de cupajare folosind un sirop de zahăr.

În cazul nectarelor, substanța uscată solubilă, trebuie să fie cuprinsă între 14 - 18%.

- **Centrifugarea.** În vederea asigurării unei mai bune stabilități fizice a sucurilor cu pulpă se aplică operația de centrifugare care permite eliminarea părților grosiere de natură celulozică.

- **Dezaerarea.** S-a constatat că cea mai mare parte din defectele sucului, în special alterarea culorii, aromei și vitaminei C, sunt provocate de prezența oxigenului existent în țesutul fructelor sau care este înglobat în suc, în urma operațiilor de presare, zdrobire etc. Aceste procese degradative sunt mult mai accentuate la sucurile cu pulpă decât la cele limpezite, din care cauză liniile tehnologice de fabricare a sucurilor cu pulpă sunt prevăzute obligatoriu cu instalații de dezaerare.

Dezaeratoarele moderne, continue, lucrează la o presiune de 30 - 40 mmHg, lichidul fiind dispersat în peliculă sau prin pulverizare. În astfel de aparate, 90% din oxigenul existent în țesuturi se elimină. Dezavantajul acestor dezaeratoare este eliminarea a 2 - 5% apă și cu ea o cantitate însemnată de arome, la parametrii la care lucrează. Pentru a evita acest neajuns s-au construit dezaeratoare cu recuperarea aromelor.

- **Omogenizarea.** Sucurile cu pulpă, chiar la un grad de mărunțire de 0,4 mm, au tendința de a sedimenta în timp, ceea ce înrăutățește aspectul comercial. S-a constatat că pentru a evita aceste defecte este necesar să se micșoreze dimensiunile particulelor până la 50μ. În acest mod, se asigură obținerea unei suspensii stabile în timp și suplimentar o îmbunătățire a gustului și asimilabilității. Pentru a ajunge la un grad atât de mic de mărunțire este necesar să se treacă sucul printr-un omogenizator, la care dispersarea se realizează prin expandare.

- **Conservarea** prin pasteurizare a sucurilor de fructe cu pulpă se face la fel ca pentru sucurile limpezi, prin turnare la cald sau prin pasteurizare după îmbuteliere.

Pentru o valorificare rațională a fructelor sub formă de suc este util ca întreprinderea de prelucrare să aibă posibilitatea să producă atât suc de fructe limpezit, cât și suc cu pulpă.

2.2.3. *Sucuri concentrate din fructe [15, 133, 146]*

Datorită însușirilor nutritive deosebite de care se bucură sucurile de fructe, producția acestora înregistrează un ritm continuu ascendent. Contradicția dintre producția cu caracter sezonier și necesitățile de consum din întregul an, s-a încercat să fie rezolvată prin crearea

unor condiții corespunzătoare de stocare. La nivelul producției actuale păstrarea sucului ca atare implică însă costuri mari pentru construcția și exploatarea depozitelor respective.

Considerentele economice citate explică dezvoltarea pe care a luat-o în ultimul timp producția sucurilor concentrate. Prin concentrare, sucurile își reduc greutatea și volumul de 5 - 6 ori și chiar mai mult; la conținutul de peste 70% substanță uscată solubilă la care se ajunge, dezvoltarea microflorei este practic împiedicată și deci dispare necesitatea ambalării etanșe, cu sporul de costuri aferent.

În mod normal pot fi supuse concentrării sucurile limpezi (lipsite de pulpă) preparate din orice fruct. În practică de o pondere însemnată se bucură numai sucurile concentrate din mere, struguri și portocale.

O condiție expresă cerută în cazul concentrării, ca fază tehnologică a procesului de fabricare a sucurilor naturale, este aceea de a se aplica sucului rezultat prin presare un tratament eficient de clarificare enzimatică [150]. În cazul când depectinizarea sucului este incompletă se întâmpină greutăți la realizarea gradului de concentrare dorit, iar concentratul rezultat este susceptibil să treacă într-o formă gelificată după răcire.

În cazul particular al sucului de struguri este obligatoriu să se îndepărteze bitartratul de potasiu pentru a preveni cristalizarea acestuia și formarea de depozite în produsul concentrat.

Printre principalele caracteristici care clasifică calitativ un suc se înscriu în primul rând colorația și aroma. Componentele respective sunt deosebit de labile față de căldură și oxigen.

Procedeele de crioconcentrare și de concentrare prin osmoză inversă reprezintă soluții optime din punct de vedere al calității produselor rezultate. Datorită costurilor ridicate pe care le necesită, aceste procedee nu pot intra încă în competiție cu termoconcentrarea.

În contextul prezentat, în mod practic este necesar ca operația de concentrare să se execute sub un vid cât mai avansat, iar contactul produsului cu sursa de căldură să fie cât mai scurt. Aceste deziderate s-au concretizat pe parcurs prin diverse procedee și instalații perfecționate de concentrare, majoritatea cu funcționare continuă.

Sucul rezultat de la presare este preluat de o pompă și trimis într-un schimbător de căldură cu plăci și apoi într-un separator ciclon unde are loc separarea fracțiunii de vapori conținând substanțele de arome (circa 10% din produsul supus prelucrării) de sucul dezaromatizat. Frațiunea respectivă este trecută într-o coloană de rectificare în care substanțele arome volatile sunt separate de vaporii de apă care le-au antrenat. Condensatul este eliminat pe la baza coloanei în timp ce componentele volatile și gazele însoțitoare sunt trimise într-un prerăcitor în care sunt condensate și separate o parte din substanțele arome. O a doua răcire și trecerea prin o coloană cu inele Raschig separă ultimele fracțiuni volatile de gazele necondensabile.

Separarea aromelor poate fi realizată lucrând cu instalația, fie la presiune normală, fie la presiune redusă; din considerente de ordin economic, în majoritatea cazurilor se lucrează la presiune obișnuită.

Concentratul de aromă se ambalează în vase de sticlă și se păstrează la întuneric și temperatură scăzută (0°C). În aceste condiții își păstrează nemodificate însușirile timp de peste un an.

Sucul dezaromatizat rezultat este prelucrat la suc concentrat. Produsul care părăsește concentratorul trebuie răcit în cel mai scurt timp pentru a stopa reacțiile nedorite care se produc în prezența căldurii (ex. îmbrunarea de tip Maillard).

Sucul concentrat, chiar la un conținut de circa 70% substanță uscată solubilă, nu este capabil să inhibe dezvoltarea drojdiilor osmofile, a căror efecte degradative sunt cunoscute. Pentru frânarea, atât a activității microorganismelor, cât și a reacțiilor de ordin chimic, se recomandă ca păstrarea sucurilor concentrate să se facă la temperaturi coborâte (minim 0°C, preferabil -18°C).

Rediluarea sucului concentrat cu încorporarea cantității corespunzătoare de aromă furnizează produse de calitate superioară, cu însușiri organoleptice foarte apropiate de cele ale unui suc proaspăt fabricat.

2.3. Aplicații ale tehnologiei de prelucrare a fructelor și legumelor

Influența calităților senzoriale în special a aspectului, gustului și aromei reprezintă una din căile cu posibilități nelimitate de diversificare a producției alimentare.

Diversificarea aspectului se poate realiza pe două căi principale: prin schimbarea formei de prezentare; prin schimbarea consistenței și texturii.

În cazul conservelor de fructe, procedeul de asociere a materiei prime a permis realizarea unei grupe sortimentale care este în plină extindere: cockteiluri de fructe respectiv salatele de fructe care se deosebesc de primele în principal prin modul de tăiere al fructelor.

Colorarea produselor cu coloranți sintetici sau preferabil cu coloranți naturali creează posibilitatea realizării unor produse noi. Între culoarea și aroma produsului alimentar realizat trebuie să existe o strânsă armonie în concordanță cu ideea pe care o are consumatorul despre produsul respectiv; astfel, aroma zmeurii trebuie să fie însoțită întotdeauna de culoarea roșie, iar aroma portocalei de culoarea orange. Dacă coloranții naturali au avantajul de a nu ridica probleme toxicologice specifice coloranților sintetici, aceștia prezintă însă dezavantajul că au o stabilitate mai redusă și sunt mai scumpi.

O influență determinantă o poate avea și textura produsului. S-a demonstrat că gustul de dulce se dezvoltă mult mai greu într-un gel de gelatină decât în soluții apoase.

Industria de prelucrare a fructelor și legumelor a realizat o diversitate mare de produse acționând asupra consistenței și structurii. Din punct de vedere al consistenței și structurii, în cazul fructelor se deosebesc următoarele grupe:

- Fructe conservate întregi sau sub formă de fragmente (compoturi, dulcețuri, gemuri etc.);
- Fructe strecurate la care se realizează consistența unei creme omogene (pireul de fructe, crema de fructe, marmelada, spumele etc.);
- Fructe presate (sucuri, jeleuri).

Diversificarea gustului și aromei produselor poate fi realizată pe una din următoarele căi, diversificare care se traduce în cele din urmă prin apariția de produse noi:

a). *îndulcirea produselor*, utilizându-se zaharoza, zahărul invertit și îndulcitori sintetici în produse dietetice;

b). *acidularea produselor*, folosindu-se acizi alimentari de natură organică: citric, acetic, lactic, adipic și de natură anorganică: acidul ortofosforic;

c). *impregnarea cu dioxid de carbon* a sucurilor de fructe, prin această impregnare realizându-se produse cu calități senzoriale superioare datorită efectului specific al dioxidului de carbon care dezvoltă mai bine aroma și creează senzația de răcorire;

d). *aromatizarea produselor*, utilizându-se preferabil arome naturale (uleiuri eterice și concentrate de aromă);

e). *cupajarea*, operație caracteristică industriei vinurilor, este astăzi o operație aplicată în tehnologia sucurilor de fructe și legume.

O altă aplicație a tehnologiei de prelucrare a fructelor și legumelor ar fi obținerea de produse noi din subproduse ale industriei conservelor și anume:

- fabricarea pectinei (obținută din prelucrarea tescovinei rezultată în urma fabricării sucului de mere), sub formă de extract gelifiant, pectină pudră și pectină farmaceutică;
- fabricarea distilatelor de fructe (obținute din valorificarea deșeurilor de fructe): rachie de cireșe, rachie de mere etc.;
- obținerea coloranților naturali (obținuți tot prin valorificarea deșeurilor din industria conservelor).

x
x x

Una din aplicațiile tehnologiei de prelucrare a fructelor o constituie obținerea sucului de mere "Apfelsaft", fără adaos de zahăr și conservanți, fabricat de SC SCIPOMAR SA din Baia Mare.

Este vorba de suc limpede de mere cu următoarea fișă tehnică:

Parametrii produsului	Condiții de admisibilitate
Aspect	Lichid limpede, fără suspensii
Culoare	Galben – maroniu
Gust și miros	Natural, fără gust de fiert, fără gust și miros străin
Consistență	Lichidă
Zahăr, %	10 – 12
Aciditate totală, exprimată în acid malic, g/l	0,4 – 8,5
Substanță uscată solubilă, la 20°C, %	11 – 11,5
Turbiditate, NTU	1 – 3,5
Conservanți alimentari, aditivi, impurități, pectine, amidon	Lipsă
Cupru, ppm	0,09
Plumb, ppm	0,16

Obținerea sucului natural de mere (figura 2.1.) începe cu spălarea materiei prime, în bazine special amenajate, după care se face o sortare calitativă și cantitativă, operație ce se execută utilizând benzi de sortare.

După zdrobire – măcinare, se obține o pastă (terci) ce se introduce în prese tip FLOTTWEG de unde rezultă suc brut, suc ce este supus unui proces de filtrare grosier, utilizând site vibratoare, mărimea particulelor care trec prin sită fiind mai mică de 0,1 mm.

Prin centrifugare, folosind utilaje tip VERONESSI, se elimină particulele solide în proporție de aproximativ 5%. Sucul obținut are un grad de turbiditate de peste 100 NTU, funcție de calitatea materiei prime utilizate. Acesta este supus, în continuare, operației de pasteurizare, la temperatura de 90 - 95°C, în pasteurizator cu plăci tip SCHMIDT, urmat de o răcire bruscă, până la temperatura de 45 - 52°C, temperatură la care se aplică tratamentul enzimatic pentru eliminarea amidonului și a substanțelor pectice, utilizând amilaze și pectinaze.

În vederea clarificării sucului, se introduc agenți de limpezire cum ar fi: gelatina, bentonita și silicagelul, într-un raport optim, pentru obținerea unei turbidități cât mai scăzute.

Produsul astfel obținut este supus operației de filtrare, prin trei filtrări consecutive utilizând, în ordine, filtru rotativ cu vacuum, filtru cu strat filtrant de kieselgur și filtru cu rame și plăci filtrante. Trecerea sucului prin filtrul rotativ cu vacuum duce la obținerea unui produs cu o turbiditate de 25 – 35 NTU, după care, trecând prin filtrul cu kieselgur, turbiditatea

acestui scade la valori cuprinse între 4 – 6 NTU, iar ultima filtrare, cu plăci, asigură o turbiditate de 1 – 3,5 NTU.

În vederea obținerii aromei și concentratului de mere, se utilizează un procedeu de concentrare, în trei trepte, folosind evaporatoare cu plăci de tip SCHMIDT, prevăzută cu pompă de vacuum și condensatoare de contact. În prima treaptă are loc o încălzire a produsului la 90 - 95°C, timp de 2 – 3 minute, treaptă în care are loc recuperarea aromei având o concentrație în esteri de circa 120 – 140 mg/l, respectiv 0,012 – 0,014 % și suc de mere cu o concentrație de 20 – 30% substanță uscată solubilă. Sucul de mere, trecând prin următoarele două trepte de concentrare, ajunge în faza de concentrat de mere cu 70 – 72% substanță uscată solubilă.

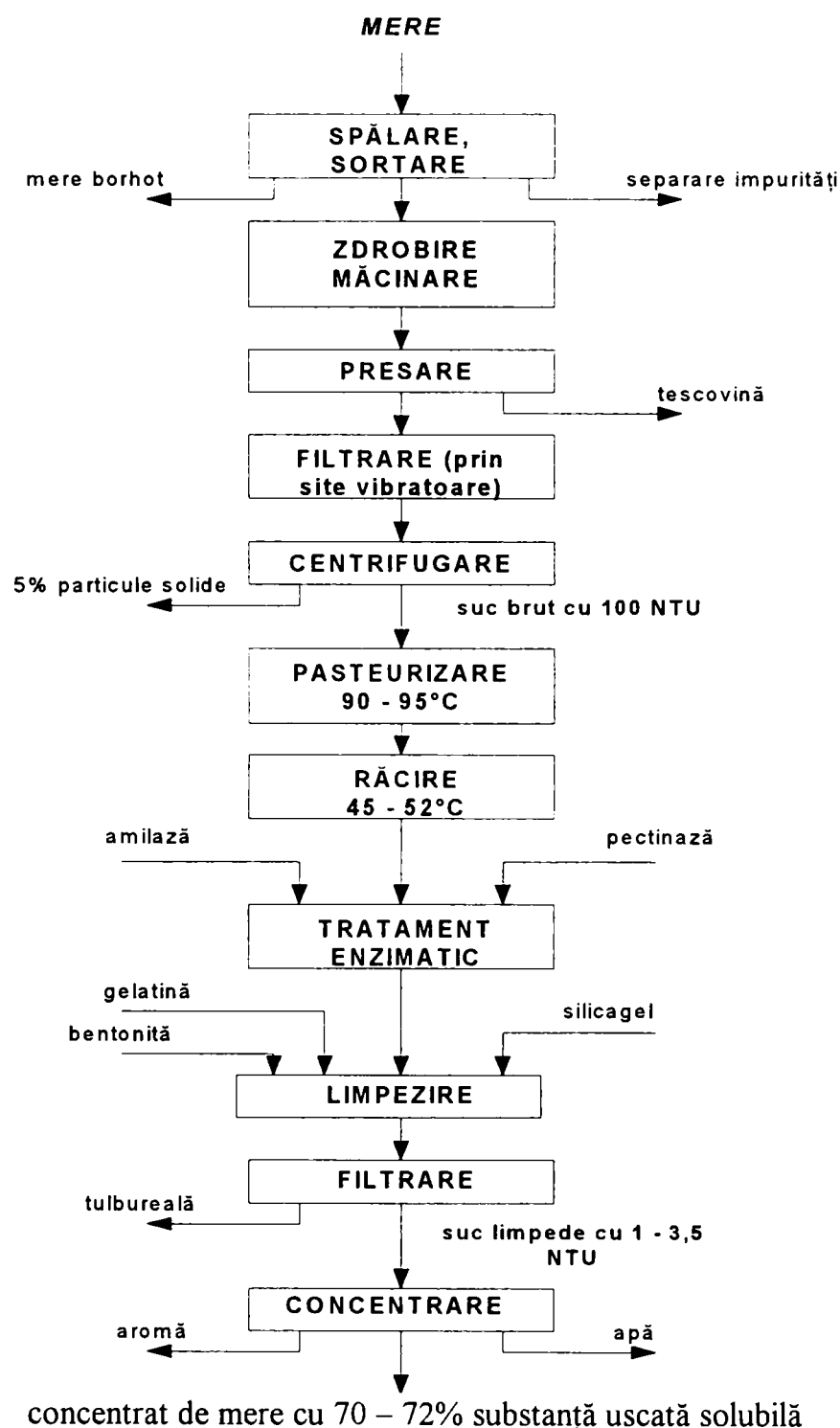


Figura 2.1. Schema bloc pe operații la obținerea concentratului de mere

Cupajarea este etapa de preparare a sucului, ale cărei elemente sunt riguros determinate, în vederea obținerii parametrilor doriți ai produsului final. Astfel, 1000 l suc

natural de mere se obține din: 155 l concentrat de mere (70 – 72% substanță uscată solubilă), 10 l aromă de mere, 835 l apă demineralizată.

După omogenizare are loc pasteurizarea cupajului la o temperatură de 90 - 95°C, timp de 2 minute, după care are loc operația de umplere a sticlelor și capsarea acestora (figura 2.2.).

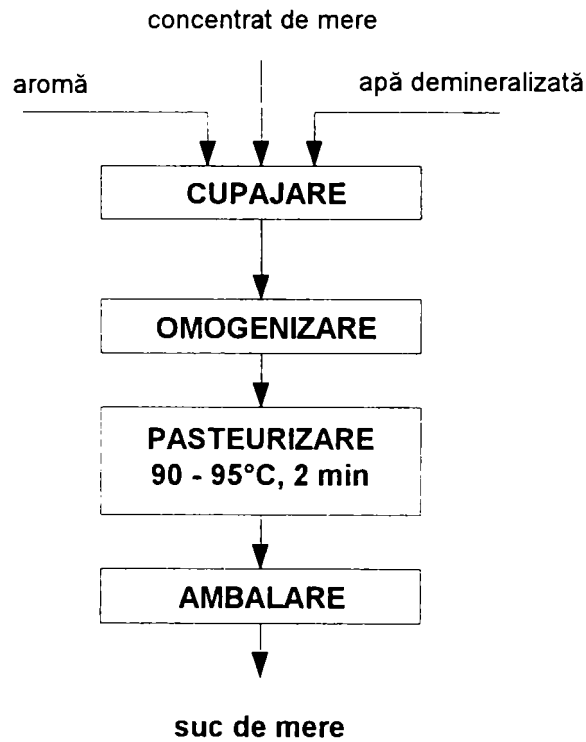


Figura 2.2. Schema bloc pe operații la obținerea sucului de mere

Schema fluxului tehnologic de obținere a concentratului de mere este prezentată în figura 2.3., iar schema fluxului tehnologic a liniei de îmbuteliere în figura 2.4.

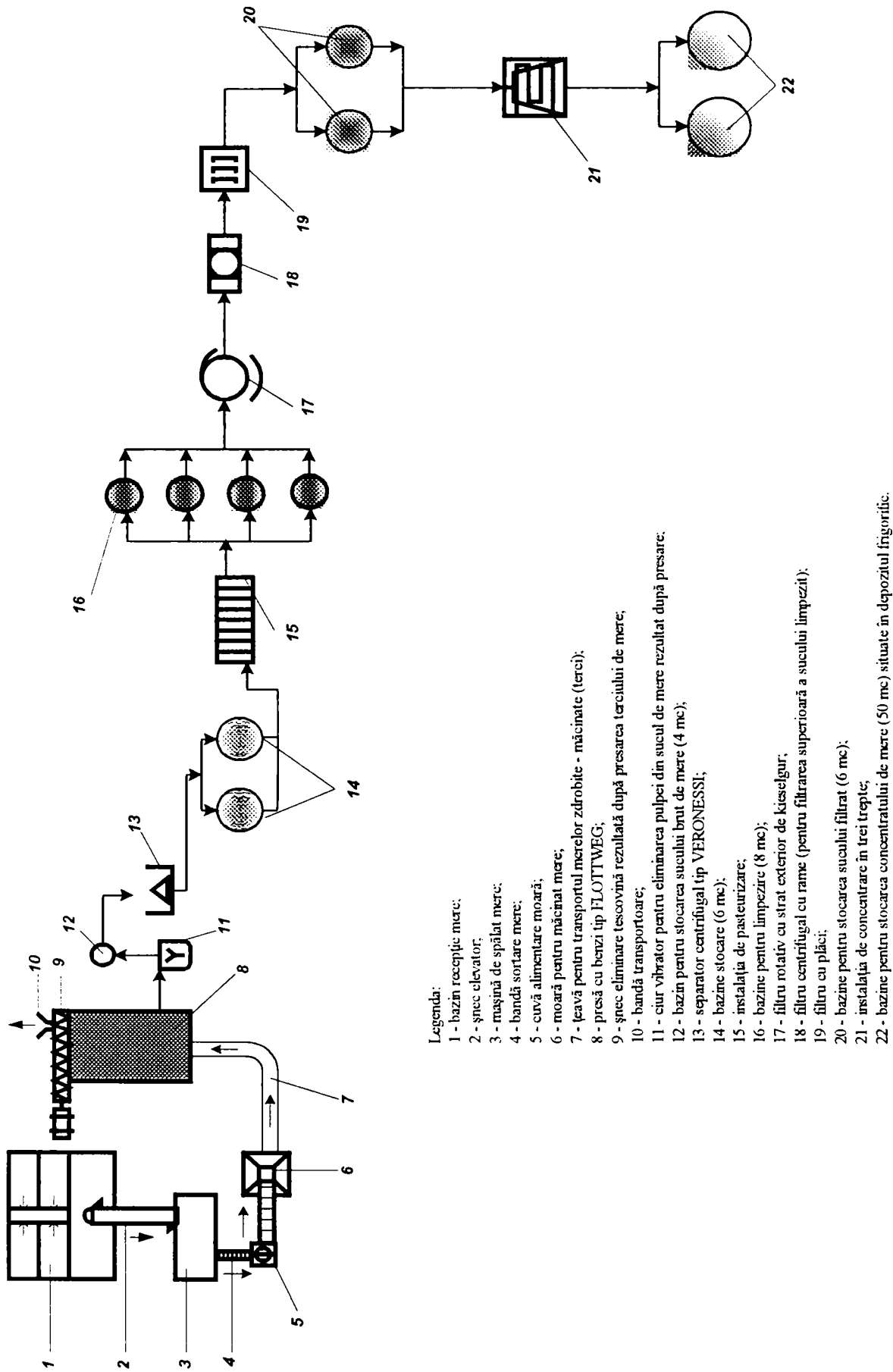
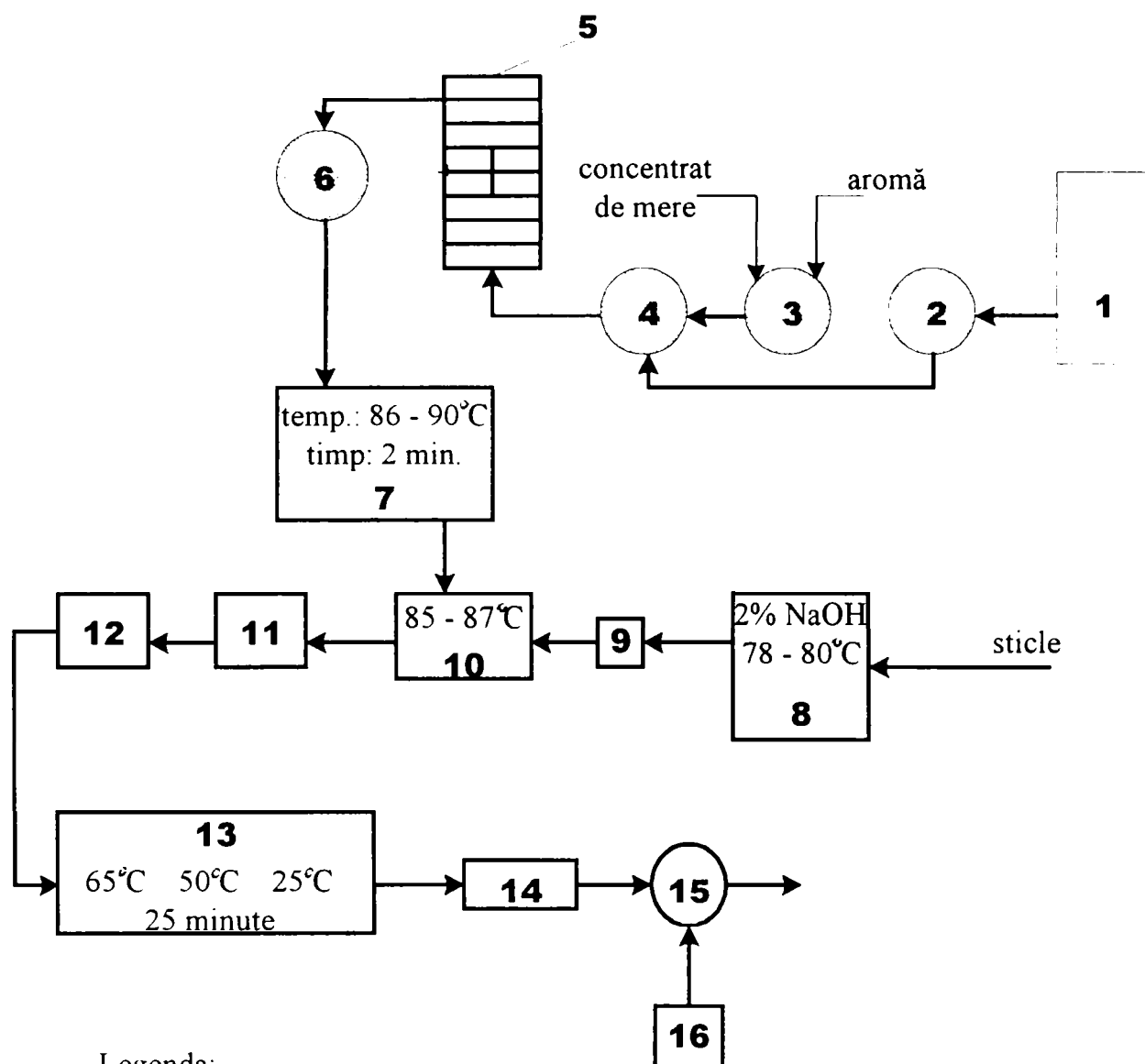


Figura 2.3. Schema fluxului tehnologic de obținere a aromei și concentratului de mere



Legenda:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1 - instalația de demineralizare; | 9 - panou electric; |
| 2 - tanc pentru apa demineralizată; | 10 - unitate de umplere sticle; |
| 3 - tanc pentru concentrat de mere; | 11 - unitate de capsare; |
| 4 - tanc de agitare; | 12 - unitate de capsare prin înfiletare; |
| 5 - filtru cu rame și plăci; | 13 - tunel de răcire; |
| 6 - tanc produs finit; | 14 - unitate de etichetare; |
| 7 - instalație de pasteurizare; | 15 - masă rotativă; |
| 8 - mașina de spălat sticle; | 16 - mașină de spălat casete. |

Figura 2.4. Schema fluxului tehnologic a liniei de îmbuteliere a sucului de mere “Apfelsaft”

2.4. Obiective urmărite

În acest capitol se urmărește **realizarea îmbunătățirii fluxului tehnologic de obținere a concentratului de mere, sub aspectul combinării unor procedee și utilaje, cu influențe directe asupra calității produsului finit.**

1. Astfel, în ceea ce privește procedeele de curățare în vederea eliminării pielitelor și a cojilor materiei prime, mașinile de curățat mecanic, inclusiv utilajele cu funcționare continuă, cu toate îmbunătățirile aduse prezintă dezavantajul unei productivități reduse și obținerea unor cantități mari de deșeuri.

În cazul curățirii chimice, care prezintă dezavantajul implicării unui consum mare de substanțe chimice și formarea unei cantități mari de ape reziduale, se pot obține, totuși, rezultate bune atunci când se realizează o tratare combinată: chimică și vapori supraîncălziți. Acest procedeu prezintă avantajul că, prin reglarea parametrilor zonei de tratare alcalină și a zonei de tratare termică se poate realiza curățarea tuturor produselor vegetale, îmbunătățindu-se astfel randamentul acestei faze tehnologice; concomitent se face economie de hidroxid de sodiu, iar prin opărire se îndepărtează ultimele urme de alcalii și se inactivează enzimele oxidative.

2. În cadrul fazei tehnologice de extragere a sucului (presare), gradul de mărunțire al fructelor influențează în mare măsură randamentul și calitatea sucului obținut prin presare. O divizare grosieră va duce la obținerea unor randamente mai coborâte la presare, dar sucurile vor avea o cantitate redusă de particule în suspensie, fiind mai limpezi. Prin creșterea gradului de divizare, până la un punct crește și randamentul la presare, după care, în cazul unei mărunțiri prea avansate, drenarea sucului din masa supusă presării este îngreunată și în consecință are loc scăderea randamentului.

Gradul de divizare este dependent de gradul de maturitate al fructelor și de textura lor, recomandându-se o divizare din ce în ce mai grosieră pe măsură ce gradul de maturitate crește, respectiv fructele au o textură slabă. Deoarece prin zdrobire are loc și o afânare, pentru reducerea degradărilor oxidative este necesară prelucrarea imediată a zdrobiturii de fructe, iar transportul acesteia să se facă prin conducte, la adăpost de acțiunea oxigenului din aer.

În ceea ce privește obținerea sucului de mere, în faza de extragere a sucului, tipul de presă folosit asigură un randament de presare de 68 – 70%. Pentru îmbunătățirea acestui randament, pe lângă considerentele amintite mai sus privind dependența gradului de mărunțire de maturitatea și textura fructelor, se mai pot realiza următoarele:

a). **Tratarea termică** a zdrobiturii în scopul inactivării enzimelor oxidative, distrugerii microorganismelor, plasmolizei parțiale a țesuturilor și hidrolizei parțiale a substanțelor pectice. Acest procedeu constă în încălzirea la 80 - 85°C, timp de câteva minute, urmată de răcire la 40 – 45°C, o soluție simplificată constituind-o transportul zdrobiturii de fructe prin conducte cu pereții dublii, în care se realizează succesiv încălzirea cu abur și apoi răcirea cu apă (indiferent de utilajul folosit, este necesară asigurarea unei funcționări continue).

Operația de încălzire a zdrobiturii de fructe este importantă atât datorită faptului că coloranții antocianici sunt localizați în coajă, fiind greu de extras prin presare, cât și datorită faptului că în continuare sucurile sunt supuse unor temperaturi relativ scăzute care nu asigură inactivarea enzimelor oxidative ce conduc la deprecierea culorii și a gustului.

b). **Tratarea enzimatică** a masei zdrobite cu enzime pectolitice cu scopul hidrolizei substanțelor pectice insolubile (protopectina), care alcătuiește „cimentul” intracelular sau intră în constituția membranelor, astfel încât se eliberează mai mult suc la presare, deci se îmbunătățește randamentul la presare.

Din punct de vedere fizic, masa de fructe mărunțite (terciul) este un sistem complex care cuprinde trei componente: sucul, un strat intermediar și partea solidă propriu – zisă. Sucul reprezintă cantitatea de lichid eliberat din structura celulelor în timpul zdrobirii – mărunțirii. Stratul intermediar are o structură aproape de gel, fiind alcătuit în mare parte din protopectină hidratată cu suc. În timpul presării acest strat intervine negativ prin faptul că sucul menținut în acest sistem protopectinic nu este eliberat prin presare și prin urmare este pierdut, ceea ce micșorează randamentul în suc. În al doilea rând, datorită caracterului amorf al stratului intermediar, rezistența la curgere a stratului este mare, ceea ce influențează presabilitatea masei de fructe zdrobite. Partea solidă a masei de fructe zdrobite – mărunțite este porțiunea insolubilă a fructelor și conține componente de aromă și culoare.

Enzimele pectolitice adăugate acționează în mod deosebit asupra celor trei componente ale masei de fructe zdrobite – mărunțite: acțiunea asupra sucului se manifestă prin scăderea vâscozității; acțiunea asupra stratului intermediar se traduce prin reducerea cantității de pectină insolubilă, prin distrugerea structurii de gel, astfel că se ajunge la creșterea permeabilității acestui strat, care eliberează sucul; acțiunea asupra părții solide propriu – zise se traduce prin eliberarea unor componente valoroase (aromă, culoare), prin macerarea structurii celulare, fără a distruge structura fizică a masei zdrobite – mărunțite, structură esențială pentru operația de presare, unde este necesară o rezistență redusă la curgere, în vederea reducerii duratei de presare și a măririi randamentului în suc. Macerarea enzimatică se execută la 45 - 50°C cu preparate enzimatiche diferite, în doza prevăzută de firma producătoare.

c). **Utilizarea substanțelor auxiliare de presare**, adică adăugarea la materialul mărunțit a unor substanțe, de cele mai multe ori de natură fibroasă, care formează un schelet în materialul ce urmează a fi presat. În același timp, pe aceste substanțe sunt fixate în mod adsorbiv particule fine de substanțe solide care pot forma eventuale suspensii ale sucului. Rezultate bune dau kieselgurul, materiale din fibre de celuloză, rumeguș; de exemplu, în cazul merelor, adăugarea în proporție de 0,75% a fibrelor de celuloză duce la o creștere a randamentului între 6 – 20% în funcție de gradul de maturitate a fructelor și paralel se scurtează mult și timpul de presare.

Se pot face o serie de asocieri între metodele de îmbunătățire a randamentului la presare și utilajele folosite, astfel:

- ▶ folosirea substanțelor auxiliare de presare împreună cu utilizarea preseii coș care are și o acțiune filtrantă;
- ▶ tratarea termică și enzimatică a zdrobiturii de fructe cu presarea cu ajutorul preselor cu pachete cu funcționare continuă.

3. În cazul fazei tehnologice de limpezire a sucului, pentru a avea o eficacitate bună, se recurge la folosirea metodelor de limpezire combinate:

- ▶ se poate utiliza combinarea metodei de limpezire enzimatică cu cleirea cu gelatină;
- ▶ dacă se realizează o limpezire prin centrifugare, pentru mărirea eficacității, se leagă în serie două centrifuge (continue, cu descărcare automată): prima realizează o prelimpezire, iar a doua o limpezire completă;
- ▶ merele conțin amidon care trece în suc, fapt ce mărește vâscozitatea acestuia, ceea ce reduce viteza de filtrare și în plus constituie o sursă posibilă pentru apariția turburelii, în special la sucul concentrat. Având în vedere că în suc rămâne circa 5% din amidonul conținut de mere, se impune ca acesta să fie degradat concomitent cu pectina insolubilă; în acest scop, sucul se încălzește la 70°C pentru gelatinizarea amidonului, apoi se răcește la 50 - 55°C și se tratează concomitent cu enzime pectolitice și cu amiloglucozidază care este activă la pH-ul acid al sucului.

CAPITOLUL 3**CERCETĂRI PRIVIND CALITATEA SUCURILOR DE FRUCTE**

Din cele mai vechi timpuri, fructele și legumele au fost folosite ca agenți medicinali. În ultimele două decenii, comunitatea științifică a recunoscut valoarea „supremă” a fructelor și legumelor, pe lângă contribuția lor nutritivă și rolul lor în prevenirea deficiențelor vitaminice [84, 86].

În acord cu noile cercetări, există o combinație de substanțe chimice în plante cum ar fi flavonoizii și polifenolii – cunoscuți sub numele comun de fitochimicale sau fitonutrienți – găsiți în pulpa și coaja mărului oferind fructului calități antioxidante și anticancerigene [3, 12, 14, 88].

Un antioxidant este unul dintre multele substanțe chimice ce reduc sau previn oxidarea, astfel prevenindu-se distrugerea celulei și a țesutului de către radicalii liberi din organism care sunt implicați în etiologia unei game largi de boli.

Astfel, combinația de produși fitochimici joacă un rol important în activitatea antioxidantă și anticancerigenă și beneficiile reale ale sănătății pot veni din partea unui amestec de fitonutrienți aflați în fructe [42, 71, 72, 75].

Cercetătorii au observat că vitamina C din măr este responsabilă numai pentru o mică parte din activitatea antioxidantă, cea mai mare parte fiind dată de alți fitonutrienți. Cercetătorii de la Universitatea Cornell (New York) au observat că 100 g măr proaspăt, cu coajă, consumat determină o activitate antioxidantă echivalentă cu cea dată de 1,5 mg vitamina C [101, 134].

De asemenea, s-au demonstrat beneficiile în sanogeneză ale compușilor ce se regăsesc în măr și în produsele procesate din acesta, cercetătorii Universității Davis confirmând că acești importanți fitonutrienți trec și în sucul de mere. În studiile realizate s-a observat că atât merele proaspete, cât și sucul de mere conțin cantități semnificative de fitonutrienți ce joacă un rol critic în suportul și promovarea unei sănătăți bune, astfel că sucul de mere poate fi așezat în fruntea listei cu fructe și legume ce sunt cheia în dietele pentru copii și pentru publicul larg consumator [52, 66, 137].

Cercetări de epidemiologie recent realizate în Finlanda au arătat că fitonutrienții din mere și sucul de mere pot contribui la reducerea riscului atât a îmbolnăvirii de inimă, cât și de cancer la plămâni [48, 49, 102].

Institutul de Procesare a Merelor (IPA) este o asociație internațională de producători de produse din mere, iar directorul de nutriție din cadrul acestui institut, Sue Taylor, afirmă că aceste componente importante (fitonutrienții) ale fructului fac ca sucul de mere să fie un „fruct masă” (3 – 4 pahare cu suc de mere sunt echivalente cu o masă). De asemenea, în

cadru al acestui institut s-a concretizat următoarea definiție: **orice produs etichetat ca „suc de mere” și care nu are adaos de zahăr, este 100% suc natural [52].**

3.1. Obiectivele urmărite

Plecând de la ideea introducerii unui nou indice de calitate pentru sucurile de fructe și determinarea unor indicatori speciali de calitate, în acest capitol s-au avut în vedere următoarele obiective:

- 1. Transformarea capacității antioxidante într-un indice de calitate global care să exprime gradul de proapețime a sucurilor de fructe.**
- 2. Elaborarea unei metode de analiză pentru un studiu spectrofotometric al capacității antioxidante globale a sucului de mere.**

Astfel, s-a început cu determinarea capacității antioxidante a sucurilor (neprocesate) mai multor specii de fructe, printr-o metodă de analiză calitativă, în laborator. S-a adaptat, apoi, această metodă de analiză pentru un studiu spectrofotometric al capacității antioxidante globale a sucului de mere, produs proaspăt și depreciat.

3. Identificarea compușilor potențatori de aromă din suc de mere

Ținând seama de definiția enunțată mai sus [52], suc de mere studiat este un suc 100% natural, acest context fiind lărgit printr-un studiu al compușilor potențatori de aromă din acest suc prin analiză cromatografică.

Pentru o mai bună înțelegere a noțiunii de capacitate antioxidantă, se va exemplifica, pentru început, rolul bioantioxidanților ca factori de protecție antiradicali și antioxidanți.

3.2. Noțiuni generale privind bioantioxidanții – factori de protecție

3.2.1. Rolul oxidant al oxigenului și influența asupra organismului uman [113, 114, 137]

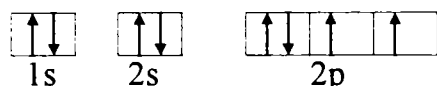
Oxigenul reprezintă unul din elementele chimice cele mai curioase din știință. Deși este unul din elementele cele mai abundente din natură, indispensabil vieții sub formă aerobă, deși a fost descoperit în 1775 independent de Scheele și Priestley [113], de abia în ultimul timp s-a realizat că oxigenul este incomplet cunoscut.

Reacțiile oxigenului cu substanțele organice, deși sunt exoterme nu se produc cu viteze perceptibile la temperaturi obișnuite. Reactivitatea oxigenului în stare de gaz este mult mai mică decât ne-am aștepta, dar este totuși mare față de metale, plastice și alte macromolecule, mergând până la toxicitate față de organismele vii.

Răspunsul la această situație aparent paradoxală a fost dat, prin cercetări efectuate în ultimii 20-25 ani, care au arătat că oxigenul poate acționa rapid în anumite condiții numai printr-o activare. Această activare se realizează prin specii reactive provenind atât la oxigenul atomic, cât și de la cel molecular.

Pentru înțelegerea activității oxigenului, a capacității de peroxidare, a rolului variat și complex, deosebit de important asupra organismelor vii este necesară înțelegerea structurii atomului și a moleculei de oxigen.

Configurația straturilor de electroni ale oxigenului atomic prezintă particularități deosebite. Cei 6 electroni periferici ai atomului de oxigen sunt dispuși conform formulei: $1s^2 2s^2 2p^4$ și a schemei din figura de mai jos:



Conform mecanicii cuantice un orbital este complet când conține doi electroni, iar spinii lor sunt opuși. În stratul 2p există doi orbitali cu câte un electron pe orbital și care au același tip de spin. Tendința puternică de cuplare a acestor electroni conferă oxigenului o mare reactivitate și explică instabilitatea acestora și necesitatea existenței în condiții obișnuite a oxigenului molecular.

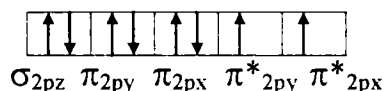
Molecula de oxigen prezintă și ea particularități deosebite. Conține 12 electroni periferici din care doi sunt impari. Pot fi întâlnite următoarele situații:

a). *starea fundamentală (triplet) a moleculei de oxigen*

În acest caz se constată următoarele:

- cei doi orbitali atomici, 2s, interacționează și dau naștere la doi orbitali moleculari corespunzând la două nivele, unul de legătură σ_{2s} și altul de antilegătură σ^*_{2s} ;
- aceeași situație se observă și pentru perechea de orbitali $2p_z$ care dau împreună un orbital molecular σ_{2p_z} ;
- orbitalii atomici $2p_x$ și $2p_y$, de la cei doi atomi de oxigen, se combină și dau împreună orbitalii moleculari π și π^* .

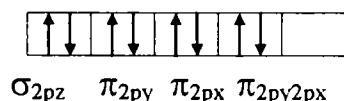
Schematic, molecula de oxigen în stare fundamentală are următoarea repartiție a electronilor:



Oxigenul molecular, în stare fundamentală, se caracterizează deci prin 2 electroni neparticipanți situați pe doi orbitali diferiți și cu spini paraleli. Această stare a oxigenului molecular se numește triplet, se notează cu $^3\Sigma_g$ și este considerată ca cea mai stabilă din punct de vedere energetic, deoarece, în cazul cedării unei perechi de electroni oxigenului molecular de către un reducător, trebuie să se realizeze o inversiune de spini, lucru ce are loc foarte lent.

b). *prima stare excitată (singlet 1O_2)*

Această stare excitată a moleculei de oxigen este cea mai importantă deoarece are o viață medie, teoretic, de 45 minute, redusă însă practic la mult mai puțin din cauza mării reactivități. Cei 2 electroni cuplați se găsesc pe același orbital și au spin opus.

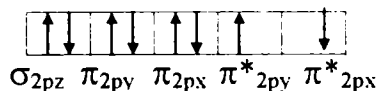


Reacțiile în care se produce singletul sunt []:

- reacțiile de fotosensibilizare;
- reacția H_2O_2 cu hipohalogenură de tipul OCl^- ;
- reacția H_2O_2 cu superoxidul ($O_2^{\cdot-}$) care este un alt radical al oxigenului;
- reacția radicalului hidroxil ($OH\cdot$) cu superoxidul;
- transferul unui electron de la superoxid la un acceptor adecvat;

c). *a doua stare excitată ($^1\Sigma$)*

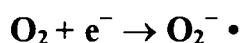
Are o viață de 10^{-9} secunde, transformându-se în prima stare singlet, înainte de a putea iniția reacții chimice. Cei doi electroni impari se găsesc pe 2 orbitali diferiți și au spin opus:



d). *alți radicali ai oxigenului*

- superoxidul ($O_2^- \cdot$)

Radicalul superoxid ($O_2^- \cdot$) apare în mod obișnuit la reducerea O_2 la H_2O :



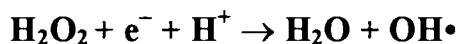
Electronul acceptat de O_2 intră pe unul din orbitalii π^* .

Din punct de vedere energetic, acest radical constituie o specie instabilă. Are o viață foarte scurtă trecând în H_2O_2 :



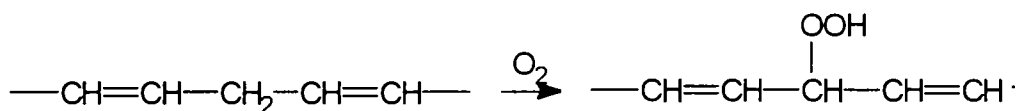
- radicalul hidroxil ($OH\cdot$)

Apare în cursul reducerii O_2 la H_2O :



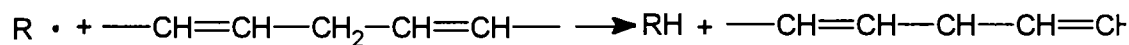
- peroxizii

Acești radicali liberi se obțin destul de ușor, în special la olefine (hidrocarburi nesaturate) și la grăsimile nesaturate, prin adăugarea unei molecule de oxigen la un atom de carbon adiacent unei duble legături. Se formează un hidroxid care are o dublă legătură intactă.

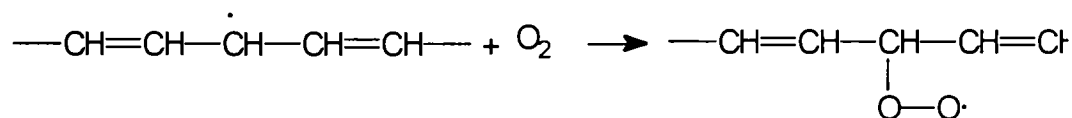


Peroxizii se obțin printr-o reacție în lanț care are cele trei etape de desfășurare:

- *Inițierea* realizată prin atacul oricărui radical liber asupra unui substrat favorabil; cei mai potriviți radicali sunt cei formați prin descompunerea unui peroxid aflat în compoziția substratului ca impuritate. Acești radicali liberi, de forma generală $R\cdot$ și $ROO\cdot$ atacă hidrocarburi în anumite puncte critice cum ar fi poziția "alilică", adică gruparea $\text{---CH}_2\text{---}$ adiacentă unei duble legături; atacul radicalului se caracterizează prin extragerea unui atom de hidrogen:

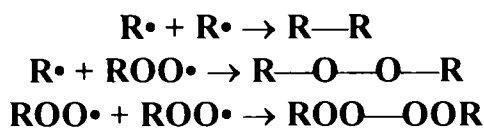


- *Propagarea* se realizează prin reacția dintre radicalii liberi ai hidrocarburi cu oxigenul obținându-se peroxizi și hidroxizi:



Radicalul format reacționează în continuare cu altă moleculă de hidrocarbură, reacția continuând în lanț.

- *Întreruperea* se realizează prin ciocnirea a doi radicali:



Înteruperea se mai poate realiza și în prezența unor antioxidanți [46].

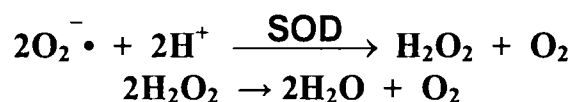
Organismul uman este supus în permanență interacțiunii cu oxigenul, interacțiune din care rezultă peroxizi și formele de singlet și superoxid ale moleculei de oxigen, bogate energetic și foarte reactive. Acești peroxizi și formele de singlet ale moleculei de O_2 ce rezultă sunt uneori necesare în procesele din organism pentru labilizarea, scindarea și degradarea oxidativă a unor compuși de interes biologic. Dar reacțiile în care se produc formele activate ale O_2 și peroxizi sunt mult mai numeroase decât necesarul în acești radicali și produși intermediari. Pe de altă parte, peroxizii și formele activate ale O_2 pot produce multe daune organismului, mergând de la inactivarea unor substanțe utile până la distrugerea sau moartea celulară.

Formarea peroxizilor și a formelor activate de O_2 nu poate avea loc decât în prezența unor condiții de mediu adecvate. Prezența oxigenului sau a ozonului este indispensabilă, urmând apoi lumina, căldura, umiditatea, radiațiile ultraviolete și ionizante, etc.

Datorită prezenței în organism a unor substraturi favorabile peroxidării, cum sunt acizii grași polinesaturați și a unor agenți peroxidanți, cum sunt ionii metalici (Fe, Co, Cu), omul posedă o serie de sisteme de protecție eficiente contra toxicității oxigenului, manifestată prin producerea de forme activate ale O_2 și prin peroxizi. Una dintre cele mai eficiente arme de apărare față de aspectul toxic al O_2 îl constituie superoxid-dismutaza, enzimă ce descompune excesul de superoxid [113].

3.2.2. Factori de protecție antiradicali și antioxidanți [47, 56, 76, 80, 81, 113]

1). Cea mai importantă reacție de protecție, care acționează în „prima linie de apărare celulară”, neutralizând 90% din radicalii liberi formați, este reacția de dismutare, care prezintă avantajul că nu utilizează compuși esențiali pentru celulă.



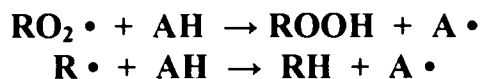
Procesul este catalizat de enzima superoxid – dismutază (SOD), considerată de unii cercetători ca fiind cea mai importantă enzimă a vieții aerobe datorită eficienței cu care realizează neutralizarea radicalilor citotoxici. Apa oxigenată formată este descompusă de catalază, în apă și oxigen molecular.

2). Al doilea tip de reacție, cu implicații profunde în citoprotecție, cu rolul de a elimina radicalii liberi și peroxizii nedescompuși, apelează la un intermediar cu acțiune reducătoare.

3). Radicalii hidroxilați nu pot fi reduși decât prin intervenția unor acceptori - donori nespecifici (acizi grași nesaturați, zaharuri). Afinitatea fiind redusă, mijlocul cel mai eficace de apărare a celulei față de acești radicali este evitarea formării lor; acest rol este asigurat, în parte, de SOD, catalaze și peroxidaze.

4). Radicalii liberi prin câștig de energie, oxigenul singlet, nu sunt descompuși prin reacții catalitice enzimatică, ci neutralizați prin acțiunea antioxidanților biologici existenți în celulă.

Prin **antioxidanți** se înțeleg acele substanțe care inhibă viteza de oxidare prin eliberare de ioni de hidrogen, notați simbolic cu **AH** și care reacționează astfel:



A · este un radical inactiv sau slab activ; în felul acesta, procesul de protecție constă în înlocuirea radicalilor liberi RO₂ · sau R · cu radicali inactivi A · care nu au capacitatea de a prelungi reacția în lanț și care în final formează produse stabile prin dimerizare:



sau prin interacțiune cu radicalii activi:



Sub influența bioantioxidanților ca: tocoferolul, acidul ascorbic, polifenolii are loc regenerarea permeabilității membranelor afectate de producții de peroxidare.

3.2.3. Clasificarea antioxidantilor [46, 144]

După solubilitate, antioxidantii se clasifică în:

- antioxidanți liposolubili: tocoferolii, vitamina A, carotenoizii, sterolii;
- antioxidanți hidrosolubili: aminoacizi cu sulf, vitamina C, vitamina B₂, polifenolii etc.

După mecanismul de acțiune a substanțelor care inhibă formarea peroxizilor lipidici, se deosebesc:

- inhibitori antiradicali: compușii fenolici;
- antioxidanți care descompun peroxizii: compușii cu sulf;
- substanțe care leagă catalizatorii, în special ionii metalelor tranzitionale: ioni chelatici;
- substanțe care inactivează oxigenul singlet: tocoferolii, carotenoizii.

Din punct de vedere chimic, se poate face următoarea clasificare:

- fenoli: tocoferolul, eugenolul și derivații lor;
- polifenoli: pirocatechina, derivații acidului galic, flavonoidele;
- compuși cu sulf: cisteină, glutatation;
- diferiți acizi organici: acid ascorbic, citric, nicotinic, benzoic, cafeic;
- unii hormoni steroizi.

Un rol antioxidant îl exercită și microelementul seleniu. Proteinele, lipidele și acizii nucleici sunt principalele substanțe biologice care sunt protejate de bioantioxidanți.

Numai formele reduse ale bioantioxidanților care au grupări hidroxilice libere, reacționează activ cu radicalii peroxizi. Substanțele care au rolul și capacitatea de a reduce formele chinonice ale antioxidantilor naturali, regenerând activitatea antiradical, sunt substanțe sinergice de regulă, substanțe care trec ușor din forma oxidată în forma redusă exemplu: acidul ascorbic, glutatationul.

3.3. Sucurile de fructe – factori de protecție

Cu toate mijloacele de protecție de care dispune organismul uman, este bine ca omul să suplimenteze aceste arme de apărare și să folosească antioxidanți, substanțe care au

proprietatea de a preveni sau chiar de a inhiba peroxidarea și implicit autooxidarea. Cel mai simplu și mai la îndemână mijloc în acest sens îl constituie consumarea unor alimente care conțin în cantități semnificative principii active cu caracter reducător [4, 13, 16, 31].

Cercetări recente au scos în evidență faptul că lipsa cronică din alimentație a vitaminelor cu acțiune reducătoare (A, C) și a complexului B mărește susceptibilitatea animalelor la tumorile induse, iar o serie de antioxidanți naturali prezenți în dietă (vitamina E, polifenoli etc.) pot reduce incidența tumorilor [11, 23, 27, 90, 98, 99, 100, 143].

Principiul general de protecție a celulei constă în a transforma radicalii toxici în oxigen molecular, apă sau compuși netoxici. Cauzele care determină dereglarea proceselor redox sunt multiple, dintre care:

- insuficiența în alimentație a bioantioxidanților, în special în perioada iarnă - primăvară;
- acțiunea agresivă a unor factori fizico - chimici sau a stresului.

Faptul că intensificarea lipoperoxidării, ca urmare a scăderii rezervei de antioxidanți, a fost identificată în toate bolile degenerative, duce la concluzia că acest proces reprezintă un mecanism general de inițiere a patologiei la nivel celular, iar reacțiile de neutralizare a radicalilor liberi și a peroxizilor în care bioantioxidanții au un rol important, reprezintă un mecanism general de protecție [21, 25, 64, 65, 113].

Antioxidanții cei mai importanți în alimentația protectivă sunt: vitaminele A, E, carotenoizii, aminoacizii cu sulf, vitaminele C, B₂ și polifenolii [144].

Având în vedere că atât îmbătrânirea cât și majoritatea bolilor metabolice, inclusiv cancerul, sunt inițiate de radicalii liberi și de lipoperoxidarea membranelor, se conturează foarte bine utilizarea antioxidanților în sanogeneză, în profilaxie, în asigurarea unei durate de viață maximă [47, 56, 76, 77].

Sucurile de fructe au căpătat în ultimii ani o largă utilizare, atât datorită industriei băuturilor răcoritoare, cât și datorită calităților senzoriale și a proprietăților terapeutice pe care le posedă; au o valoare psihosenzorială și biologică ridicată, conținând în întregime compușii solubili ai fructelor din care se obțin.

Datorită conținutului mare de săruri de potasiu, flavone, vitamine, bioioni, sucurile de fructe dau rezultate bune în profilaxia și terapia bolilor cardiovasculare, acționând, din acest punct de vedere, mai eficient decât alimentația fără sare. Substanțele minerale au efect alcalinizant, neutralizând acidul clorhidric din mucoasa stomacală ceea ce face ca sucurile de fructe să fie indicate în combaterea hiperacidității, în cazul bolilor digestive. Absența grăsimilor pe de o parte și cantitatea mare de zaharuri și vitamine pe de altă parte fac din sucurile de fructe adjuvanți valoroși în tratamentul bolilor de ficat și fiere.

Aceste calități, împreună cu lipsa aproape completă a celulozei, sporesc interesul consumatorilor pentru sucurile de fructe. Tonicitatea și valoarea lor intrinsecă le impun tot mai mult ca băuturi reconfortante și hrănitoare [144, 153].

3.4. Studiul capacității antioxidante a sucului de mere

Ținând cont de rolul bioantioxidanților în sanogeneză și profilaxia multor boli și de faptul că ei se regăsesc cu preponderență în materiale vegetale [6, 66, 86, 89, 105, 114, 131], în lucrarea de față s-a ales spre studiu suc de mere "Apfelsaft", suc de mere natural, fără adaos de zahăr și conservanți, fabricat la Baia Mare.

S-a studiat capacitatea antioxidantă a acestui sortiment de suc de fructe, într-un mod global ce vizează activitatea antioxidantă totală a amestecului de compuși cu caracter reducător aflați în suc de mere. Deci, se urmărește caracterizarea acestui sortiment de suc

de fructe din punctul de vedere al acțiunii globale a bioantioxidanților componenți, ca factori de protecție antioxidanți și nu antiradicali.

În vederea transformării capacității antioxidante într-un indice global de calitate ce caracterizează sucurile de fructe, s-au studiat probe de suc proaspăt și depreciați și în același timp suc de mere verzi, sortiment cu adaos de zahăr și acid citric.

3.4.1. Determinarea capacității antioxidante prin metode de laborator

Determinarea capacității antioxidante s-a realizat printr-o metodă de analiză ce constă în acțiunea oxidantă a KMnO_4 , în mediu acid, asupra majorității substanțelor reducătoare din produsele vegetale. Această metodă permite o caracterizare calitativă a produselor alimentare cu conținuturi diferite de antioxidanți.

Metoda constă în determinarea vitezei de decolorare a unei soluții de KMnO_4 0,1 N, în mediu acid care conține și produsul de cercetat, cu următorul mod de lucru [45, 51, 69]:

- 2 ml extract vegetal se introduc într-o eprubetă, se adaugă 1 ml soluție de H_2SO_4 20% și două picături (0,04 ml) dintr-o soluție de KMnO_4 0,1 N. Se urmărește timpul în care se decolorează soluția violet de KMnO_4 .

Capacitatea antioxidantă este invers proporțională cu timpul de decolorare a soluției de KMnO_4 de o anumită concentrație.

Această metodă a fost adaptată pentru sucurile din diferite fructe deoarece acestea nu au fost analizate în stare concentrată ci ca atare [127, 129]. Modul de lucru este următorul:

- într-un pahar Erlenmeyer se introduc 10 ml soluție de KMnO_4 0,01 N (proaspăt preparată), 8 ml apă distilată, 1 ml soluție de H_2SO_4 20% și 1 ml suc de fructe moment în care se pornește cronometrul măsurându-se timpul de decolorare a soluției violete de KMnO_4 .

S-au efectuat analize pentru mai multe diluții de suc, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.1.

Tabel 3.1.

Specia de fructe din care s-a obținut sucul	Volumul de suc adăugat, [ml]	Timpul de decolorare la 20°C, [s]
Măr Jonathan	1	288
	2	28
	3	6
	5	3
Măr Golden auriu	1	332
	2	37
	3	7
	5	3
Măr Delicios roșu	1	202
	2	19
	3	5
	5	2
Pară	1	158
	2	70
	3	22
	5	8
Kiwi	1	42
	2	11
	3	3
	5	instantaneu
Portocală	1	168
	2	35
	3	12
	5	5
Lămâie	1	170
	2	87
	3	18
	5	7

Capacitatea antioxidantă a sucurilor analizate s-a raportat la un etalon de acid ascorbic, soluție 1%, acesta din urmă fiind un antioxidant important, recunoscut. S-a pornit de la o soluție de 1% acid ascorbic, măsurându-se timpul de decolorare a soluției violet de KMnO_4 pentru diferite diluții a soluției etalon. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.2.

Tabel 3.2

Diluția soluției 1% acid ascorbic, v/v	Volumul soluției de acid ascorbic adăugat, [ml]	Timpul de decolorare la 20°C, [s]
Diluție 1 : 4	2	260
	3	2
	5	instantaneu
Diluție 1 : 5	2	300
	3	25
	5	2
Diluție 1 : 6	2	410
	3	219
	5	5

Se observă că rezultatele cele mai concludente și comparabile se obțin folosindu-se pentru analiză un volum de 3 ml suc de fructe, iar capacitatea antioxidantă a acestor sucuri este comparabilă cu soluția de acid ascorbic 1%, diluție 1 : 4.

De asemenea, se observă pentru sucul de kiwi cel mai mic timp de decolorare, deci o capacitate antioxidantă mare și în același timp caracteristici antioxidante apropiate ale sucurilor de mere față de cel de kiwi (figura 3.1.). Acest fapt a dus la alegerea spre studiu a sucurilor de mere.

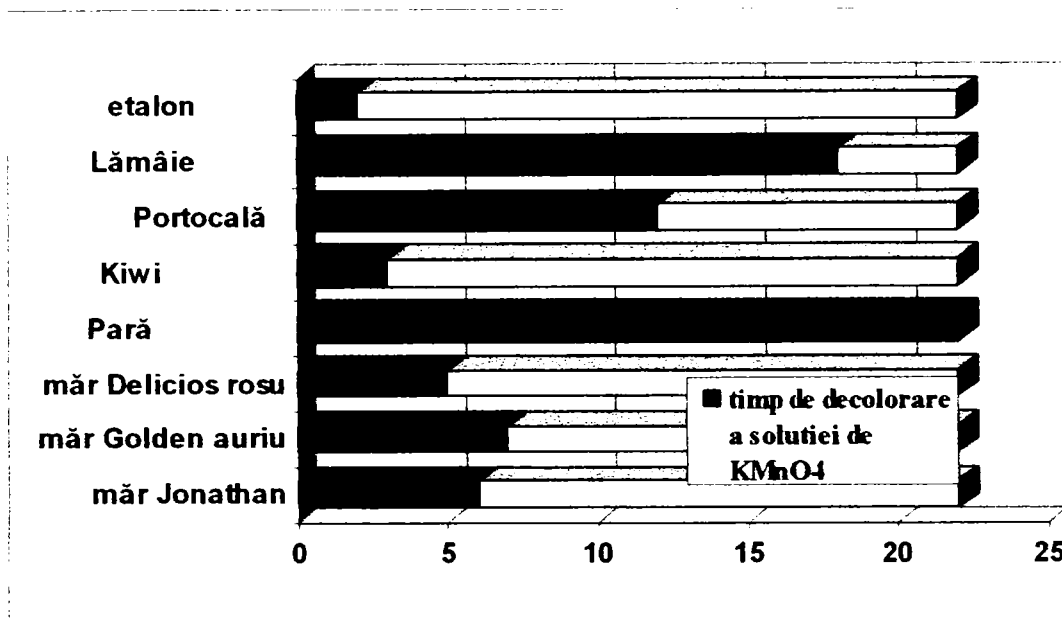


Figura 3.1. Estimarea puterii antioxidante în funcție de timpul de decolorare a soluției de $KMnO_4$

3.4.2. Metode spectrofotometrice de analiză a capacității antioxidante

Deoarece s-a observat că sucurile de mere analizate anterior prezintă o capacitate antioxidantă apreciabilă, s-a ales în continuare pentru studii produsul "Apfelsaft", suc de mere natural, fără adaos de zahăr și conservanți, și suc de mere verzi cu adaos de zahăr și acid citric fabricate la Baia Mare.

Studiul capacității antioxidante globale a acestor sucuri s-a realizat cu ajutorul unui **spectrofotometru UV-VIS JASCO V-530** [126, 128]; la baza acestui studiu a stat metoda de analiză descrisă anterior. Modul de lucru este următorul:

- Într-un pahar Erlenmeyer se introduc 10 ml soluție de $KMnO_4$ 0,01 N (proaspăt preparată), 8 ml apă distilată, 1 ml soluție de H_2SO_4 20% și 1 ml suc de fructe, apoi se agită. Se determină variația extincției în funcție de timp, după 20 secunde, la lungimea de undă 550 nm, la 22 °C.

S-au analizat sortimentele: suc de mere și suc de mere verzi, produs proaspăt și depreciat. Prin suc de mere depreciat ne referim la două categorii de probe:

- suc de mere păstrat, după deschidere, la temperatura de refrigerare și analizat după trei zile (*proba suc mere 1*);
- suc de mere păstrat, după deschidere, la temperatura camerei și analizat după trei zile (*proba suc mere 2*).

Pentru a demonstra eficiența folosirii în metoda de analiză descrisă, a 1 ml suc de mere, s-au analizat cu această metodă mai multe volume de suc de mere rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.3. și figura 3.2.

În tabele sunt trecute valorile extincției la un interval de 10 secunde, iar graficele sunt realizate pentru valori ale extincției citite de către aparat la un interval de 2 secunde.

Tabel 3.3.

Valorile extincției pentru diferite volume de suc de mere folosit în analiză

Timp, [s]	Volumul de suc de mere folosit în analiză, [ml]										
	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
	Extincția (550 nm)										
0	1,4343	1,3709	1,3080	1,2952	1,2609	1,2155	1,1566	1,1489	1,0765	1,0660	1,0187
10	1,4029	1,3320	1,2664	1,2374	1,1963	1,1414	1,0787	1,0591	0,9805	0,9559	0,9025
20	1,3779	1,3017	1,2326	1,1954	1,1494	1,0892	1,0224	0,9959	0,9131	0,8798	0,8224
30	1,3570	1,2757	1,2028	1,1602	1,1101	1,0456	0,9760	0,9439	0,8579	0,8187	0,7576
40	1,3384	1,2519	1,1756	1,1286	1,0753	1,0074	0,9346	0,8984	0,8097	0,7657	0,7017
50	1,3214	1,2296	1,1503	1,0991	1,0434	0,9723	0,8968	0,8569	0,7662	0,7177	0,6514
60	1,3054	1,2087	1,1261	1,0715	1,0135	0,9393	0,8617	0,8182	0,7258	0,6735	0,6053
70	1,2900	1,1885	1,1029	1,0453	0,9847	0,9081	0,8284	0,7817	0,6876	0,6322	0,5621
80	1,2750	1,1689	1,0800	1,0199	0,9568	0,8781	0,7963	0,7468	0,6512	0,5929	0,5214
90	1,2605	1,1496	1,0580	0,9954	0,9300	0,8489	0,7661	0,7132	0,6164	0,5555	0,4829
100	1,2463	1,1307	1,0360	0,9714	0,9039	0,8206	0,7366	0,6806	0,5827	0,5196	0,4461
110	1,2323	1,1120	1,0145	0,9479	0,8781	0,7928	0,7075	0,6490	0,5502	0,4850	0,4108
120	1,2185	1,0937	0,9933	0,9246	0,8530	0,7657	0,6785	0,6180	0,5187	0,4517	0,3771
130	1,2048	1,0756	0,9723	0,9018	0,8281	0,7391	0,6504	0,5879	0,4881	0,4195	0,3449
140	1,1913	1,0575	0,9515	0,8794	0,8036	0,7129	0,6230	0,5584	0,4585	0,3884	0,3139
150	1,1778	1,0397	0,9310	0,8570	0,7794	0,6871	0,5960	0,5295	0,4296	0,3584	0,2844
160	1,1645	1,0219	0,9106	0,8350	0,7553	0,6616	0,5697	0,5014	0,4013	0,3296	0,2565
170	1,1512	1,0042	0,8904	0,8132	0,7315	0,6365	0,5438	0,4738	0,3736	0,3017	0,2298
180	1,1380	0,9867	0,8702	0,7914	0,7078	0,6115	0,5182	0,4467	0,3465	0,2750	0,2048
190	1,1247	0,9692	0,8502	0,7699	0,6845	0,5870	0,4930	0,4203	0,3206	0,2495	0,1815
200	1,1116	0,9518	0,8303	0,7487	0,6613	0,5628	0,4684	0,3945	0,2958	0,2252	0,1598
210	1,0984	0,9346	0,8106	0,7276	0,6382	0,5389	0,4439	0,3693	0,2721	0,2022	0,1399
220	1,0852	0,9174	0,7909	0,7067	0,6152	0,5154	0,4202	0,3448	0,2495	0,1806	0,1219
230	1,0723	0,9003	0,7715	0,6860	0,5921	0,4921	0,3968	0,3209	0,2277	0,1604	0,1058
240	1,0593	0,8833	0,7521	0,6654	0,5692	0,4691	0,3737	0,2977	0,2069	0,1417	0,0916
250	1,0462	0,8664	0,7328	0,6450	0,5469	0,4465	0,3512	0,2752	0,1871	0,1247	0,0794
260	1,0334	0,8494	0,7137	0,6248	0,5250	0,4241	0,3292	0,2535	0,1684	0,1093	0,0691
270	1,0205	0,8326	0,6947	0,6047	0,5035	0,4020	0,3075	0,2326	0,1510	0,0956	0,0607
280	1,0076	0,8158	0,6757	0,5848	0,4824	0,3802	0,2862	0,2126	0,1348	0,0837	0,0539
290	0,9949	0,7992	0,6568	0,5650	0,4615	0,3587	0,2655	0,1935	0,1198	0,0733	0,0488
300	0,9821	0,7824	0,6381	0,5454	0,4410	0,3376	0,2454	0,1753	0,1061	0,0647	0,0451
310	0,9695	0,7659	0,6195	0,5258	0,4208	0,3168	0,2261	0,1582	0,0939	0,0575	0,0438
320	0,9567	0,7493	0,6009	0,5064	0,4007	0,2966	0,2077	0,1422	0,0832	0,0517	0,0433
330	0,9440	0,7328	0,5825	0,4870	0,3811	0,2769	0,1902	0,1273	0,0737	0,0474	0,0428
340	0,9312	0,7164	0,5641	0,4677	0,3618	0,2581	0,1737	0,1136	0,0655	0,0449	0,0423
350	0,9186	0,6999	0,5459	0,4485	0,3429	0,2399	0,1581	0,1011	0,0587	0,0441	0,0419
360	0,9058	0,6835	0,5278	0,4297	0,3244	0,2224	0,1434	0,0898	0,0529	0,0436	0,0416
370	0,8931	0,6671	0,5099	0,4111	0,3062	0,2056	0,1298	0,0799	0,0484	0,0431	0,0414
380	0,8804	0,6506	0,4921	0,3930	0,2883	0,1895	0,1171	0,0711	0,0450	0,0426	0,0409
390	0,8678	0,6341	0,4744	0,3753	0,2707	0,1740	0,1053	0,0635	0,0433	0,0422	0,0406
400	0,8552	0,6176	0,4569	0,3579	0,2537	0,1594	0,0947	0,0572	0,0427	0,0419	0,0403

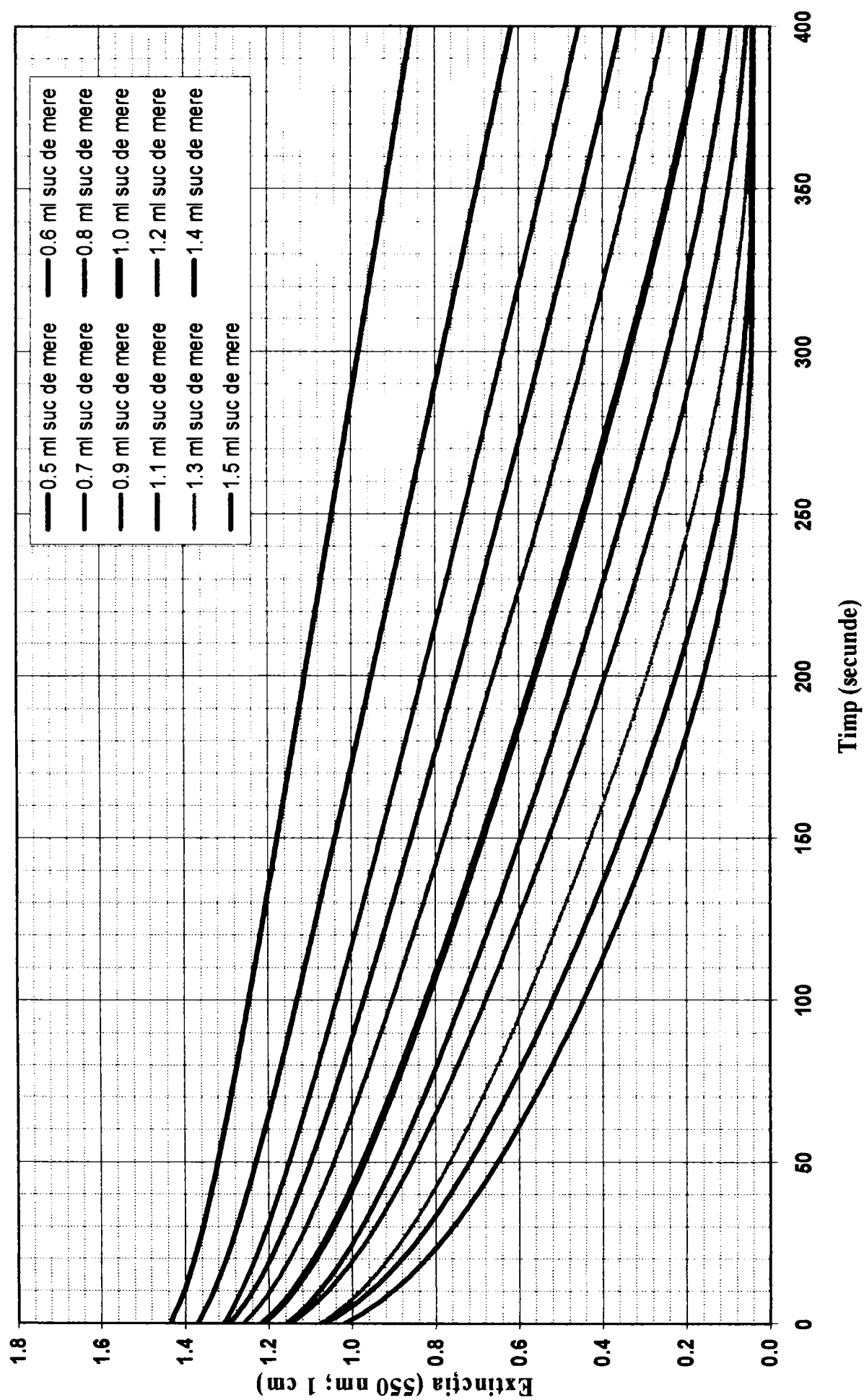


Figura 3.2. Variația extincției în funcție de timp pentru diferite volume de suc de mere

Din figura 3.2. se observă că la volume mici de suc folosite în analiză, variația extincției este mică, iar la volume mari de suc are loc o variație bruscă a extincției, timpul influențând citirile. La un volum mediu de 1 ml suc de mere variația extincției urmează o porțiune relativ liniară, cu o pantă destul de mare.

În continuare s-au analizat sortimentele: suc de mere și suc de mere verzi, probe proaspete și depreciate. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 3.4. și 3.5. și figurile 3.3. – 3.10.

Tabel 3.4.

Valorile extincției pentru suc de mere

Timp, [s]	Extincția (550 nm)		
	<i>Suc mere proaspăt</i>	<i>Proba suc mere 1</i>	<i>Proba suc mere 2</i>
0	1,21559	1,30850	1,33985
10	1,14143	1,22952	1,28360
20	1,08922	1,17357	1,23842
30	1,04567	1,13098	1,20063
40	1,00737	1,09589	1,16689
50	0,97232	1,06240	1,13645
60	0,93935	1,03125	1,10795
70	0,90814	1,00199	1,08099
80	0,87811	0,97430	1,05493
90	0,84898	0,94777	1,02976
100	0,82059	0,92243	1,00552
110	0,79288	0,89800	0,98162
120	0,76570	0,87437	0,95819
130	0,73910	0,85134	0,93519
140	0,71291	0,82888	0,91253
150	0,68709	0,80682	0,89017
160	0,66157	0,78544	0,86815
170	0,63648	0,76473	0,84621
180	0,61156	0,74411	0,82465
190	0,58706	0,72405	0,80316
200	0,56283	0,70443	0,78196
210	0,53894	0,68496	0,76083
220	0,51539	0,66583	0,74000
230	0,49214	0,64707	0,71936
240	0,46909	0,62853	0,69885
250	0,44648	0,61024	0,67863
260	0,42412	0,59225	0,65850
270	0,40205	0,57446	0,63858
280	0,38023	0,55698	0,61881
290	0,35877	0,53966	0,59935
300	0,33760	0,52270	0,57985
310	0,31684	0,50589	0,56069
320	0,29662	0,48939	0,54173
330	0,27697	0,47291	0,52289
340	0,25814	0,45675	0,50431
350	0,23997	0,44089	0,48591
360	0,22244	0,42522	0,46719
370	0,20559	0,40981	0,44840
380	0,18947	0,39472	0,43129
390	0,17405	0,37983	0,41474
400	0,15938	0,36537	0,39756

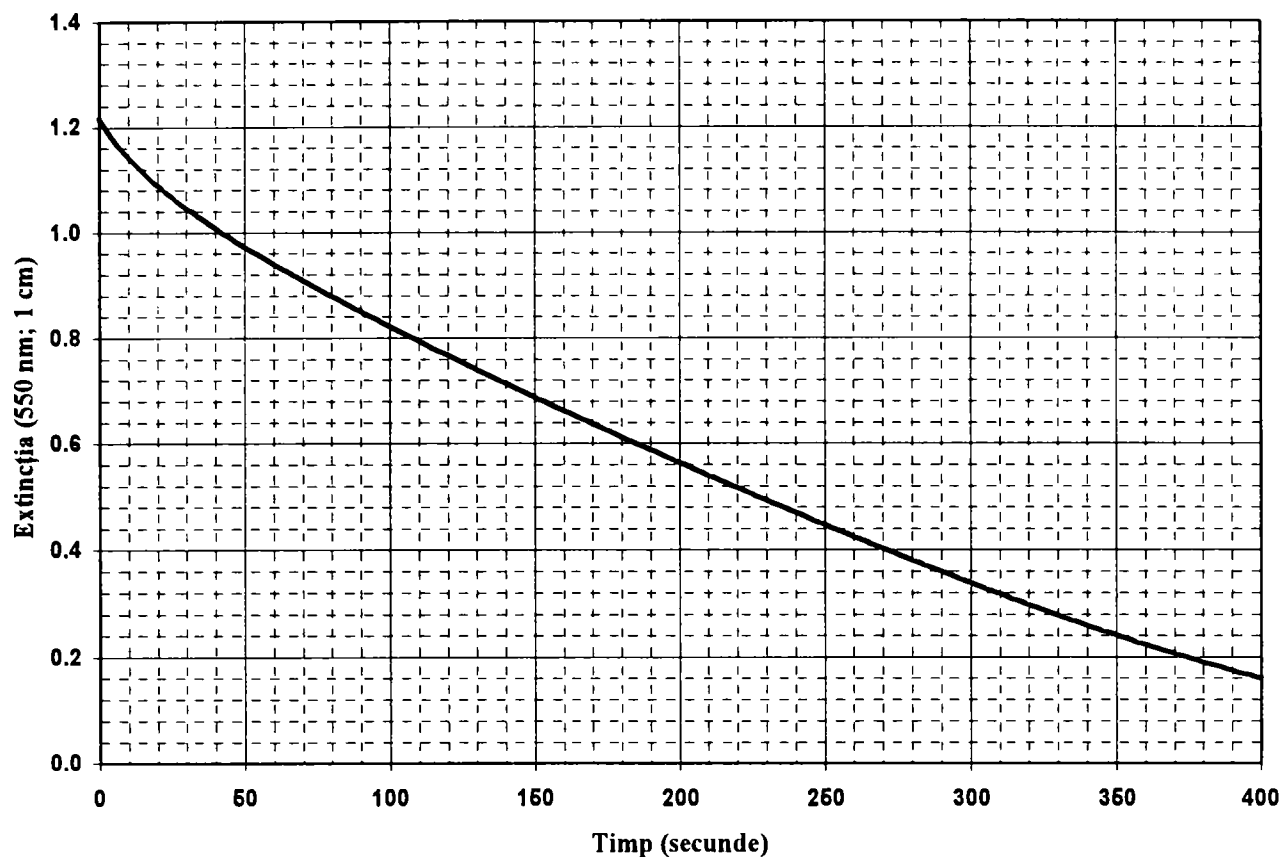


Figura 3.3. Variația extincției în funcție de timp - suc de mere proaspăt

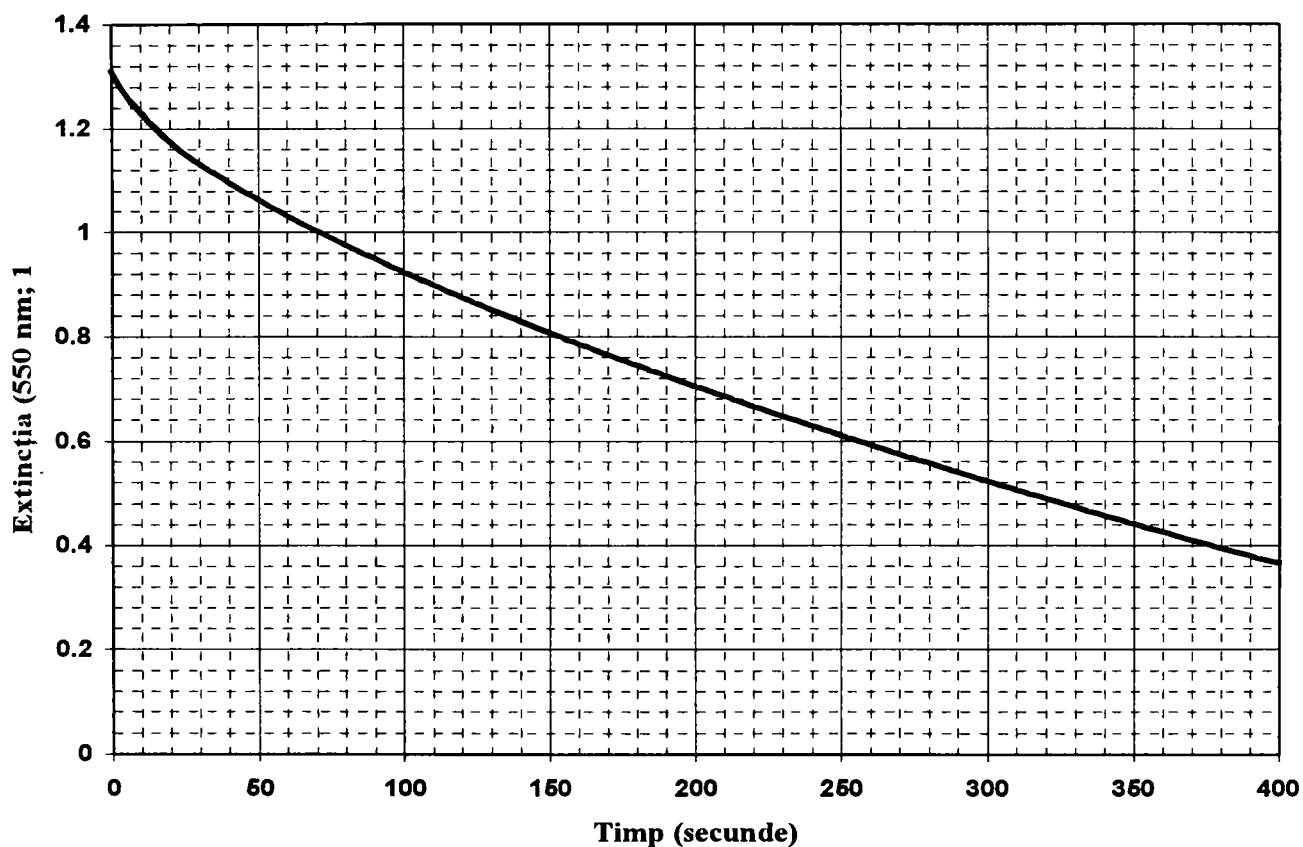


Figura 3.4. Variația extincției în funcție de timp – proba suc de mere 1

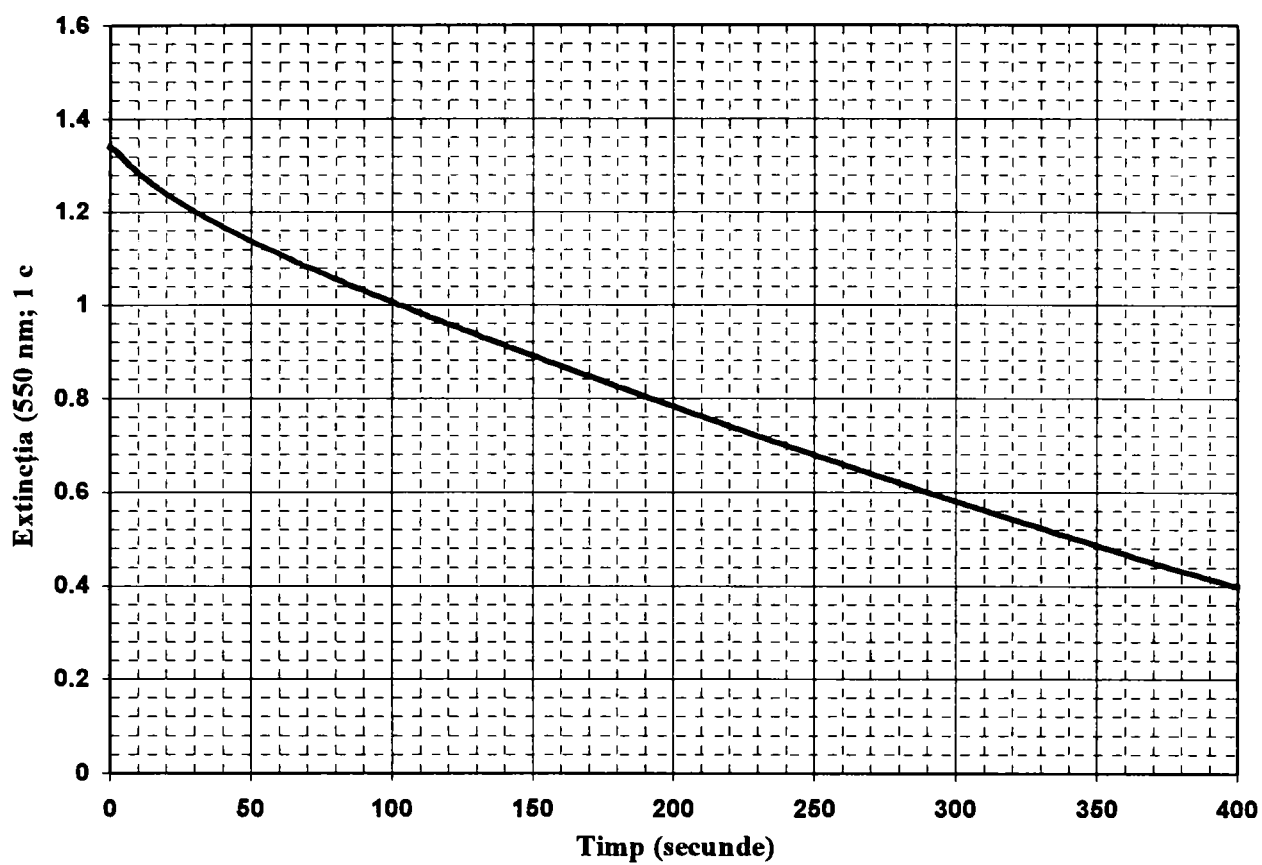


Figura 3.5. Variația extincției în funcție de timp – proba suc de mere 2

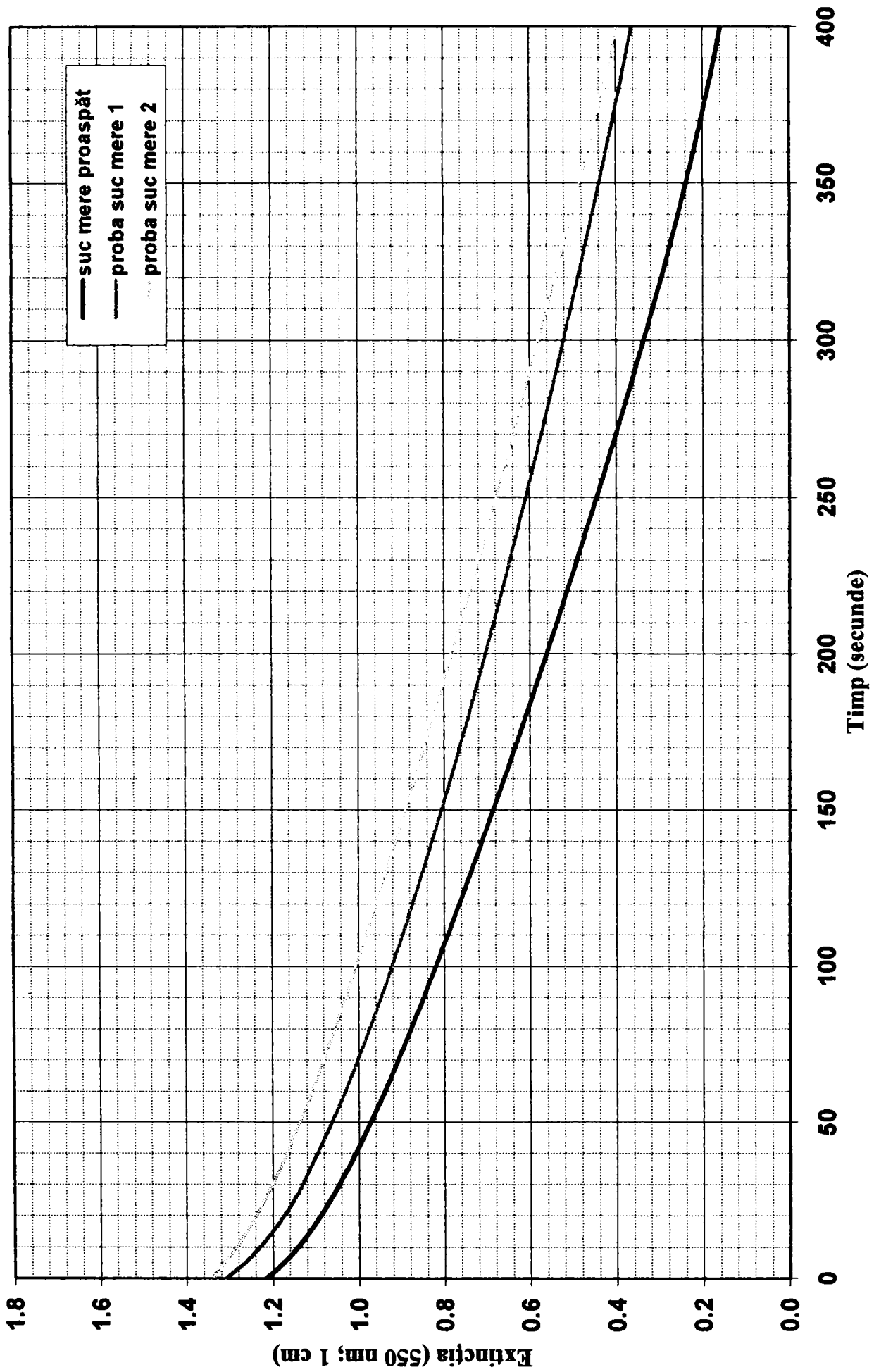


Figura 3.6. Variația extincției în funcție de timp – suc de mere, proaspăt și depreciat

Tabel 3.5.

Valorile extincției pentru suc de mere verzi

Timp, [s]	Extincția (550 nm)		
	<i>Suc mere verzi proaspăt</i>	<i>Proba suc mere verzi 1</i>	<i>Proba suc mere verzi 2</i>
0	1.30154	1.35534	1.49007
10	1.24848	1.30228	1.45068
20	1.20889	1.26232	1.41976
30	1.17359	1.22626	1.39388
40	1.13958	1.19152	1.36964
50	1.10564	1.15684	1.34564
60	1.07068	1.12130	1.32149
70	1.03441	1.08431	1.29643
80	0.99662	1.04581	1.27007
90	0.95712	1.00537	1.24217
100	0.91540	0.96262	1.21234
110	0.87177	0.91777	1.18027
120	0.82616	0.87071	1.14567
130	0.77853	0.82131	1.10814
140	0.72932	0.77016	1.06790
150	0.67862	0.71717	1.02395
160	0.62663	0.66276	0.97668
170	0.57402	0.60755	0.92566
180	0.52138	0.55205	0.87064
190	0.46890	0.49673	0.81193
200	0.41770	0.44248	0.74957
210	0.36818	0.38994	0.68359
220	0.32081	0.33962	0.61514
230	0.27648	0.29242	0.54462
240	0.23557	0.24883	0.47335
250	0.19848	0.20920	0.40296
260	0.16570	0.17414	0.33506
270	0.13727	0.14373	0.27126
280	0.11329	0.11797	0.21394
290	0.09363	0.09688	0.16461
300	0.07802	0.08008	0.12436
310	0.06591	0.06701	0.09380
320	0.05684	0.05727	0.07225
330	0.05022	0.05014	0.05816
340	0.04560	0.04524	0.04993
350	0.04310	0.04263	0.04742
360	0.04239	0.04188	0.04653
370	0.04175	0.04122	0.04580
380	0.04123	0.04071	0.04521
390	0.04077	0.04029	0.04471
400	0.04035	0.03987	0.04427

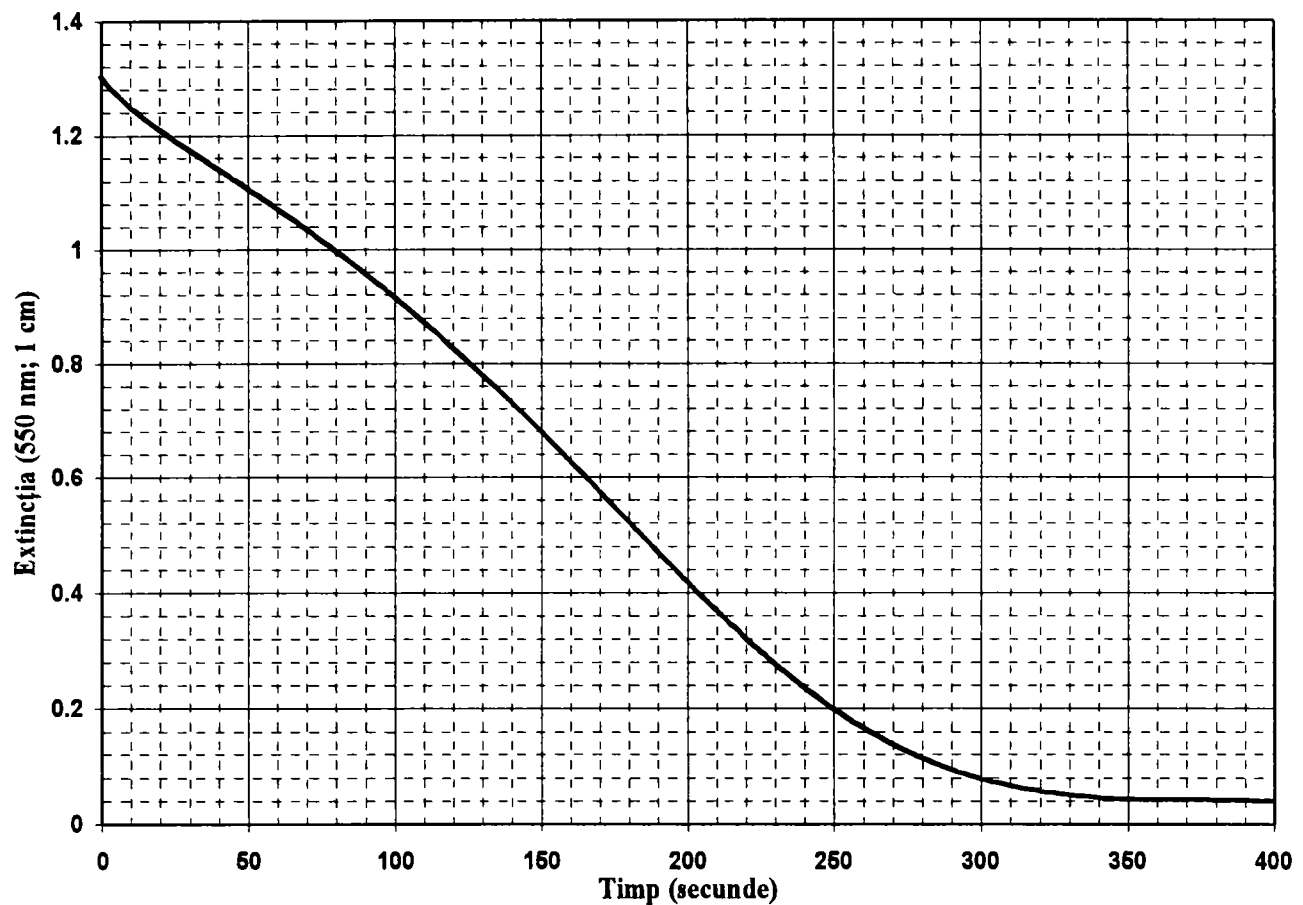


Figura 3.7. Variația extincției în funcție de timp - suc de mere verzi proaspăt

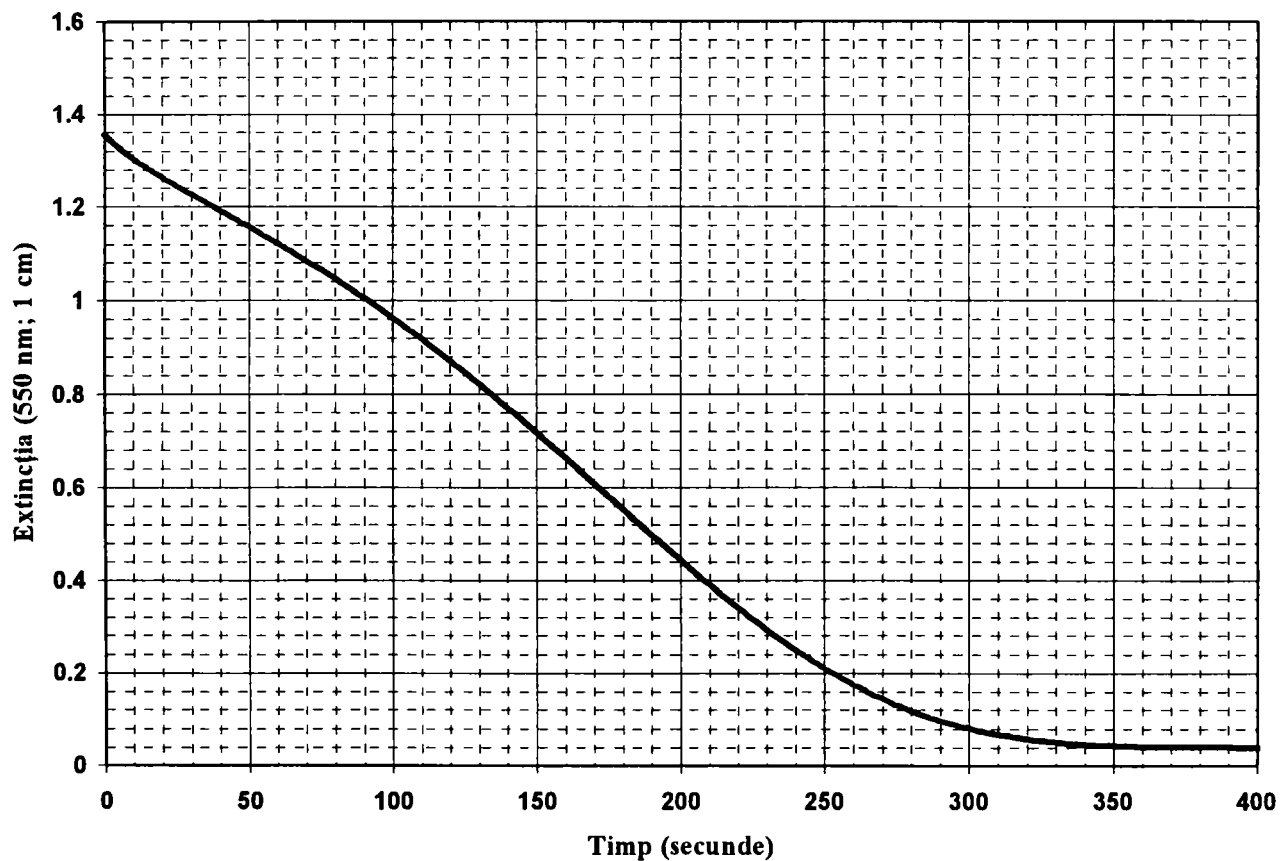


Figura 3.8. Variația extincției în funcție de timp – proba suc de mere verzi 1

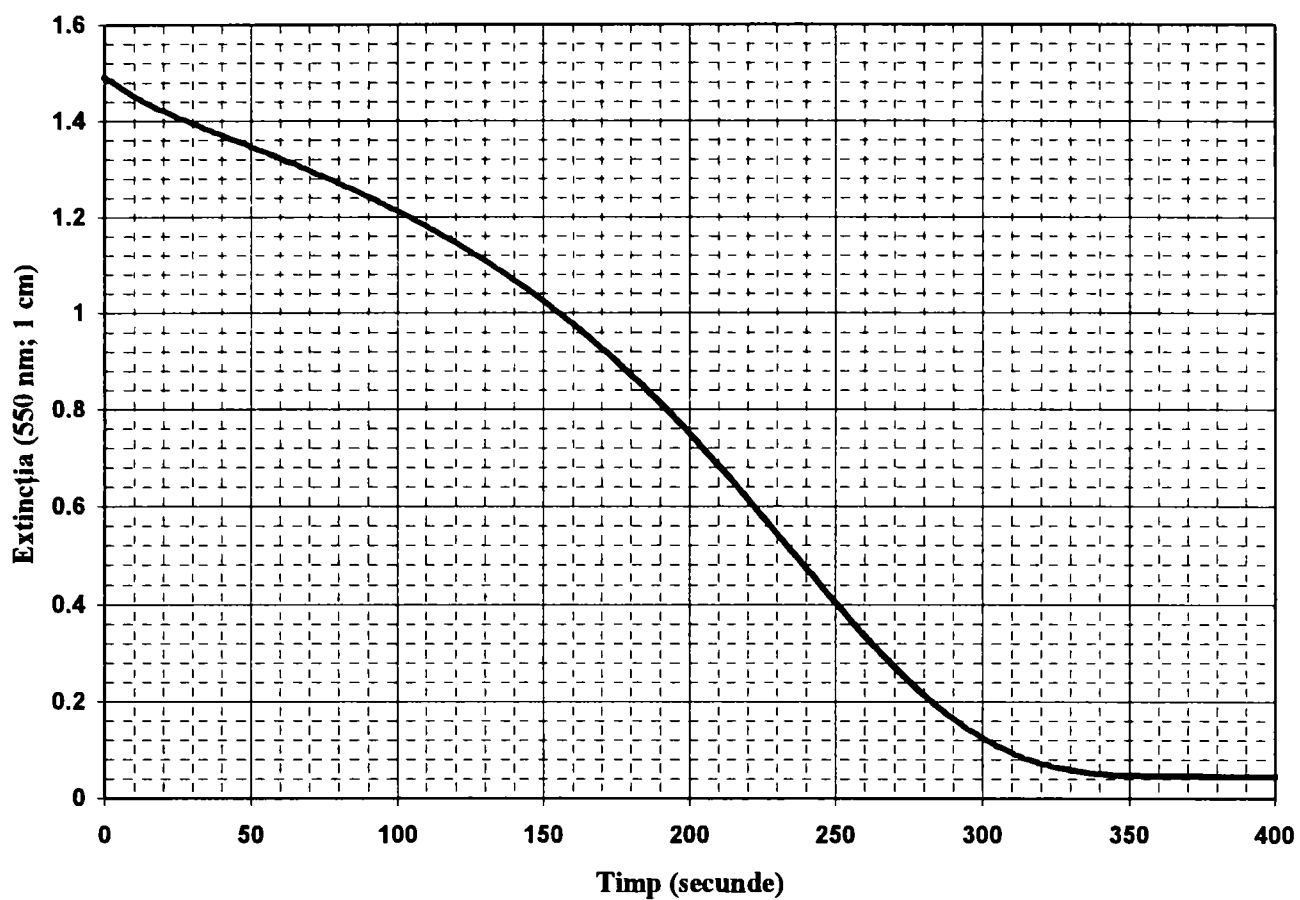


Figura 3.9. Variația extincției în funcție de timp – proba suc de mere verzi 2

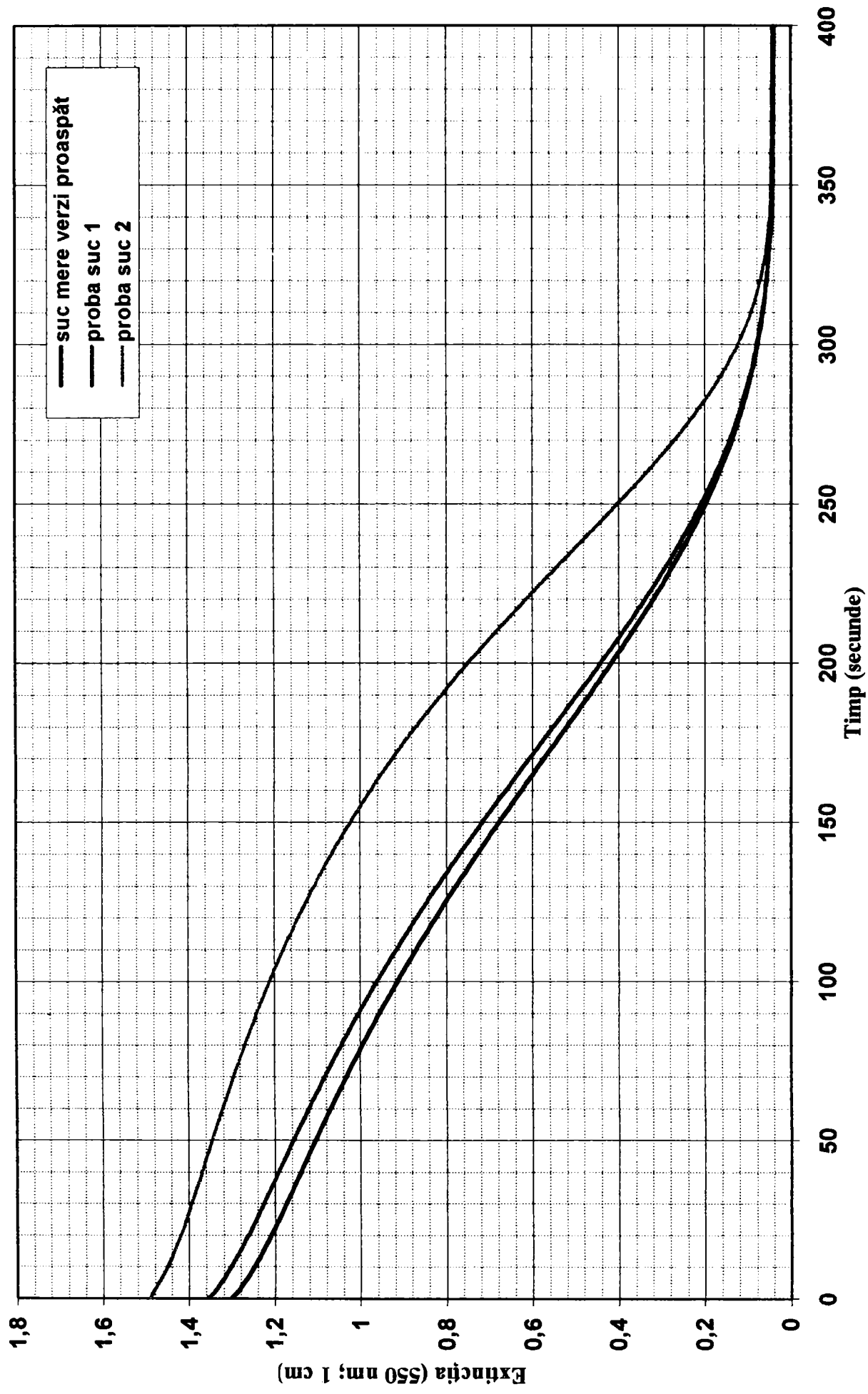


Figura 3.10. Variația extincției în funcție de timp – suc de mere verzi, proaspăt și depreciat

Capacitatea antioxidantă globală fiind invers proporțională cu timpul de decolorare a soluției de KMnO_4 , în cadrul acestui studiu este, deci, invers proporțională cu timpul în care concentrația soluției de KMnO_4 ajunge la o valoare minimă.

Din figurile prezentate (graf. 3.6. și 3.10.) se observă că **pe măsură ce sucul de mere se depreciază, capacitatea antioxidantă globală scade**, alura curbelor probelor depreciate fiind diferită de cea a probelor proaspete.

Pentru interpretarea rezultatelor se utilizează trei ipoteze:

1. Folosirea unei metode matematice, metoda dreptunghiurilor [115], prin care se calculează un raport de arii din graficele realizate, ținând seama de faptul că soluția finală, obținută prin amestecul reactivilor, fără adaosul probei de suc, are o valoare a extincției de 1,7749 (aproximativ 1,8).

Diferența între cele două sortimente de suc de mere, constă în faptul că sortimentul suc de mere verzi este obținut din concentratul de mere, a cărui tehnologie de fabricație s-a prezentat în capitolul 2, la care se adaugă zahăr, acid citric și aromă identic naturală de mere pentru corecție de gust și aromă.

Coeфициenții ($c = A/a$; A – aria suprafeței delimitate de valoarea extincției de 1,8 și 400 s; a – aria delimitată de curbele extincția = $f(\text{timp})$ ale probelor de suc de mere) rezultați din acest raport de arii redau valoric o imagine asupra variației capacității antioxidante globale a probelor de suc analizate (tabelul 3.6., figura 3.11.).

Tabel 3.6.

Capacitatea antioxidantă exprimată de valorile coeficienților c

Probele supuse analizei	Capacitatea antioxidantă globală redată de coeficienții $c = A/a$
<i>Suc de mere</i>	
Proaspăt	1,52
Proba 1	1,21
Proba 2	1,11
<i>Suc de mere verzi</i>	
Proaspăt	1,75
Proba 1	1,66
Proba 2	1,26

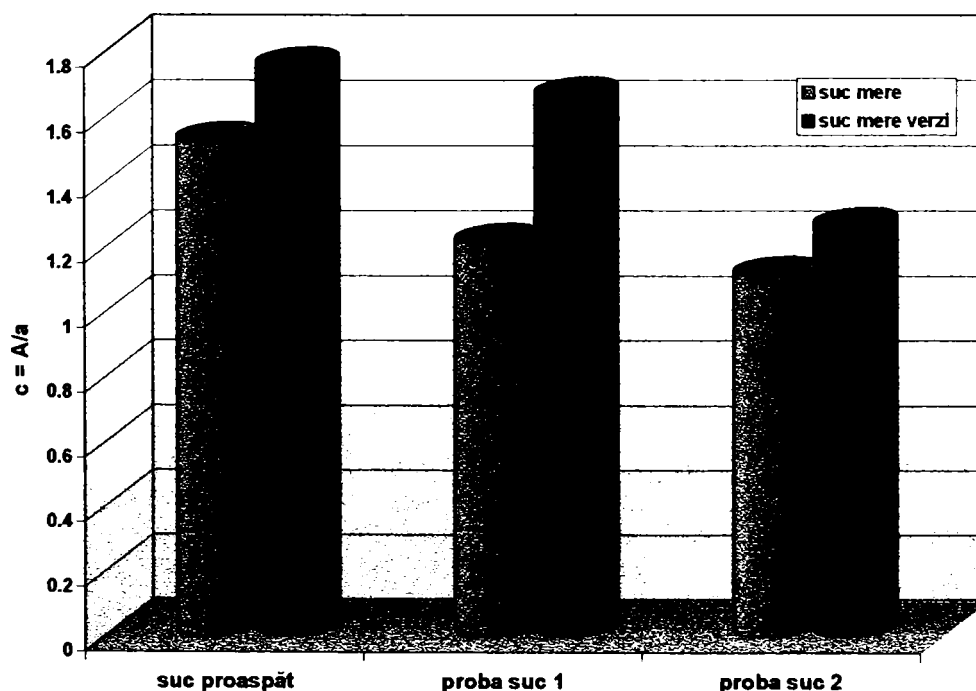


Figura 3.11. Variația capacității antioxidante globale pentru suc de mere și suc de mere verzi

Se observă (figura 3.11.) că, indiferent de natura sortimentului de suc de mere, variația capacității antioxidante globale nu prezintă diferențe semnificative și, de asemenea, se observă că odată cu deprecierea sucului de mere scade capacitatea antioxidantă globală.

2. Exprimarea relativă a capacității antioxidante globale a sucului de mere față de o soluție 1 g/l etalon de vitamina C.

Pentru a folosi această ipoteză de interpretare, s-a recurs la elaborarea curbei de etalonare [24] pentru soluția de KMnO_4 0,01 N. S-au efectuat diluții ale soluției de KMnO_4 0,01N și s-a măsurat extincția soluțiilor obținute. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.7. și figura 3.12.

Tabel 3.7.

Diluțiile soluției de KMnO_4 , 0,01 N, cu $F = 1,006$, și extincțiile măsurate

Diluția v/v	Concentrația soluției de KMnO_4 , [mg/l]	Extincția (550 nm)	Diluția v/v	Concentrația soluției de KMnO_4 , [mg/l]	Extincția (550 nm)
1 : 0,5	212,00	2,2643	1 : 10	28,90	0,3665
1 : 0,7	187,06	2,0747	1 : 11	26,50	0,3445
1 : 0,9	167,36	1,8282	1 : 12	24,46	0,3115
1 : 1	159,00	1,7749	1 : 13	22,71	0,2970
1 : 1,5	127,20	1,4647	1 : 14	21,20	0,2791
1 : 2	106,00	1,2250	1 : 15	19,87	0,2885
1 : 2,5	90,86	1,0565	1 : 16	18,70	0,2646
1 : 3	79,50	0,9192	1 : 17	17,66	0,2619
1 : 3,5	70,66	0,8378	1 : 18	16,73	0,2457
1 : 4	63,60	0,7423	1 : 19	15,90	0,2353
1 : 4,5	57,82	0,6845	1 : 20	15,14	0,2283
1 : 5	53,00	0,6291	1 : 25	12,23	0,1950
1 : 5,5	48,92	0,5893	1 : 30	10,26	0,1590
1 : 6	45,43	0,5505	1 : 35	8,83	0,1547
1 : 6,5	42,40	0,5204	1 : 40	7,75	0,1419
1 : 7	39,75	0,4842	1 : 50	6,23	0,1234
1 : 7,5	37,41	0,4658	1 : 60	5,21	0,1115
1 : 8	35,33	0,4115	1 : 70	4,48	0,1006
1 : 8,5	33,47	0,3970	1 : 80	3,92	0,0937
1 : 9	31,80	0,3931	1 : 100	3,15	0,0908

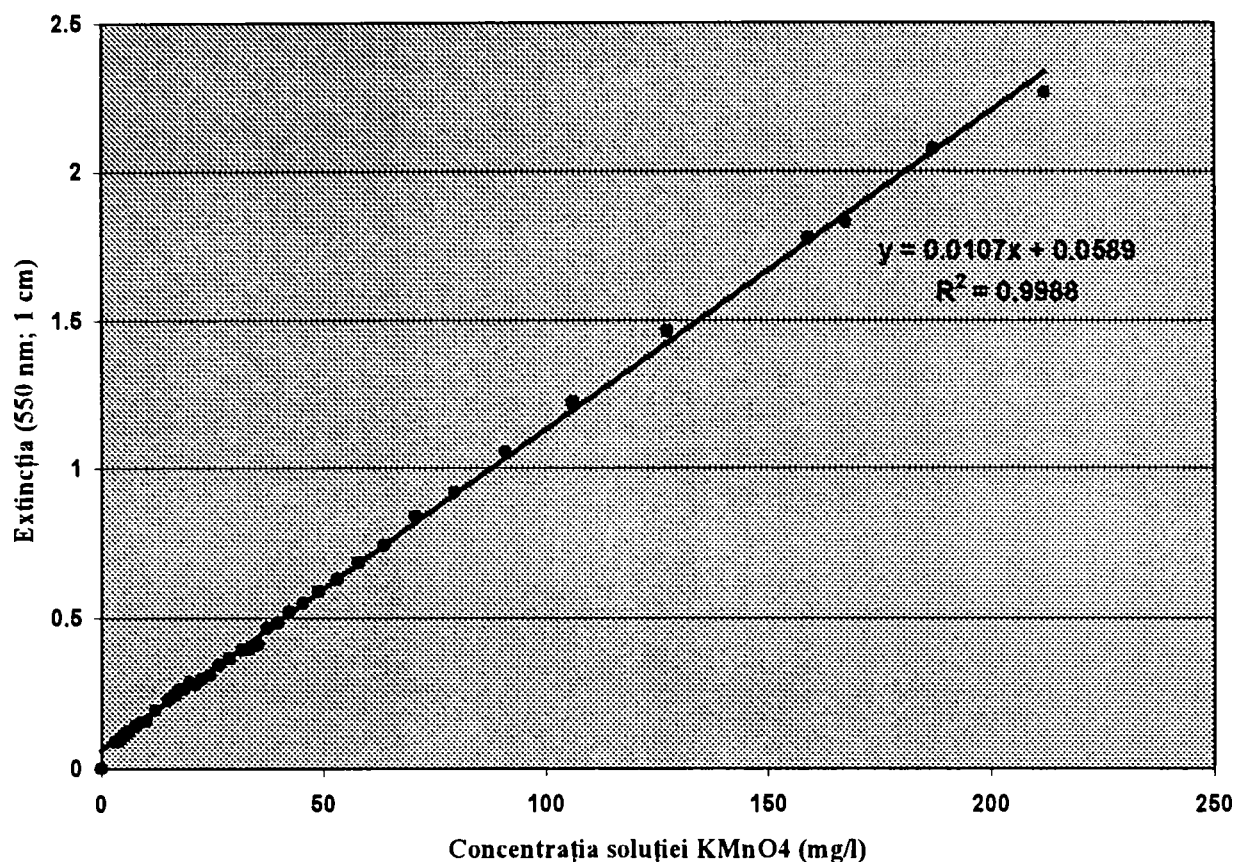


Figura 3.12. Curba de etalonare pentru soluția de KMnO_4

Soluția etalon de vitamina C 1 g/l se analizează în aceleași condiții ca și probele de suc de mere, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.8. și figura 3.13.

Tabel 3.8.

Valorile extincției pentru soluția etalon de vitamina C

Timp, [s]	Extincția (550 nm)	Timp, [s]	Extincția (550 nm)
0	1,03865	210	0,19780
10	0,93887	220	0,17646
20	0,86688	230	0,15661
30	0,80754	240	0,13820
40	0,75569	250	0,12149
50	0,70872	260	0,10644
60	0,66505	270	0,09306
70	0,62419	280	0,08146
80	0,58538	290	0,07154
90	0,54814	300	0,06316
100	0,51262	310	0,05627
110	0,47831	320	0,05083
120	0,44509	330	0,04670
130	0,41318	340	0,04471
140	0,38237	350	0,04403
150	0,35254	360	0,04349
160	0,32393	370	0,04299
170	0,29634	380	0,04257
180	0,26980	390	0,04218
190	0,24454	400	0,04187
200	0,22052		

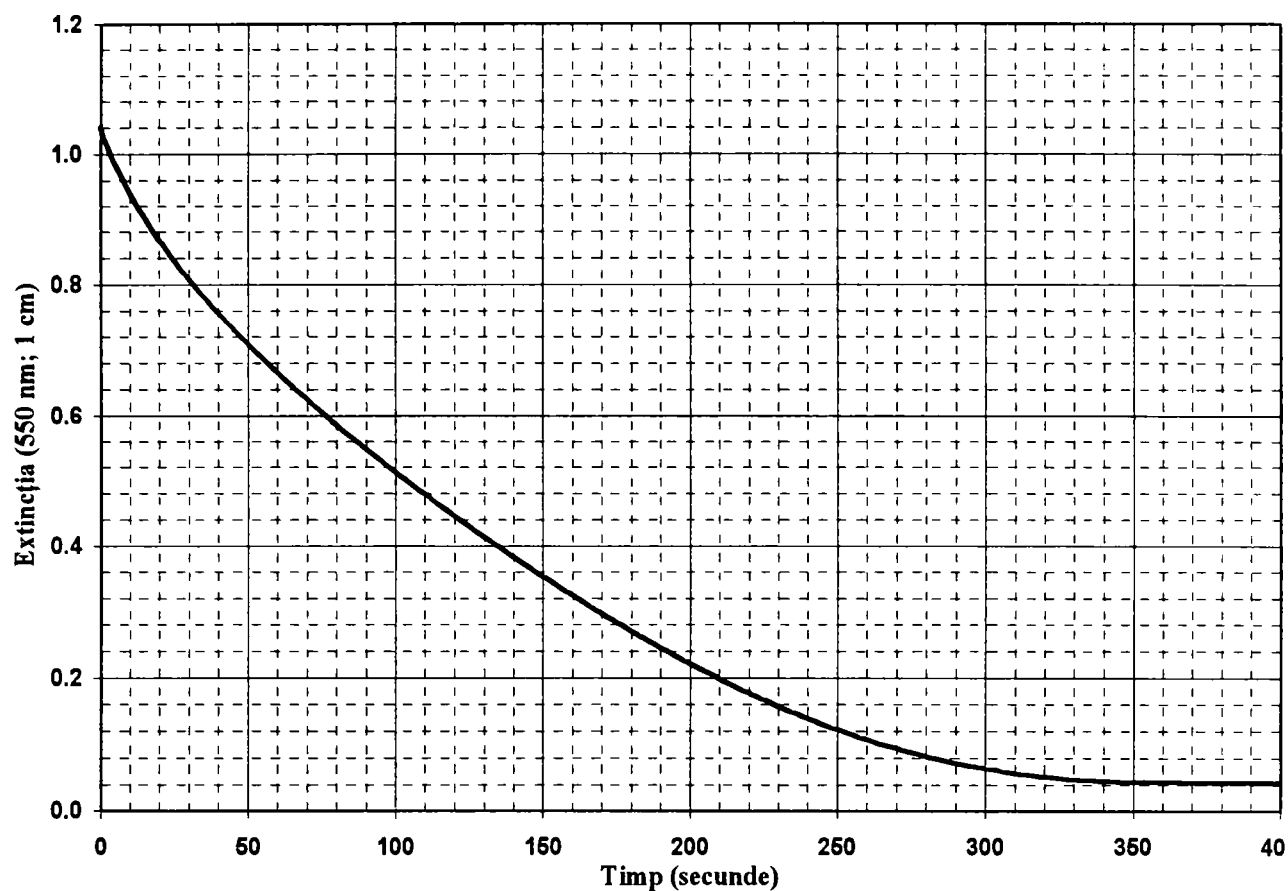


Figura 3.13. Variația extincției în funcție de timp – soluție etalon (1 g/l) vitamina C

Variația extincției în funcție de timp pentru suc de mere și soluția etalon este prezentată în figura 3.14.

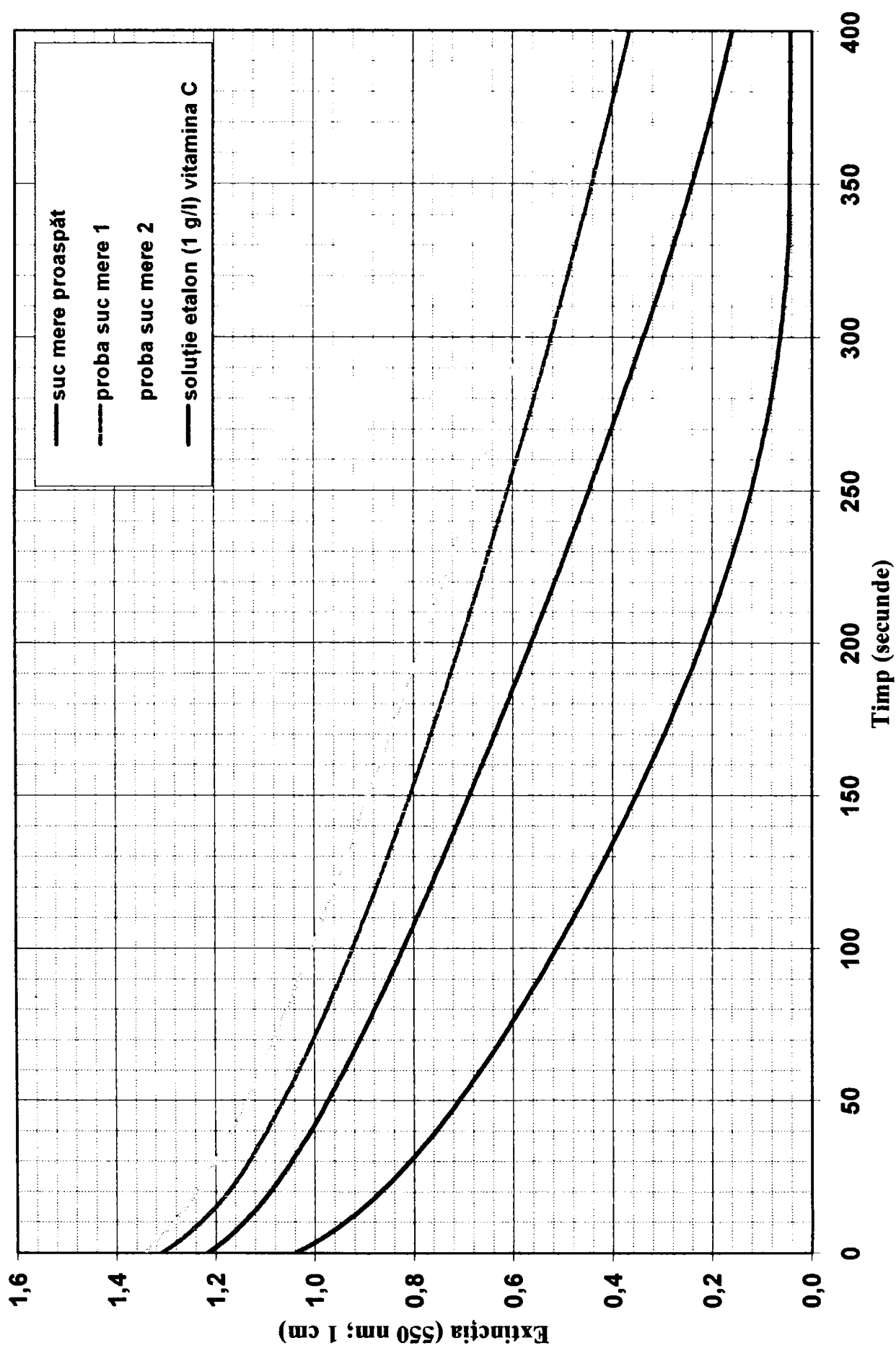


Figura 3.14. Variația extincției în funcție de timp – suc de mere și soluție etalon vitamina C

Exprimarea relativă a capacității antioxidante globale a sucului de mere față de soluția etalon de vitamina C se realizează astfel:

- se alege timpul de 250 s la care concentrația soluției de KMnO_4 tinde spre valori minime (figura 3.13.);
- pe baza curbei de etalonare, se stabilesc valorile concentrațiilor soluției de KMnO_4 corespunzătoare soluției etalon de vitamina C 1 g/l și probelor de suc de mere (tabelul 3.9.) și se reprezintă grafic (figura 3.15.);

Tabel 3.9.

Concentrația soluției de KMnO_4 [mg/l] determinată din curba de etalonare

Probe analizate	Extincția (550 nm), la 250 s	Concentrația sol. KMnO_4 [mg/l]
Soluție etalon de vitamina C	0,12149	5,85
Suc de mere proaspăt	0,44648	36,22
Proba suc de mere 1	0,61024	51,53
Proba suc de mere 2	0,67863	57,92

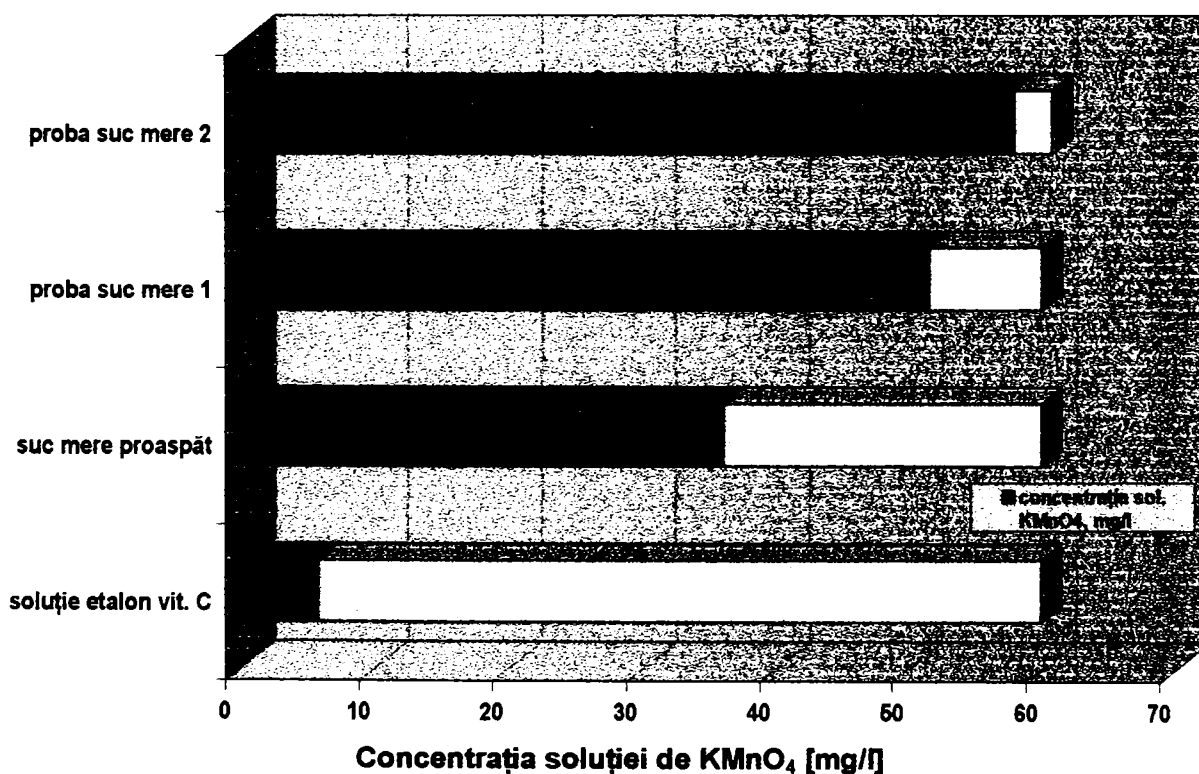


Figura 3.15. Exprimarea relativă a capacității antioxidante globale a probelor de suc de mere

- considerând că soluția etalon de vitamina C 1 g/l, are o capacitate antioxidantă (CA) de 100%, pentru probele de suc de mere analizate vom avea conform figurii 3.15.:

$$CA_{\text{suc proaspăt}} = 43,91\%$$

$$CA_{\text{proba suc 1}} = 15,64\%$$

$$CA_{\text{proba suc 2}} = 5,30\%$$

Și în această situație se observă aceeași variație a capacității antioxidante globale a probelor de suc de mere analizate și anume **scăderea capacității antioxidante odată cu deprecierea sucului.**

3. Metoda indirectă ce utilizează prelucrarea prin regresie liniară a unei anumite porțiuni din curba extincție funcție de timp.

Se alege un interval de timp: 50 – 200 s, interval în care alura curbei extincție = $f(\text{timp})$ se apropie mult de forma liniară, se transformă valorile extincției din acest interval de timp în valori ale concentrației soluției de KMnO_4 , se reprezintă grafic și panta dreptei obținute prin regresie liniară redă valoric variația capacității antioxidante globale a sucului de mere. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.10. și figura 3.16.

Tabel 3.10.

Concentrația soluției de KMnO_4 , mg/l, determinată din curba de etalonare

Timp, [s]	Suc de mere proaspăt		Proba suc de mere 1		Proba suc de mere 2	
	Extincția (550 nm)	Concentrația sol. KMnO_4 [mg/l]	Extincția (550 nm)	Concentrația sol. KMnO_4 [mg/l]	Extincția (550 nm)	Concentrația sol. KMnO_4 [mg/l]
50	0,97232	85,366	1,06240	93,785	1,13645	100,705
60	0,93935	82,285	1,03125	90,873	1,10795	98,042
70	0,90814	79,368	1,00199	88,139	1,08099	95,522
80	0,87811	76,561	0,97430	85,551	1,05493	93,087
90	0,84898	73,839	0,94777	83,072	1,02976	90,734
100	0,82059	71,184	0,92243	80,704	1,00552	88,469
110	0,79288	68,596	0,89800	78,420	0,98162	86,235
120	0,76570	66,056	0,87437	76,212	0,95819	84,045
130	0,73910	63,570	0,85134	74,059	0,93519	81,896
140	0,71291	61,122	0,82888	71,960	0,91253	79,778
150	0,68709	58,709	0,80682	69,899	0,89017	77,688
160	0,66157	56,324	0,78544	67,900	0,86815	75,630
170	0,63648	53,979	0,76473	65,965	0,84621	73,580
180	0,61156	51,650	0,74411	64,038	0,82465	71,565
190	0,58706	49,360	0,72405	62,163	0,80316	69,557
200	0,56283	47,096	0,70443	60,329	0,78196	67,575

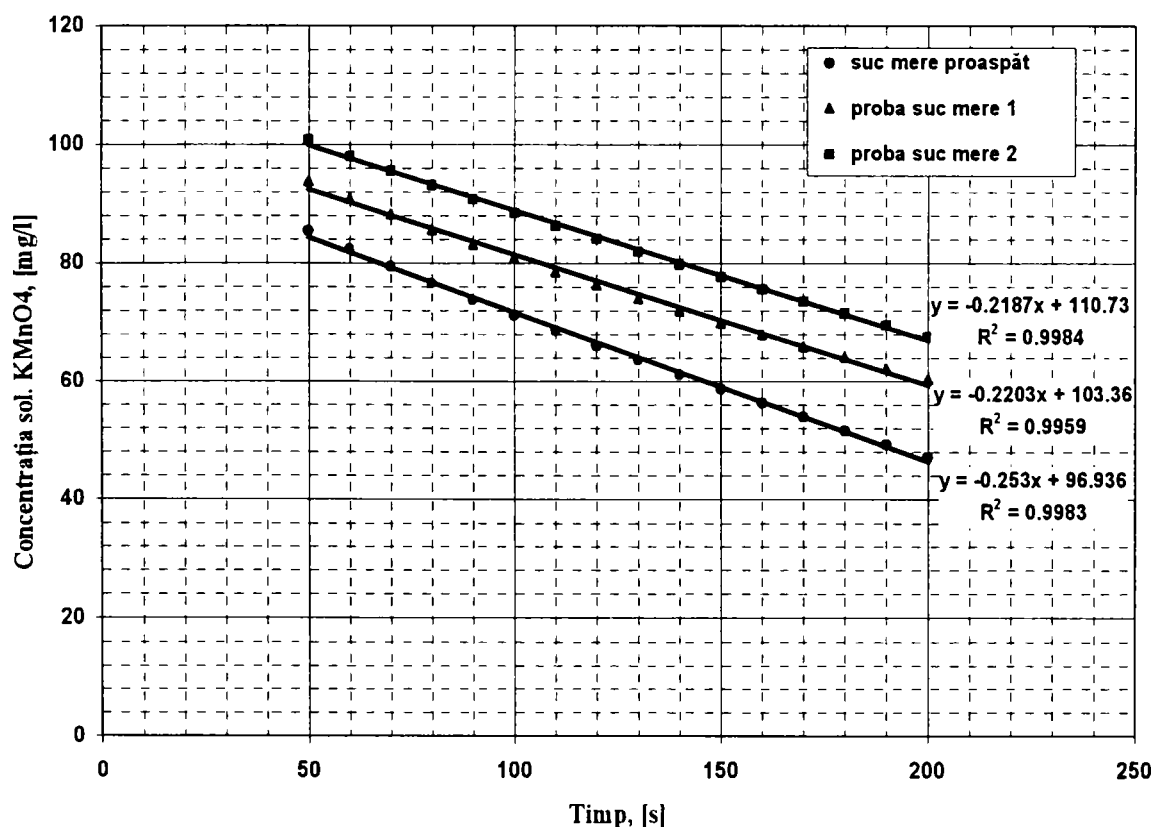


Figura 3.16. Variația concentrației sol. KMnO_4 în funcție de timp – suc de mere proaspăt și depreciat

Din figura 3.16. reies următoarele concluzii:

- capacitatea antioxidantă globală a sucului de mere este mai mare cu cât panta dreptei obținute prin regresie liniară este mai mare;
- se reliefează aceeași variație a capacității antioxidante globale a sucului de mere proaspăt față de cel depreciat (scăderea capacității antioxidante odată cu deprecierea sucului).

3.5. Studiul cromatografic al compușilor potențatori de aromă din suc de mere

Calitatea senzorială a produselor horticole a căpătat o largă extindere, cu gustul și aroma acestora.

Tradițional, aroma produsului horticol a fost măsurată cu ajutorul simțurilor (paletii de senzații), care este o procedură scumpă și subiectivă. Alternativ, tehnicile instrumentale cum ar fi HPLC și GC cu analiza headspace, pot fi folosite pentru a identifica și doza individual componenții de aromă.

Aroma de mere determină nu numai o calitate senzorială (a produsului horticol), ea este de asemenea un bun indicator de estimare a gradului de coacere și a maturității fructelor. Schimbările ce se pot produce în aroma merelor în timpul depozitării în atmosferă controlată, pot indica condiții improprii de depozitare [38, 39, 41, 140].

Recent, au fost dezvoltate noi aparate pentru analize de componente volatile, cum ar fi „nasurile” electronice. Aceste „nasuri” electronice oferă un profil al aromei din orice produs într-o manieră rapidă și ușoară. Principiile pe care nasul electronic se bazează sunt similare cu ale sistemului olfactiv uman. Lista senzațiilor nespecifice oferă pentru câțiva componenți de aromă, sau amestecuri, o „amprentă” tipică.

Din diferite soiuri de mere au fost distilate uleiuri esențiale, iar prin analiză GC cuplată cu spectrometrie de masă au fost identificate fracțiunile volatile (tabelul 3.10.). Aceste uleiuri conțin, în medie, esteri, alcooli și aldehide; acetatul de butil și hexil sunt cei mai importanți esteri, iar butanolul și hexanolul sunt cei mai reprezentativi alcooli. Acești componenți pot fi utilizați, de exemplu, pentru calibrarea nasului electronic [43, 134, 137, 152].

Tabel 3.10.

Compoziția în fracțiuni volatile [140] a uleiurilor volatile din 2 soiuri de mere [%]

Component	Soiuri mere	Jonagold	Golden delicios
N – acetat de butil		18,2	11,8
2-metil-1-butil acetat		3,18	1,46
Butanol		1,30	0,66
Acetat de pentil		0,94	0,67
Trans-2-hexenal		0,90	2,44
Butanoat de butil		0,43	1,37
Acetat de hexil		17,43	9,68
Trans-2-hexenil acetat		0,75	0,93
Propionat de hexil		1,43	1,50
Hexanol		17,59	15,57
Trans-2-hexenol		1,47	2,47
Butanoat de hexil		0,97	2,46
Hexanoat de butil		2,85	6,85
Hexil-2-metil butanoat		12,66	5,11
2-furancarboxaldehida		1,10	2,85
Benzaldehida		1,82	4,76
Hexanoat de hexil		14,67	22,9
Trans-2-decanal		0,93	1,81
Trans-2-hexenil hexanoat		0,13	0,07
3-hidroxiutanoat		0,12	0,06

În lucrarea de față s-a urmărit identificarea principalilor compuși potențatori de aromă, folosind baza de date existentă din cadrul laboratorului de Biochimie al Facultății de Horticultură, USAMV București. S-au analizat suc de mere cu aromă naturală și suc de mere cu aromă sintetică, punctându-se componența majoritară a fracțiunilor volatile din aroma naturală și din aroma sintetică de mere.

Sucurile au fost supuse extracției prin hidrodistilare într-o instalație CLAVENGEL (figura 3.17.) cu captare în pentan și analizate cromatografic.

Condițiile de analiză GC au fost următoarele:

- faza staționară: DB 5ms, dimensiunile coloanei fiind 30m x 0,25mm și grosimea filmului de 0,5 μm;
- temperatura coloanei de 40°C, menținere 3 minute, apoi încălzire cu 4°C/min până la 300°C;
- gaz purtător: azot;
- debit: 1 ml/min;
- injecție: split - splitless;
- cantitate injectată: 0,5μl;
- temperatura injector: 300°C;
- tip detector: cu ionizare în flacără (FID);
- temperatura detector: 300°C;
- temperatura liniei de transfer: 250°C.

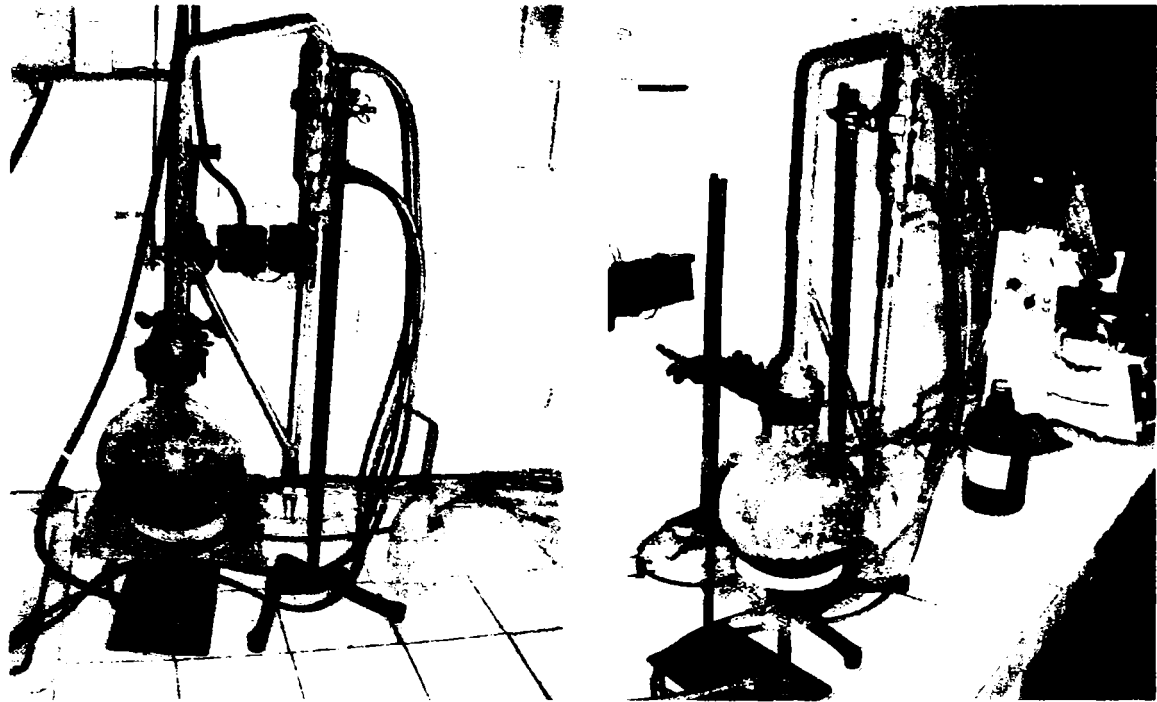


Figura 3.17. Instalația de hidrodistilare CLAVENGEL

Extractul pentanic s-a analizat prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie IR cu transformata Fourier, pe un aparat de tip NEXUS - NICOLET (figurile 3.18. și 3.19.).

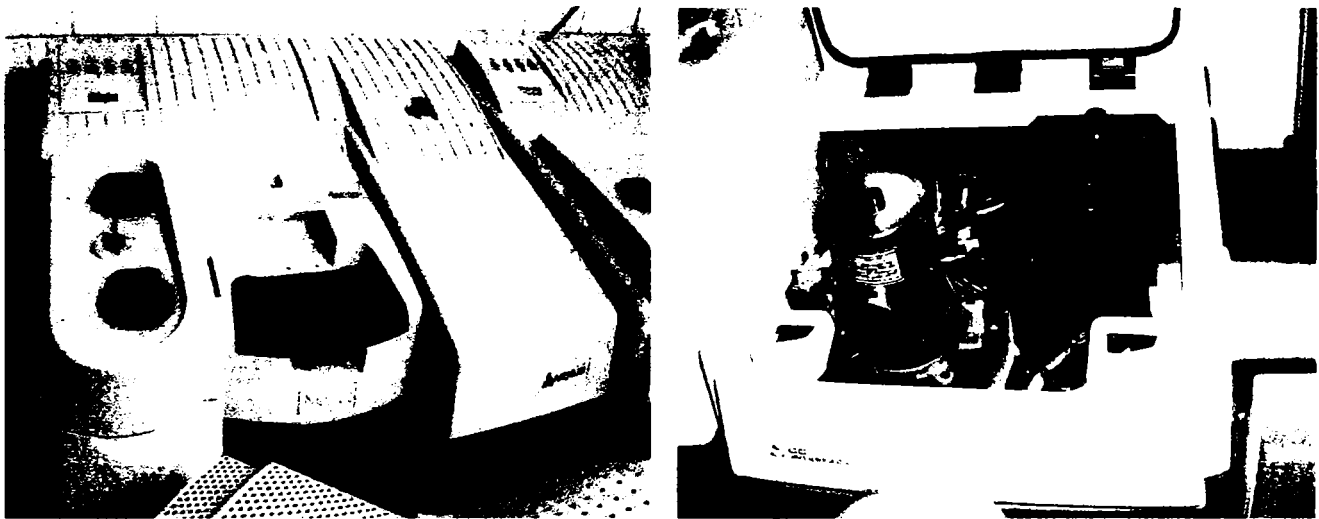


Figura 3.18. Spectrometru IR NEXUS – NICOLET

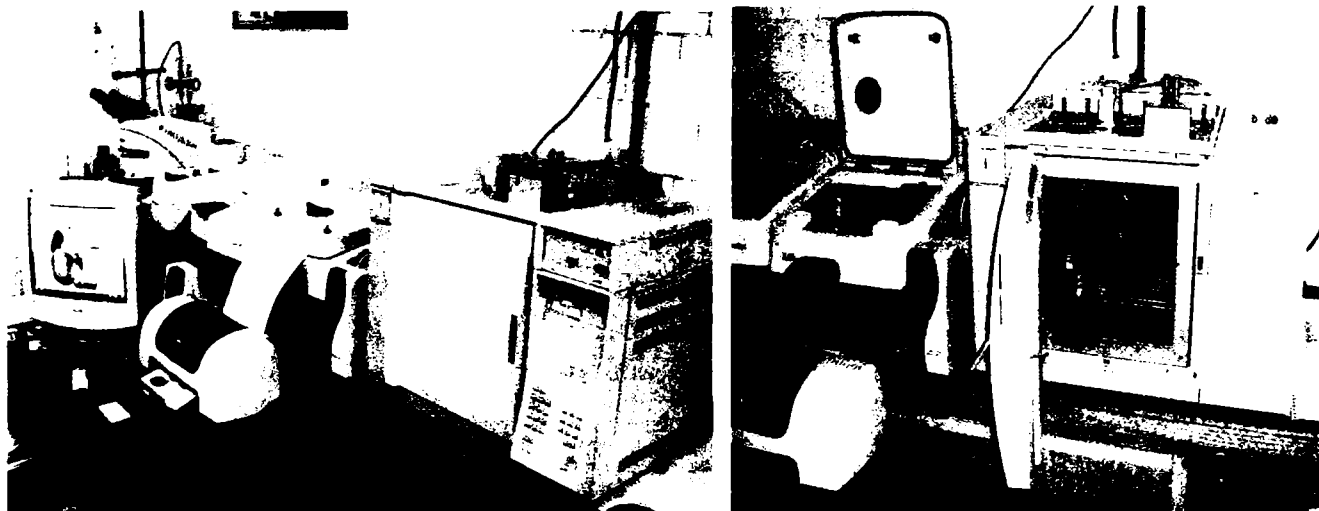


Figura 3.19. Cromatograf de gaze cuplat cu spectrometru IR

Condițiile analizei FT - IR au fost:

- domeniu scanare: 4000 - 110 cm^{-1} ;
- viteza oglină: 1,8 sec;
- viteza scanare: 1,1 sec;
- temperatura celulei: 250°C;
- timp de achiziție a datelor: 60 minute;
- tip detector: MVT/N₂ lichid.

Cromatogramele, spectrele IR a compușilor identificați și centralizarea acestora sunt prezentate în figurile 3.20. - 3.38. și tabelele 3.11, 3.12.

Tabel 3.11.

Compușii potențatori de aromă identificați din sucul de mere cu aromă naturală

Nr. crt.	Compusul	Timpul de retenție, [min]	Aria picului, % (din cromatograma GC)
1	Etanol	1,60	20,869
2	Acetat de etil	2,50	6,271
3	1 - butanol	6,25	15,172
4	Acetat de propil	8,00	6,893
5	Acetat de 2-etil butil	10,17	0,115
6	2-nonenal	10,24	2,974
7	Alcool izoamilic	10,3	11,027
8	2 - heptenal	11,5	3,312
9	1 - hexanol	14,5	15,735
10	Acetat de heptil	16,15	4,626

Tabel 3.12.

Compușii potențatori de aromă identificați din sucul de mere cu aromă sintetică

Nr. crt.	Compusul	Timpul de retenție, [min]	Aria picului, % (din cromatograma GC)
1	Acetal	7,7	0,323
2	1,2 - propandiol	10,2	0,742
3	Propionat de butil	17,3	0,099
4	2-metil-propanoat de butil	19,3	0,022
5	Acetat de 2-hexen-1-il	22,2	0,062
6	2 - heptanol	25,3	0,218
7	Propionat de hexil	26,2	0,032

Sucul de mere analizat se poate defini ca suc natural de fructe, conform exemplificării de la începutul acestui capitol, analiza compușilor potențatori de aromă realizată evidențiind următoarele aspecte:

- număr mic de compuși (picuri) în sucul de mere cu aromă sintetică;
- componența aromei sintetice în esteri (mai stabili, mai ieftini);
- existența unor compuși stabilizatori de aromă în cadrul aromei sintetice (de ex. propandiol);
- componența aromei naturale în esteri, alcooli și aldehide.

În concluzie, sucul de mere cu aromă naturală conține compuși potențatori de aromă identificați în fructe, materie primă.

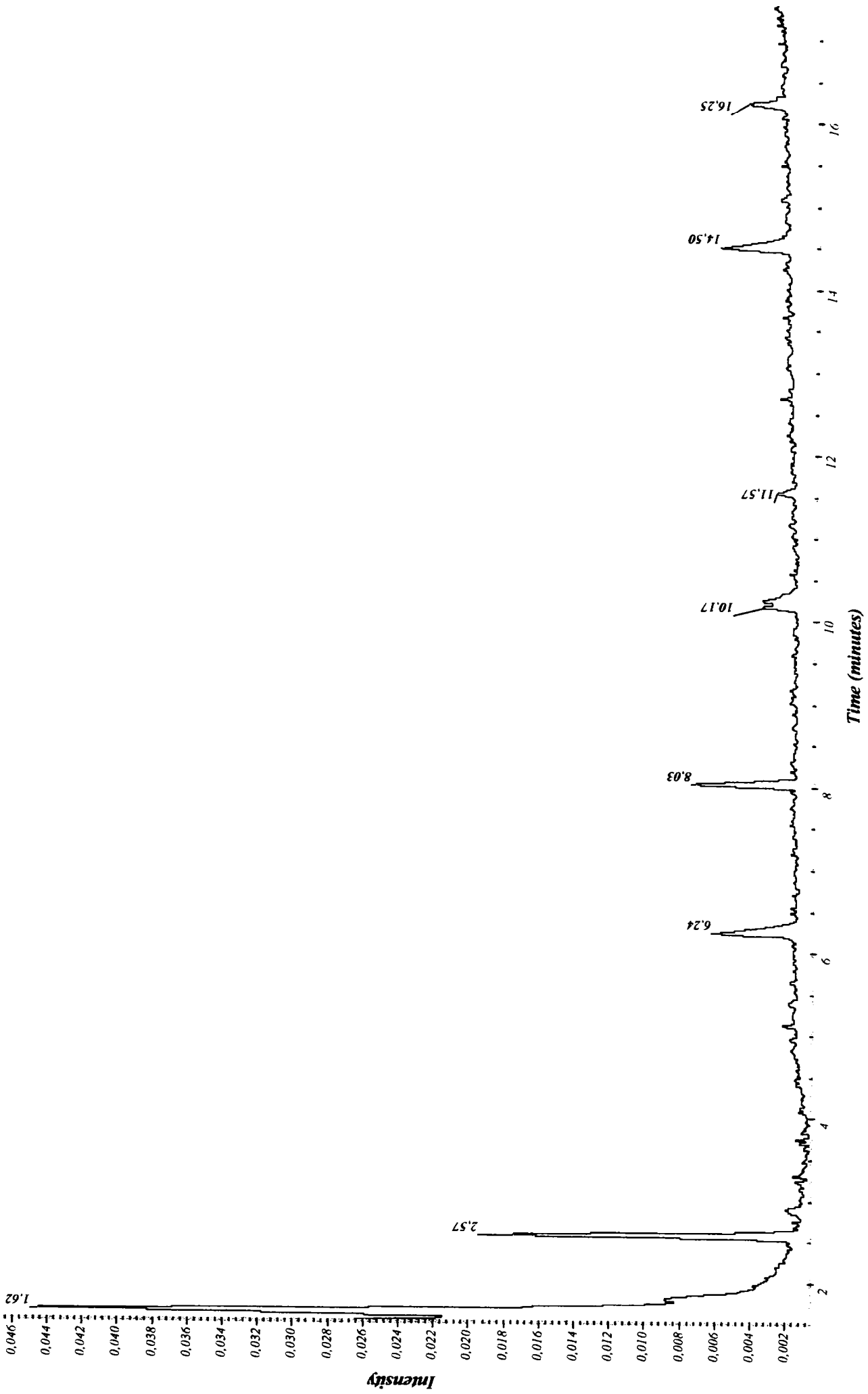


Figura 3.20. Cromatograma probei suc de mere cu aromă naturală

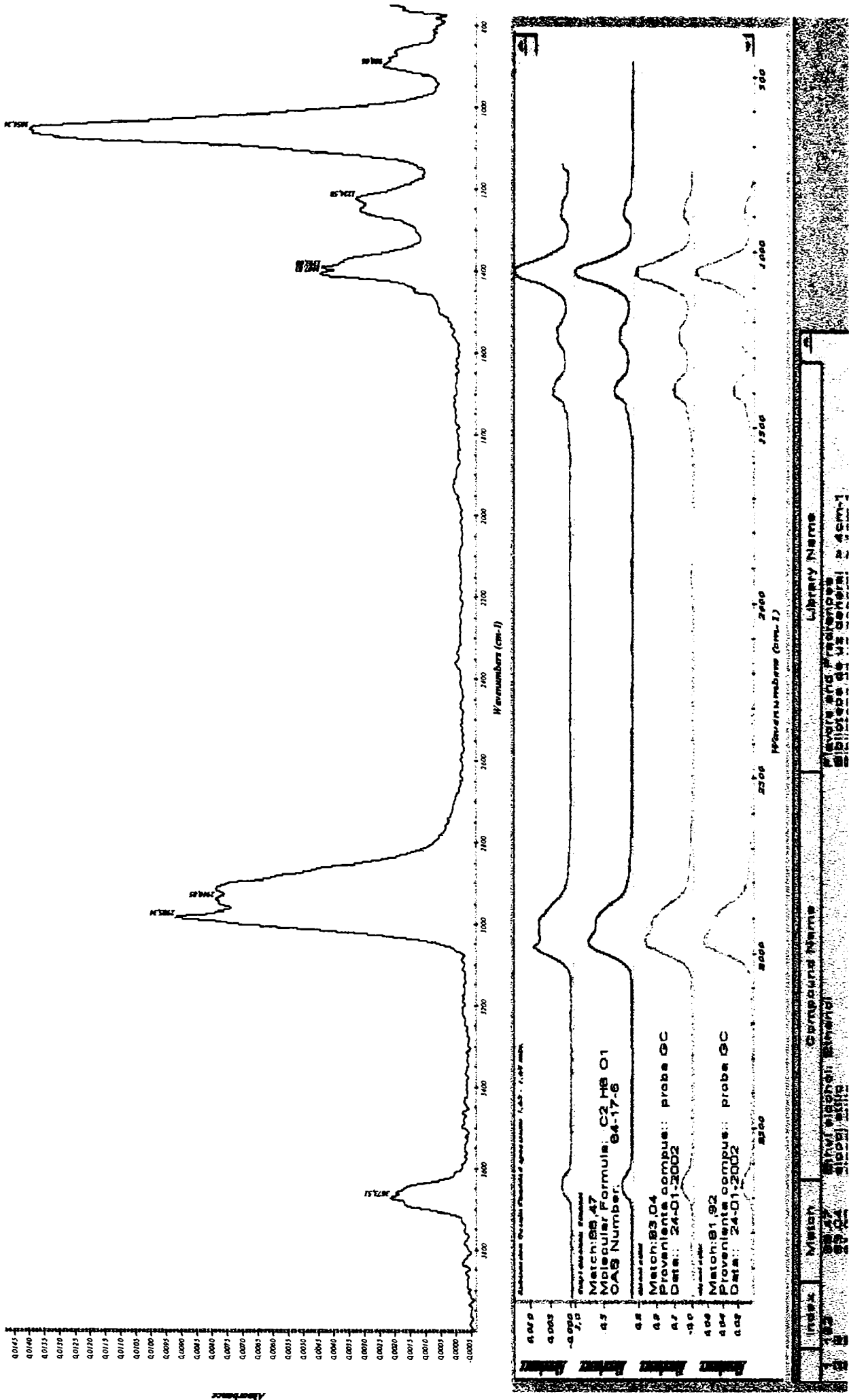


Figura 3.21. Spectrul în IR al alcoolului etilic; $t_r = 1,6$ min

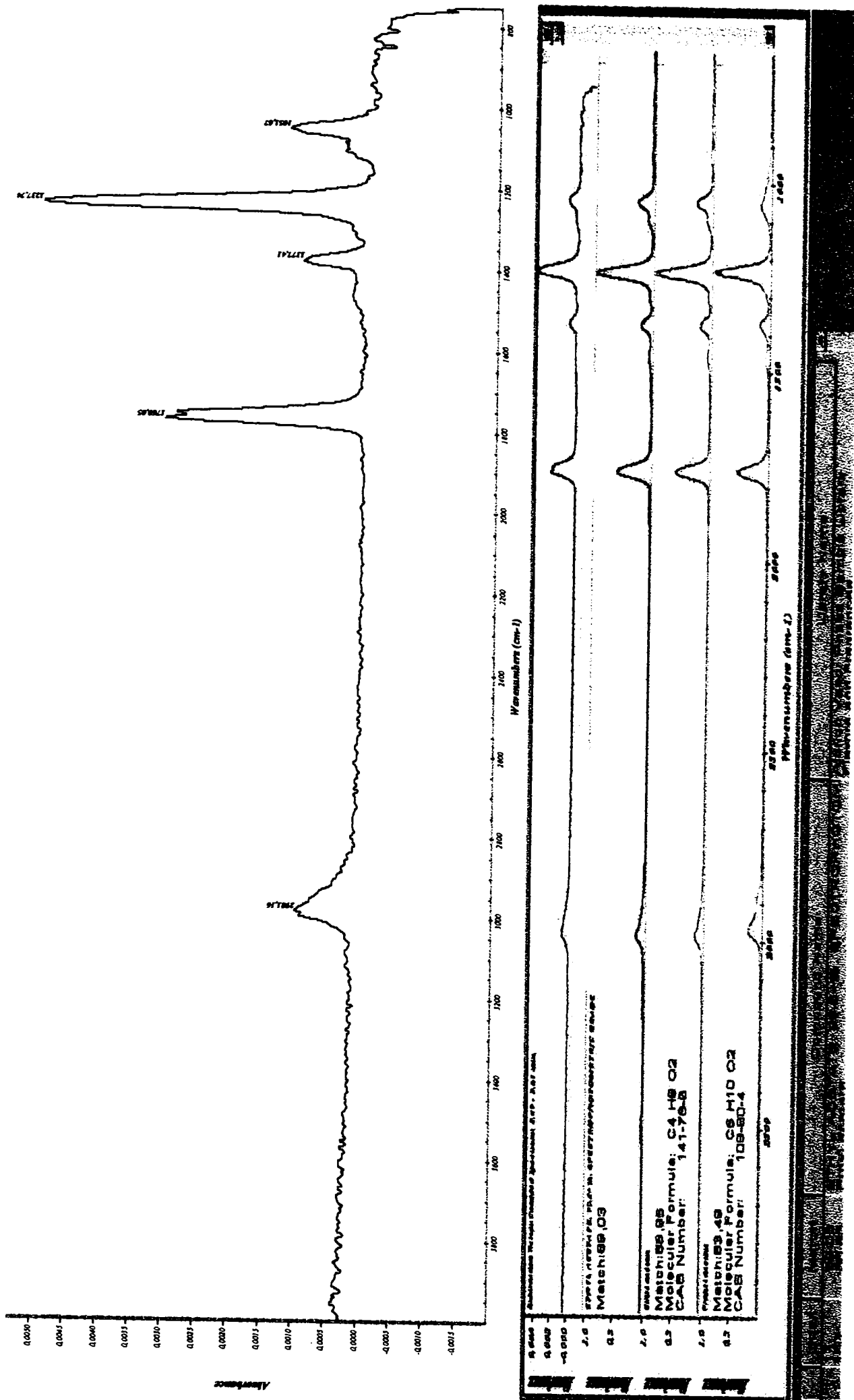


Figura 3.22. Spectrul în IR al acetatului de etil; $t_R = 2,5$ min

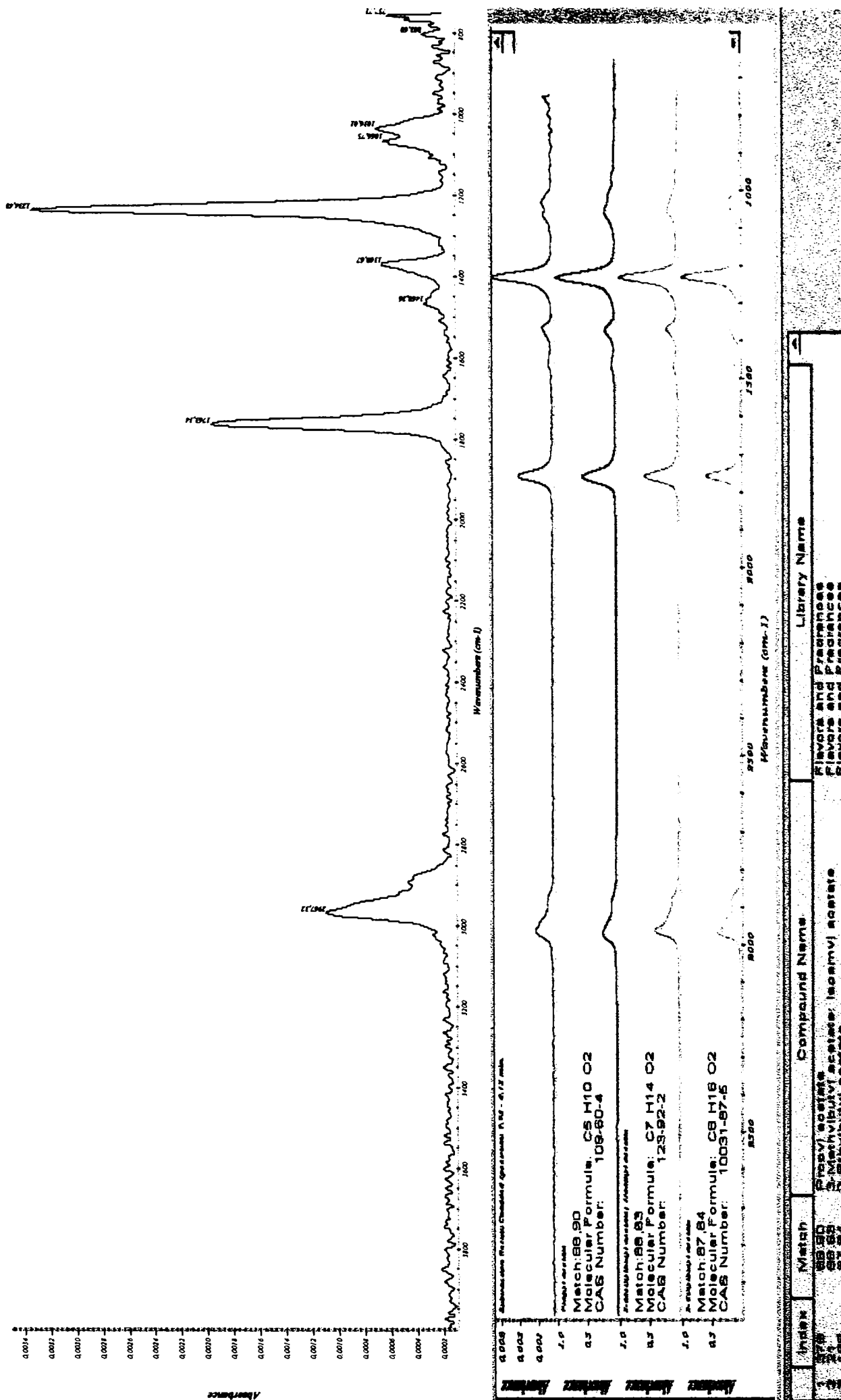


Figura 3.24. Spectrul în IR al acetatului de propil; $t_R = 8,00$ min

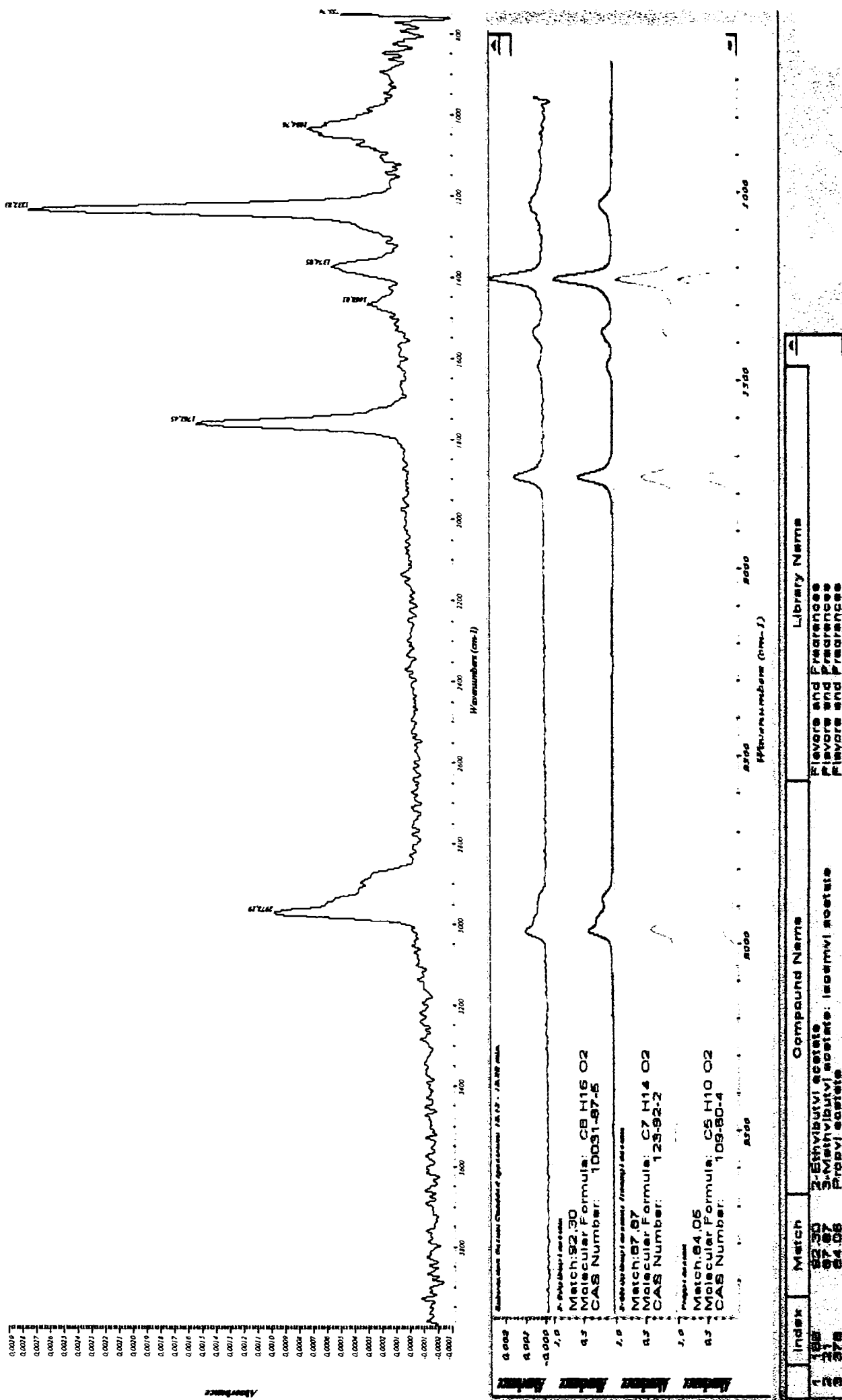


Figura 3.25. Spectrul în IR al acetatului de 2-etil-butil; $t_R = 10,17$ min

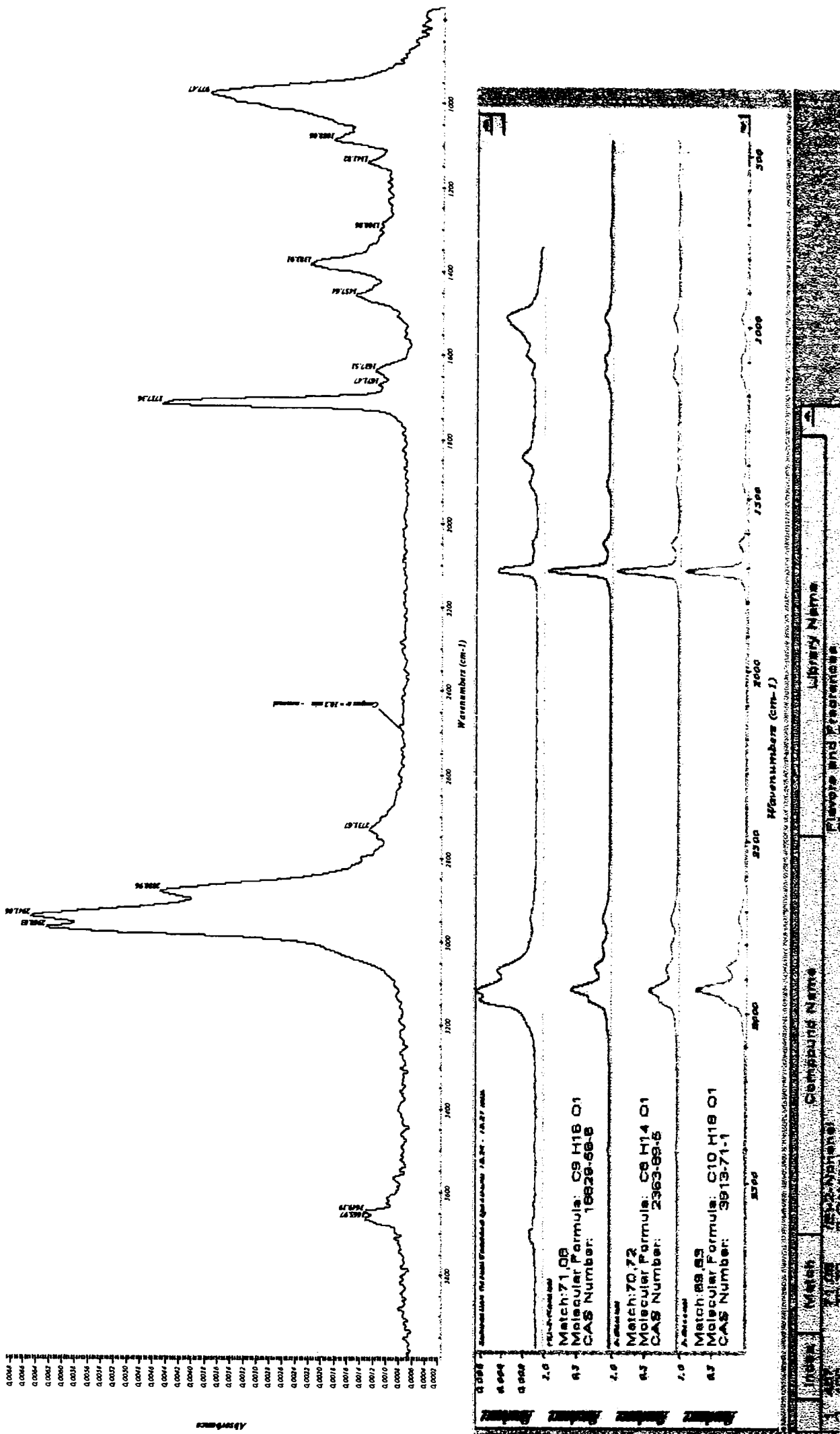


Figura 3.26. Spectrul în IR al 2-nonenal $t_R = 10,24$

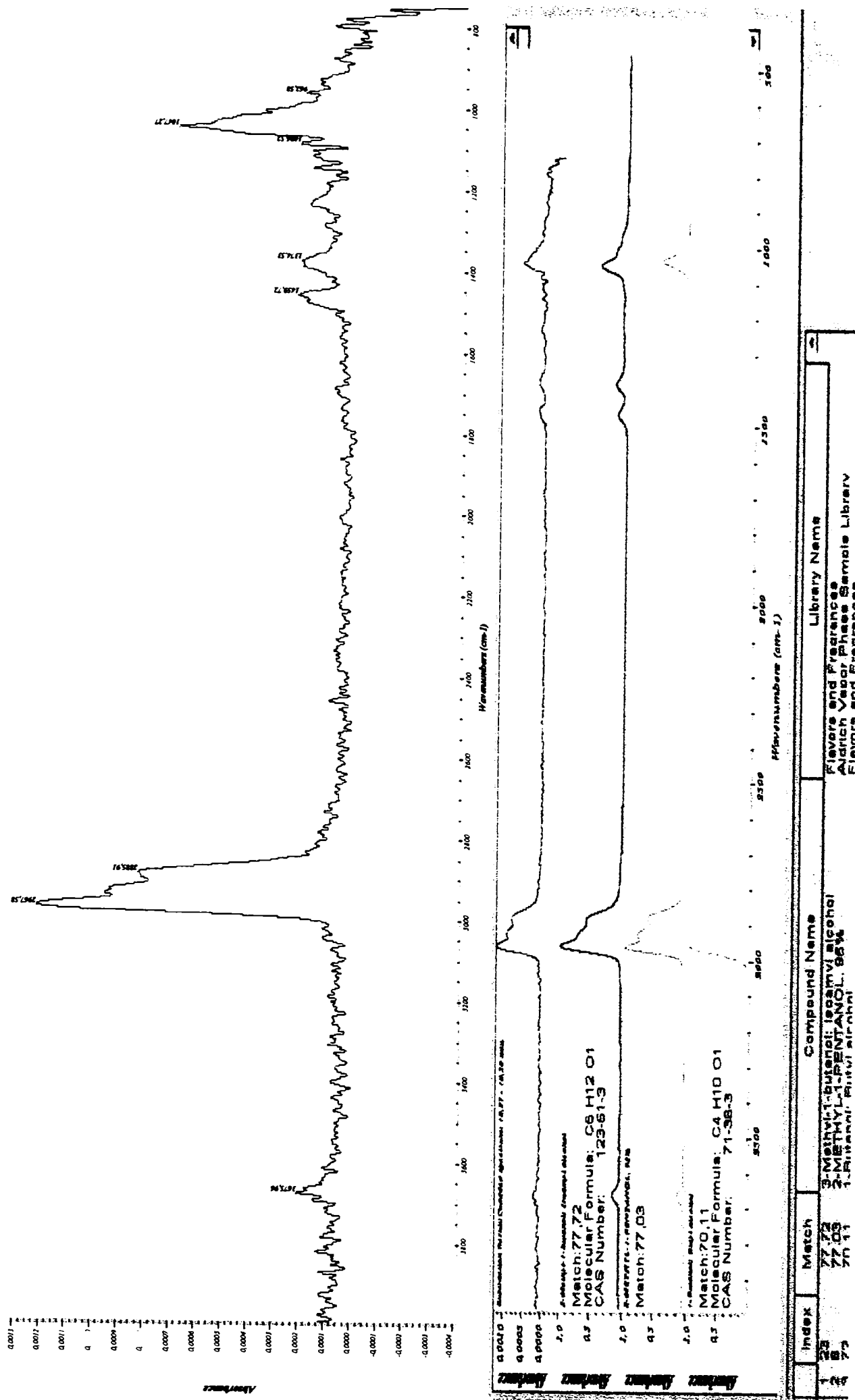


Figura 3.27. Spectrul în IR al alcoolului izoamilic; $t_R = 10,3$ min

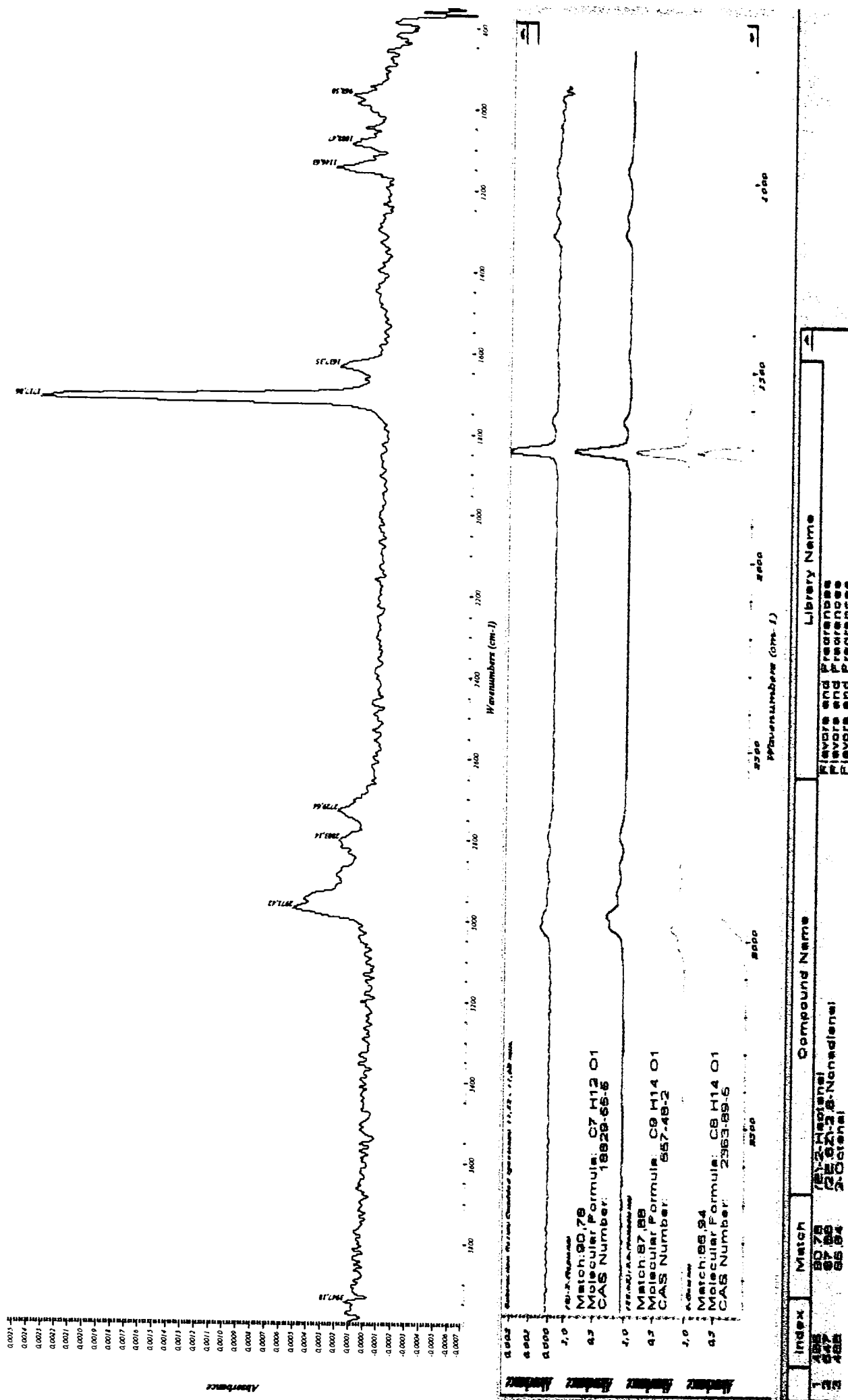


Figura 3.28. Spectrul în IR al 2-heptenal; $t_R = 11,5$ min

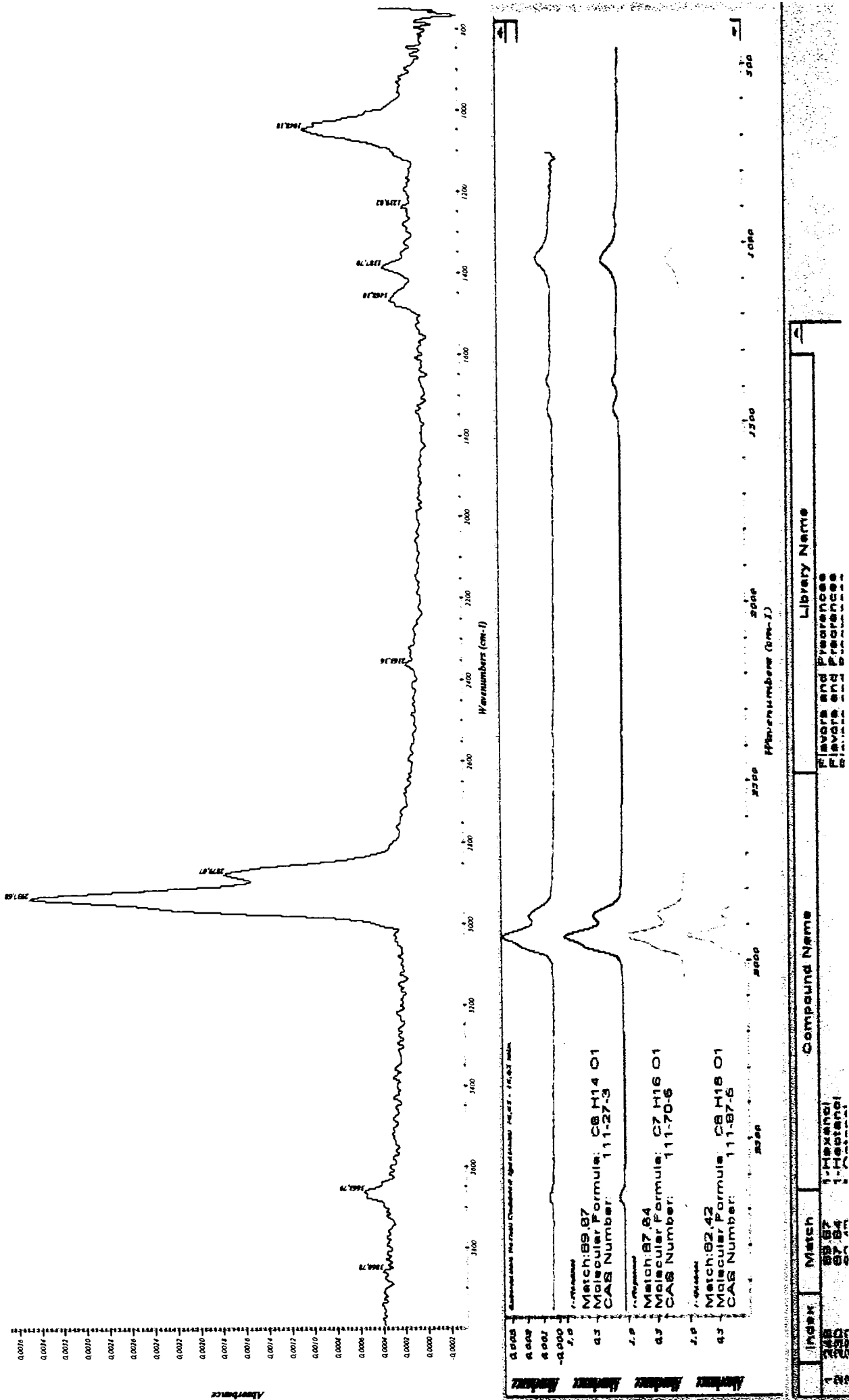


Figura 3.29. Spectrul în IR al 1-hexanol; $t_R = 14,5$ min

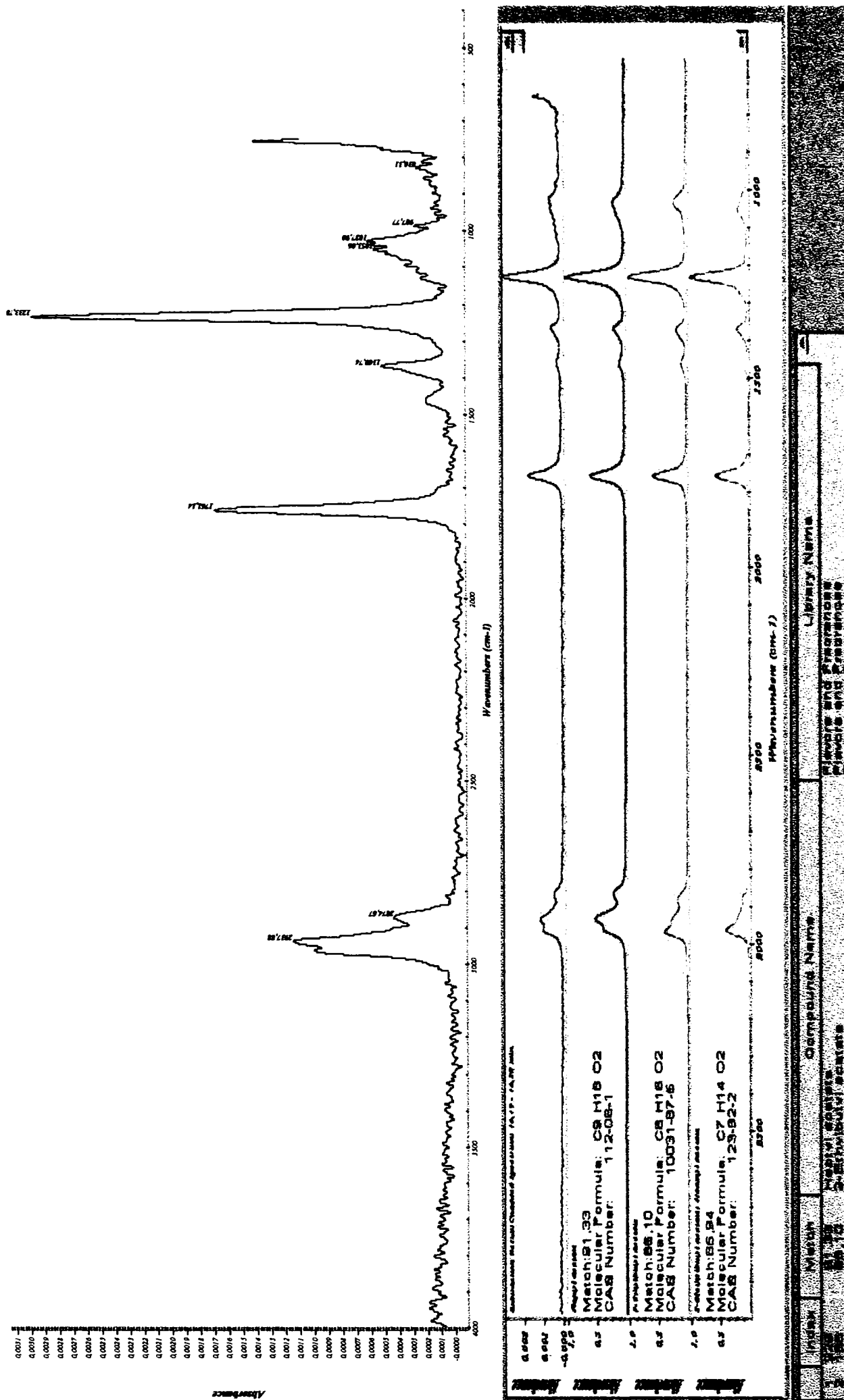


Figura 3.30. Spectrul în IR al acetatului de heptil; $t_R = 16,25$ min

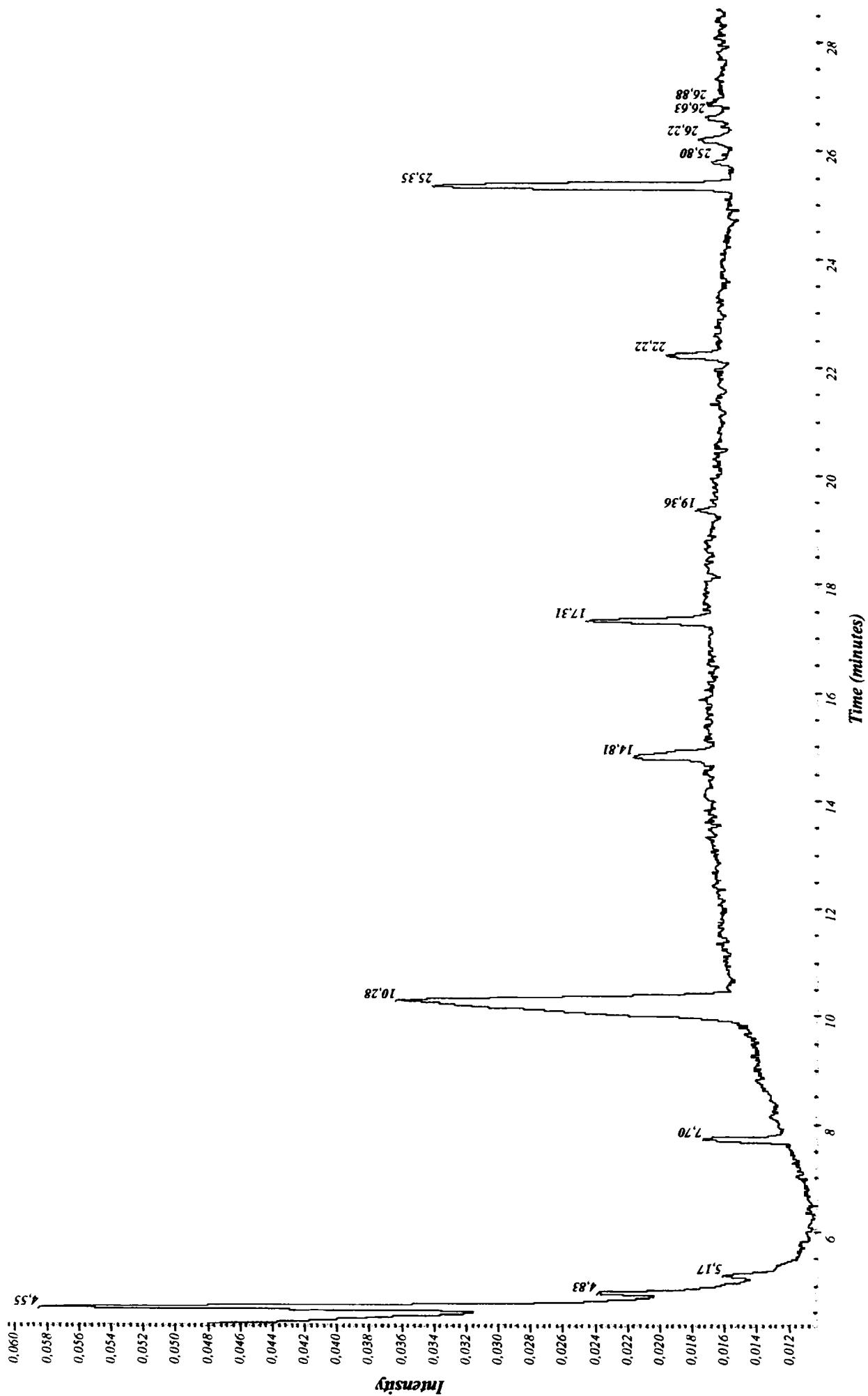


Figura 3.31. Cromatograma probei suc de mere cu aromă sintetică

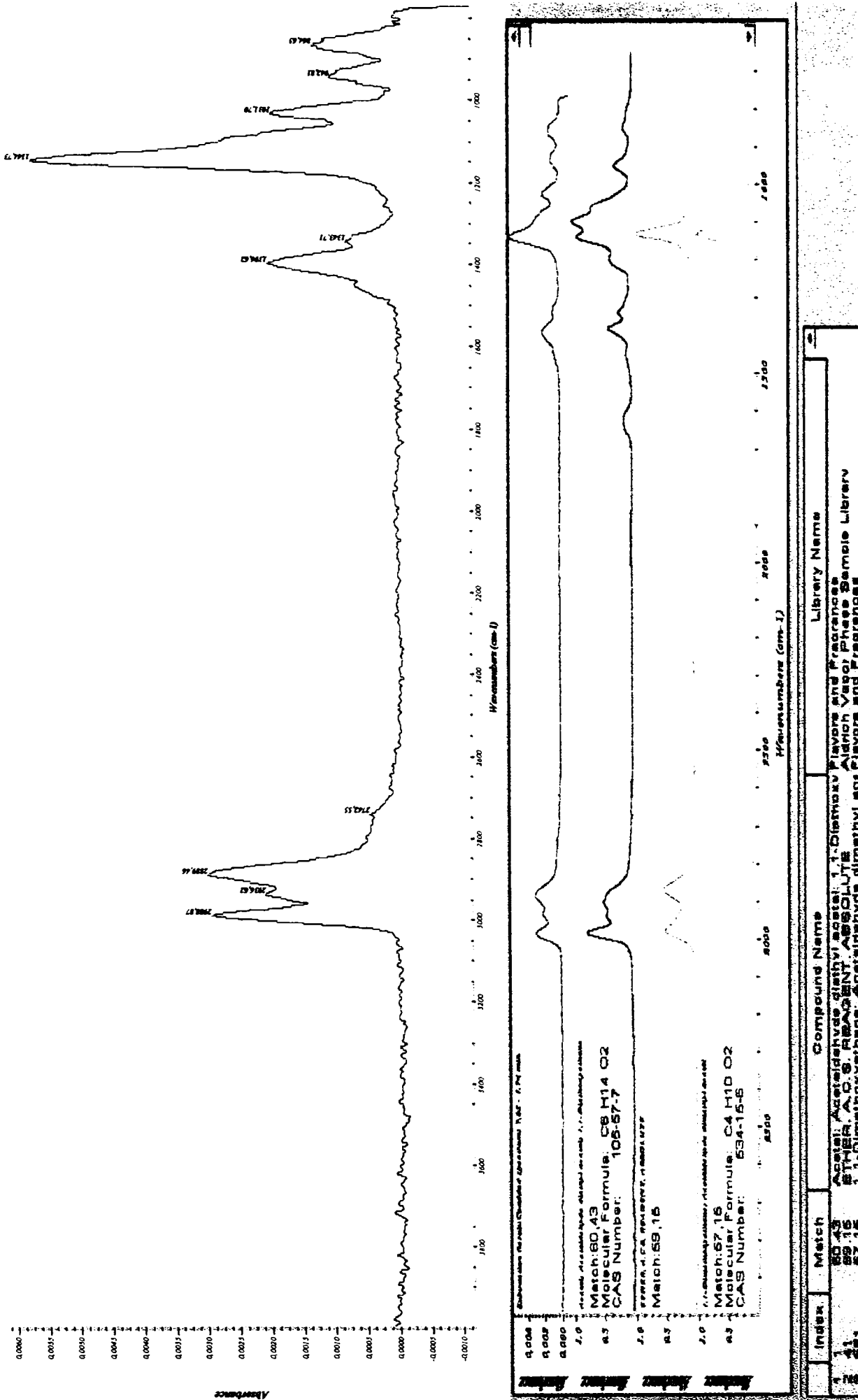


Figura 3.32. Spectrul in IR acetal; tr = 7,7 min

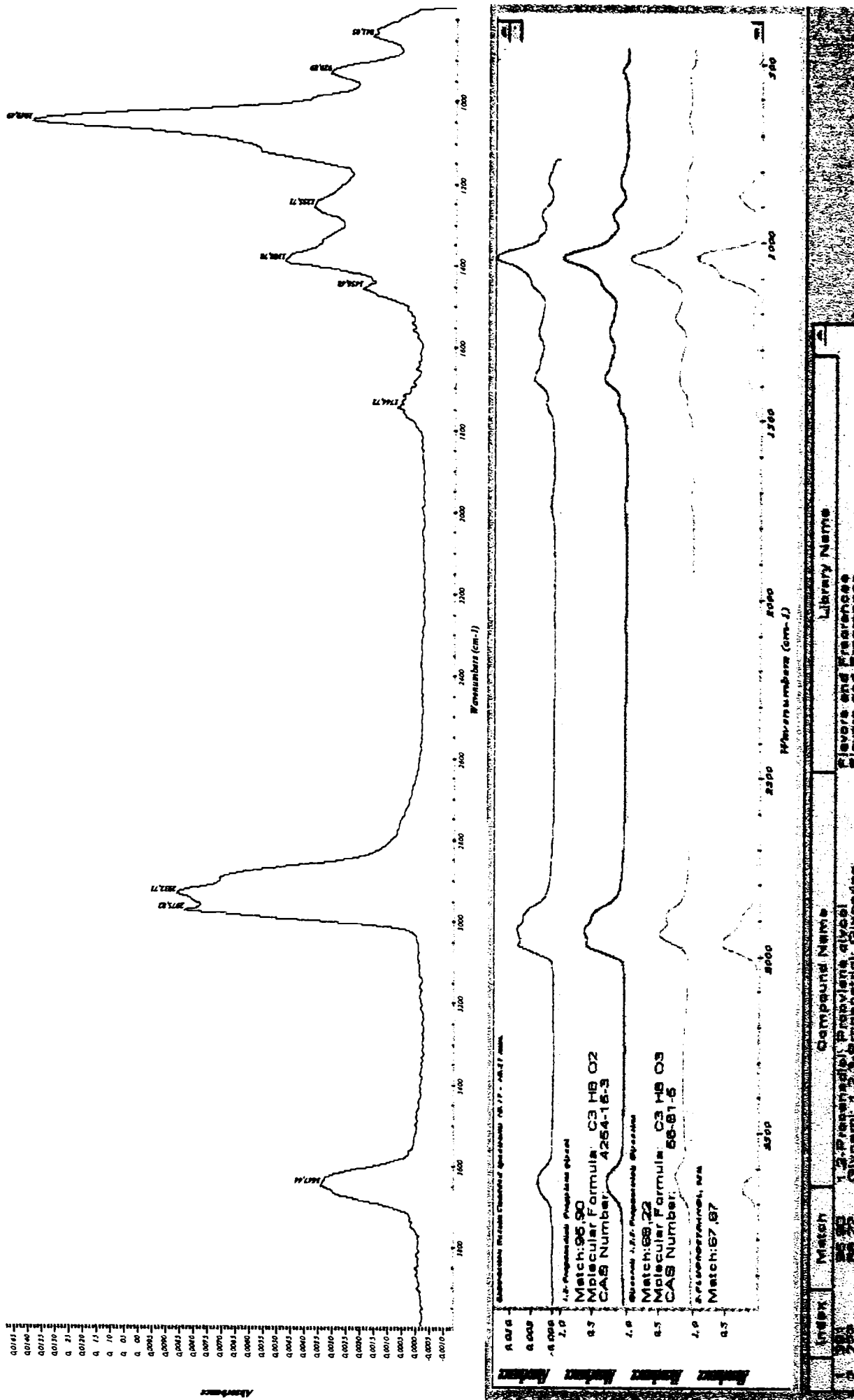


Figura 3.33. Spectrul în IR 1,2-propanediol; t_R = 10,2 min

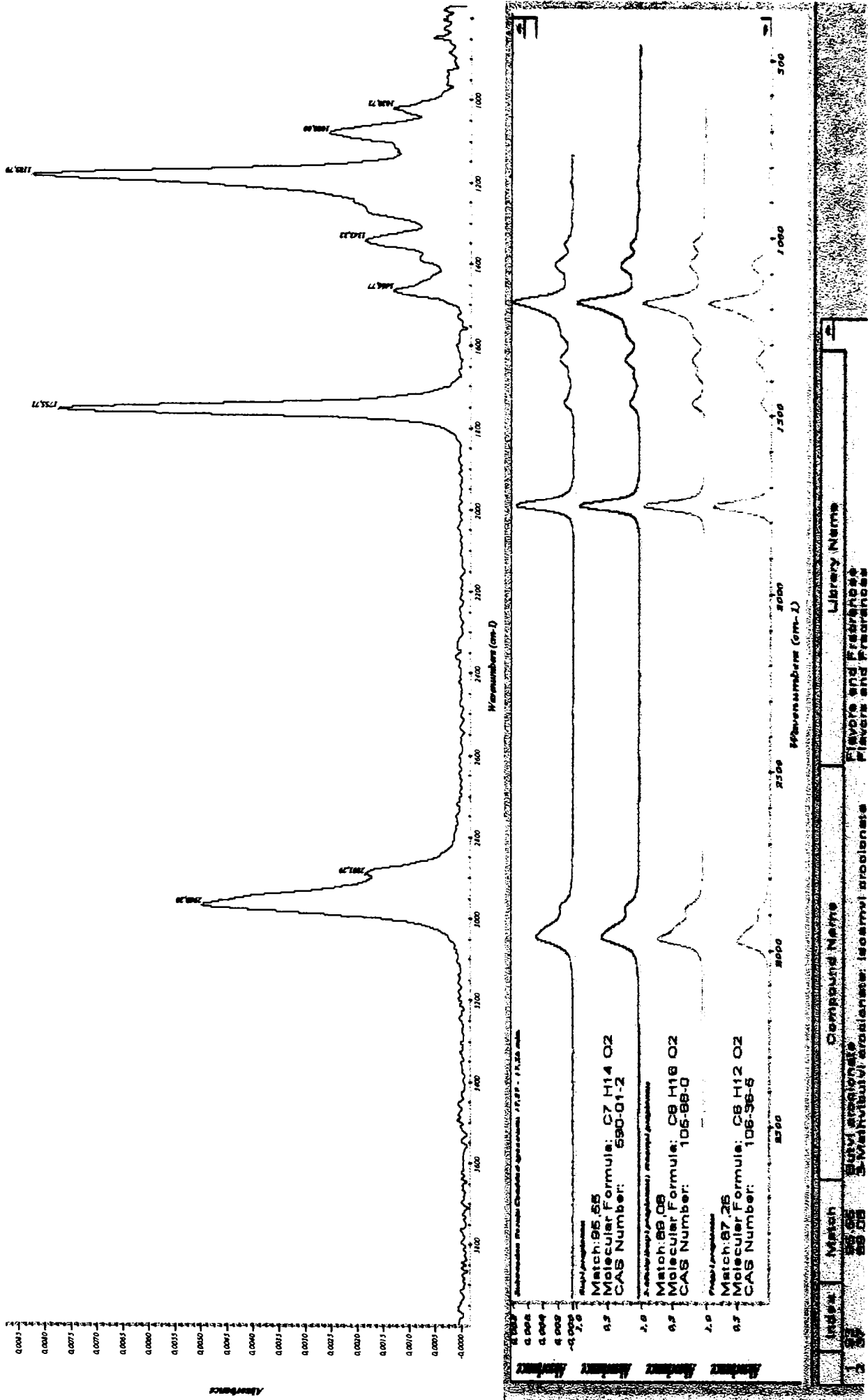


Figura 3.34. Spectrul in IR propionat de butil; $t_R = 17,3$ min

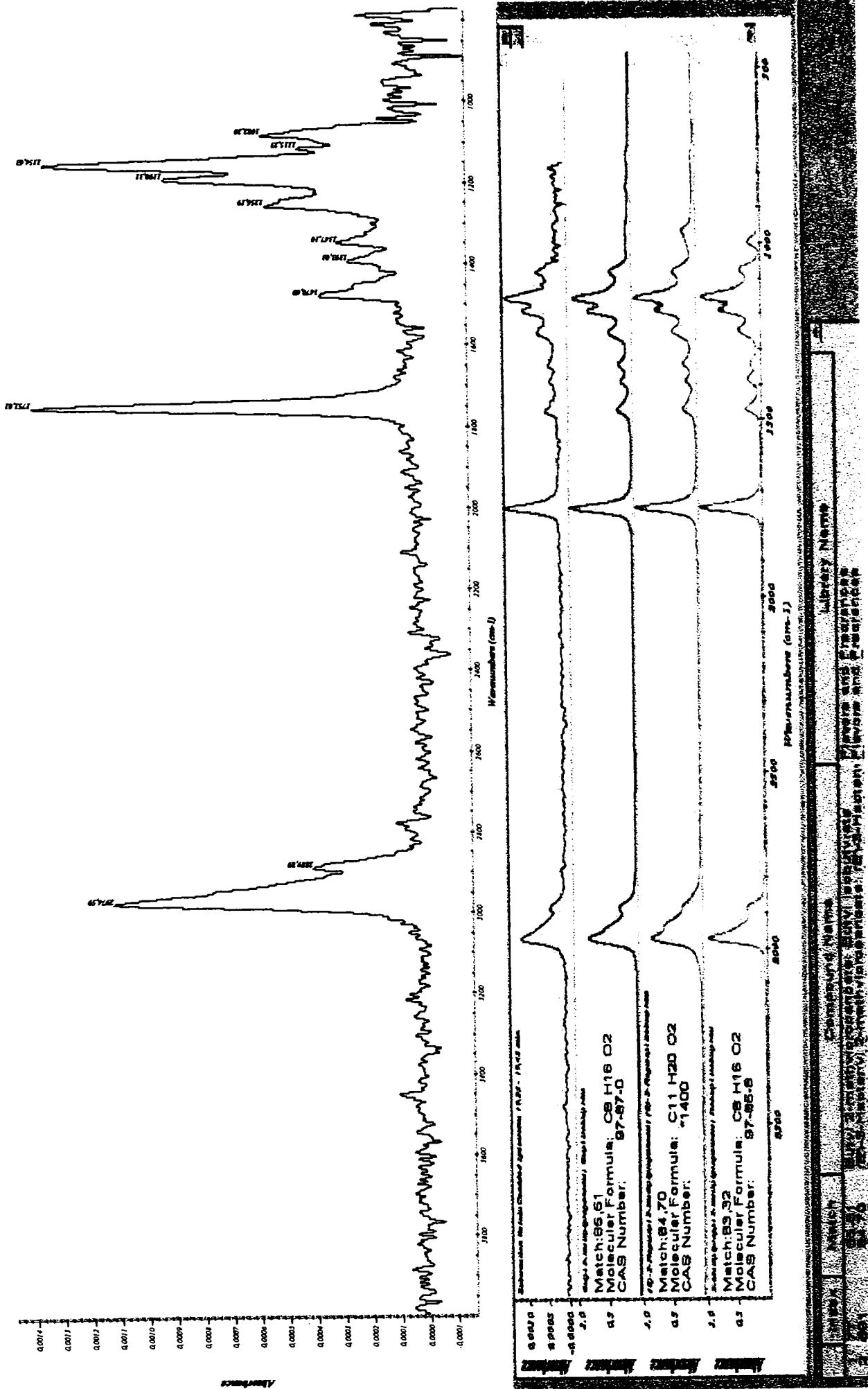


Figura 3.35. Spectrul în IR 2-metilpropanoat de butil; tr = 19,3 min

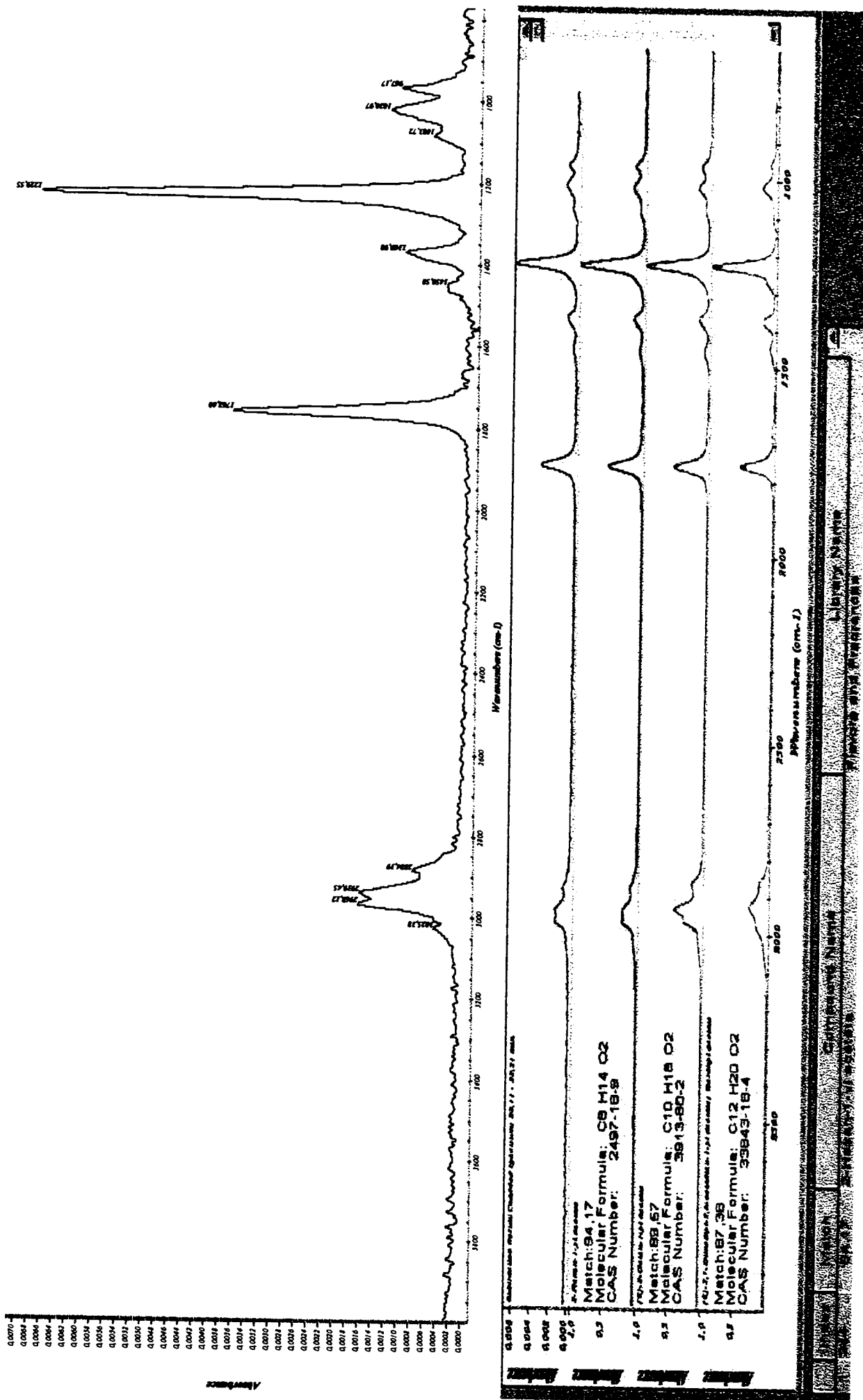


Figura 3.36. Spectrul în IR acetat de 2-hexen-1-ol; $t_R = 22,2$ min

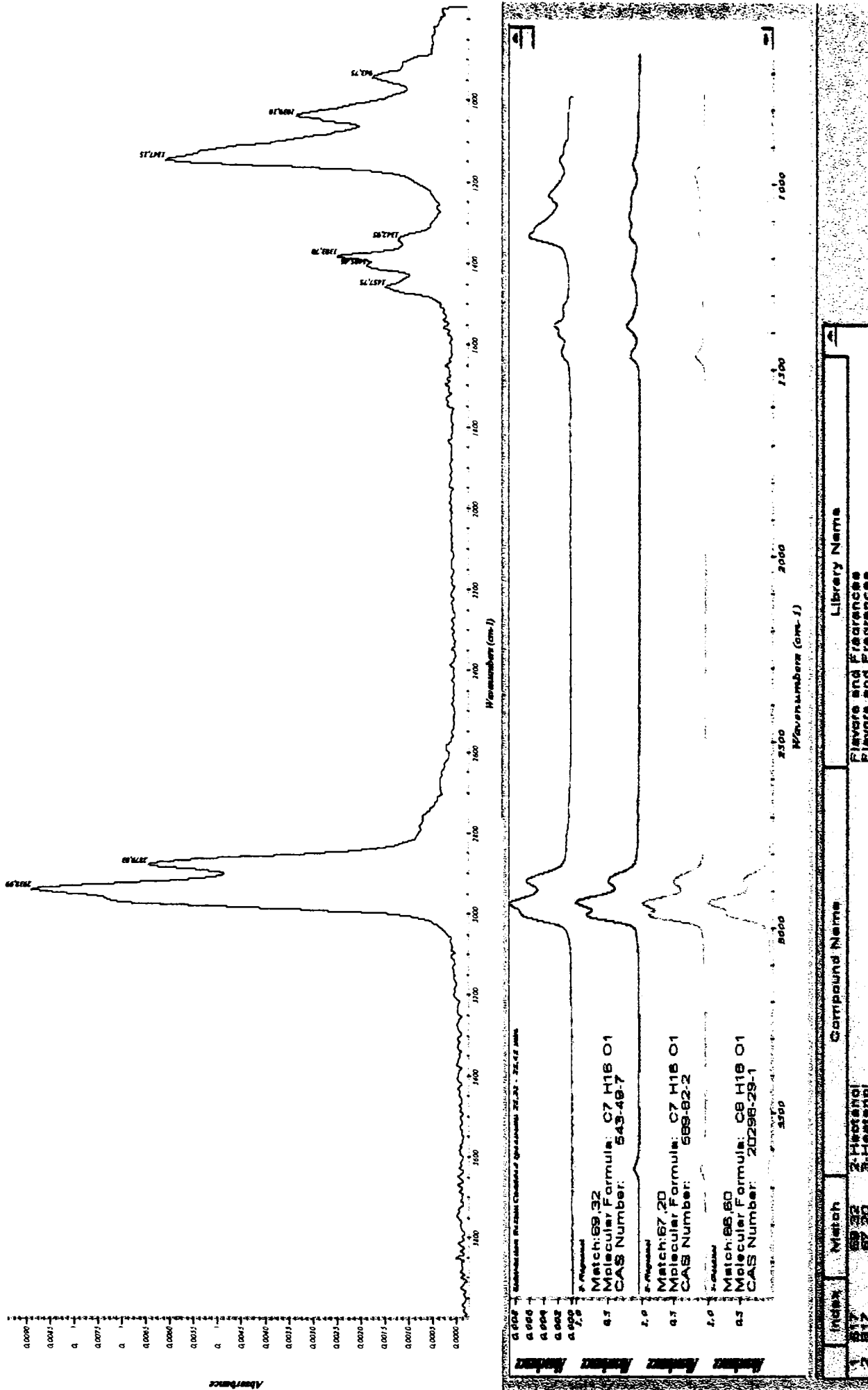


Figura 3.37. Spectrul în IR 2-heptanol; $t_r = 25,3$ min

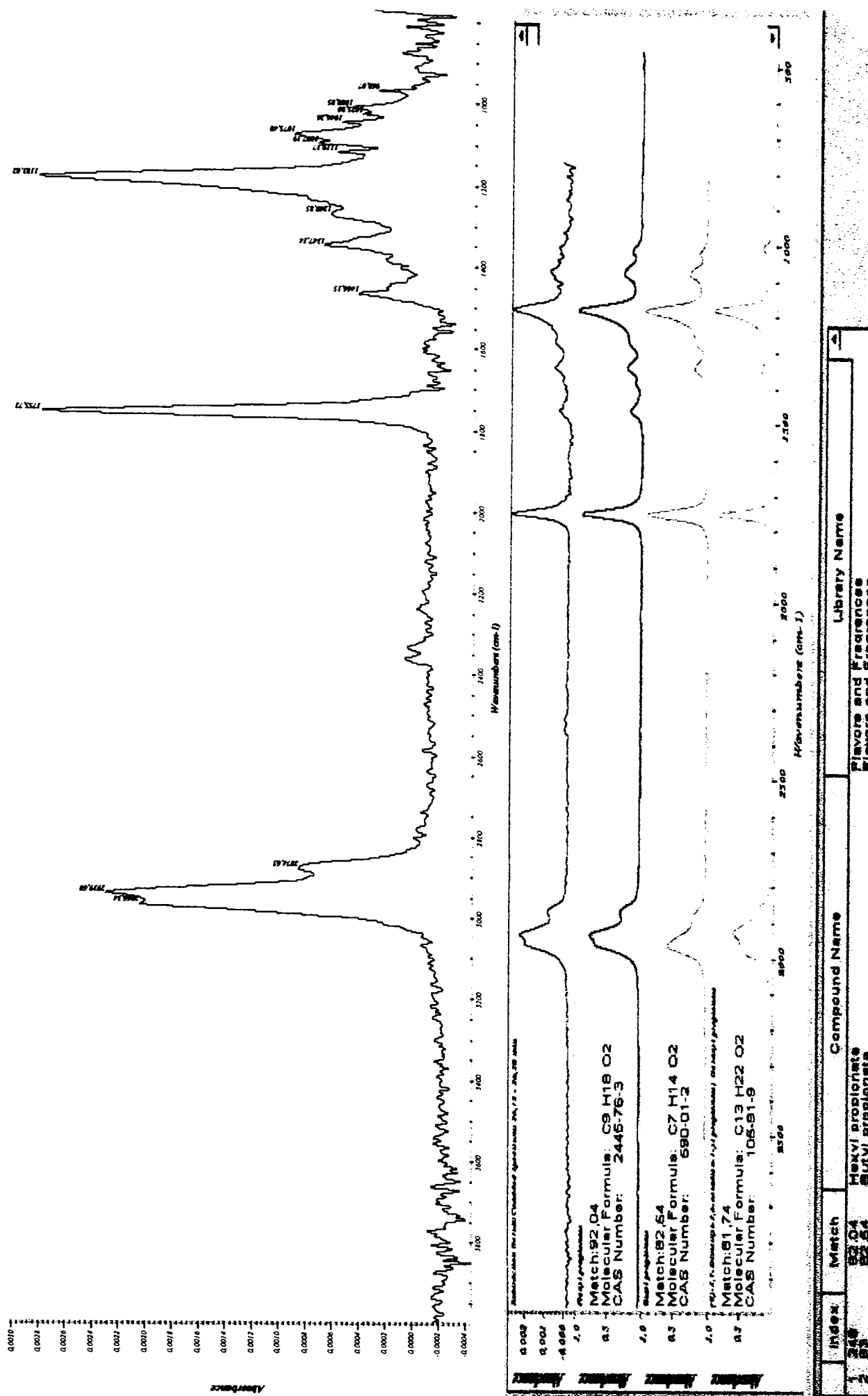


Figura 3.38. Spectrul în IR propionat de hexil; $t_R = 26,2$ min

AUTOMATIZAREA ȘI OPTIMIZAREA PROCESELOR ÎN INDUSTRIA SUCURILOR DE FRUCTE

4.1. Obiectivele urmărite

În cadrul acestui capitol se urmărește:

1. Determinarea valorii optime a randamentului de concentrare, din cadrul fluxului tehnologic de obținere a concentratului de mere prezentat în capitolul 2.

Pe baza acestui calcul, se va elabora:

2. Schema de automatizare a acestei faze tehnologice în vederea reglării debitelor de abur primar și secundar aferente instalației de concentrare.

3. Simularea, modelarea și testarea performanțelor unui sistem de măsurare a capacității antioxidante globale a sucului de mere, bazat pe principiul studiului spectrofotometric al capacității antioxidante realizat în capitolul 3

Pentru acestea se vor prezenta câteva noțiuni fundamentale privind conceptele de automatizare și optimizare a proceselor chimice, respectiv noțiuni privind analizoarele automate. Ca și aplicații ale analizoarelor automate se vor prezenta principial și constructiv analizoarele folosite în analiza sucurilor de mere.

4.2. Conceptul de automatizare [2, 34, 96, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125]

Automatizarea unui proces tehnologic constă în dotarea instalației tehnologice cu anumite echipamente tehnice speciale în vederea efectuării automate a operației de conducere a acestuia în condiții prestabilite.

Principalele operații impuse de automatizare sunt:

- măsurarea sau determinarea prin calcul a principalelor variabile ale procesului condus;
- semnalizarea depășirii anumitor limite de către anumite variabile ale procesului;

- reglarea la o anumită valoare constantă sau modificabilă a uneia sau a mai multor variabile supuse influenței perturbațiilor;
- modificarea programată a unor variabile;
- modificarea sau menținerea unor rapoarte determinate între anumite variabile ale procesului;
- menținerea unor variabile sau funcții de variabile la o valoare extremă maximă sau minimă;
- protecția instalației în caz de avarie sau pericol.

Automatizarea poate fi implementată în numeroase variante de realizare, funcție de următorii parametri:

- natura procesului automatizat;
- gradul de cunoaștere respectiv cantitatea de informație avută la dispoziție referitoare la procesele tehnologice respective;
- echipamentele tehnice puse la dispoziție de firmele producătoare;
- gradul de pregătire profesională a personalului de proiectare și de exploatare.

Indiferent de varianta de realizare, întotdeauna automatizarea este și o problemă de optimizare. Când se implementează o operație de automatizare trebuie să fie aleasă soluția optimă de automatizare, trebuie să fie alese echipamentele tehnice optime pentru procesul tehnologic respectiv și trebuie să se aleagă operarea optimă a echipamentelor tehnice alese.

Automatizarea reprezintă în ultimă instanță cea mai ridicată treaptă de conducere care poate să asigure performanțe ridicate pentru procesul condus.

Automatizarea se definește ca operația de introducere într-un flux tehnologic a unor echipamente speciale cu scopul de a realiza conducerea procesului respectiv.

Procesul (*P*) este instalația tehnologică sau utilajul asupra căruia se realizează operația de automatizare. Procesul este caracterizat prin una sau mai multe variabile măsurabile care trebuie menținute la o anumită valoare, modificabilă după anumite legi prestabilite.

Dispozitivul de automatizare (*DA*) sau de conducere (*DC*) este ansamblul echipamentelor tehnice care se atașează procesului în vederea realizării operației de automatizare.

Sistemul automat (*SA*) este ansamblul alcătuit din proces și dispozitivul de automatizare:

$$SA = P + DA$$

Elementul de reglare (*ER*) este orice element component din cadrul sistemului automat în interiorul căruia se transmite o anumită informație. Elementul de reglare prezintă o variabilă de intrare, *i*, care este de obicei o variabilă independentă și o variabilă de ieșire, *e*, care este o variabilă dependentă. Elementul de reglare stabilește o anumită dependență în regim static și dinamic între cele două variabile de intrare și de ieșire (figura 4.1.).

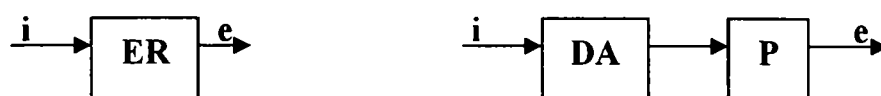


Figura 4.1. Schema bloc a unui sistem automat

Sistemul se definește ca un ansamblu de elemente aflate în interacțiune, căruia îi sunt specifice o anumită organizare și un anumit scop; interacțiunile din interiorul unui sistem reprezintă fluxuri de masă, energie sau informații. Ceea ce nu aparține unui sistem este numit mediu înconjurător sau mediu exterior. Între sistem și mediul exterior există de regulă

schimburi permanente de masă, energie sau informație (aceste fluxuri care intră sau ies din sistem sunt utilizate drept comenzi).

Comenzile și perturbațiile asociate unui sistem reprezintă mulțimea variabilelor independente numite și **variabile de intrare (i)**. Mărimile asociate calității produselor și uneori cantității acestora reprezintă mulțimea variabilelor dependente, respectiv **variabile de ieșire (e)**.

Autoreglarea este proprietatea internă a sistemului de a-și menține starea curentă egală cu o anumită stare de referință fără nici o intervenție din afara sistemului. Toate sistemele automate care au conectat dispozitivul de automatizare în opoziție cu procesul sunt sisteme cu autoreglare; ele se mai numesc și sisteme de reglare automată (**SRA**): variabila de intrare este uneori denumită și valoare prescrisă sau valoare dorită (x_p), iar variabila de ieșire, mărime reglată sau parametru reglat (x) (figura 4.2.).

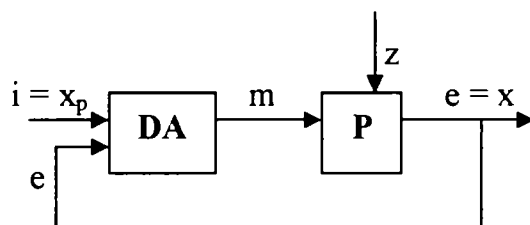


Figura 4.2. Schema bloc a unui sistem de reglare automată

Mărimea fizică prin intermediul căreia dispozitivul de automatizare acționează asupra procesului poartă numele de **mărime de execuție (m)**.

Principial dispozitivul de automatizare este alcătuit din trei părți (figura 4.3.):

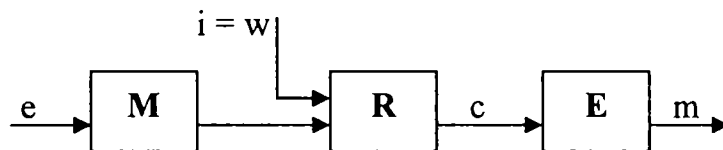


Figura 4.3. Schema bloc a dispozitivului de automatizare

- elementul de măsurare (**M**) este partea dispozitivului de automatizare care vine în contact direct cu procesul, urmărind în mod continuu variația variabilei de ieșire;
- regulatorul sau elementul calculator (**R**) este un microcalculator, care calculează abaterea ($i-e$) și prelucrează matematic această abatere după o anumită ecuație de dependență;
- elementul de execuție (**E**) este partea dispozitivului de automatizare care acționează direct asupra procesului (prin modificarea mărimii de execuție).

Variabila de ieșire a elementului de măsurare poartă numele de **mărime de reacție (r)**. Variabila de ieșire a regulatorului este **mărimea de comandă (c)**. Variabila de intrare pentru întregul sistem (pentru regulator) poartă numele de **mărime de referință (w)**. Variabila de ieșire a elementului de execuție, care acționează direct asupra procesului poartă numele de **mărime de execuție (m)**.

4.3. Conceptul de optimizare [119, 120, 121, 122, 123, 148]

A optimiza înseamnă a găsi într-o problemă sau o situație de decizie, soluția care, dintr-un anumit punct de vedere prestabilit, este cea mai bună dintre toate soluțiile posibile. Astfel, optimizarea poate fi definită ca modalitatea de determinare și realizare a unei stări speciale a unui sistem dat, stare care este cea mai favorabilă dintr-un anumit punct de vedere. Practic, obiectivul optimizării constă în determinarea modului de acțiune și tipul acțiunii asupra unui sistem dat, cu scopul obținerii rezultatului cel mai favorabil.

Din această definiție rezultă următoarele:

- Pentru realizarea optimizării este necesar ca în problema analizată să existe mai multe soluții posibile, dintre care va fi aleasă cea mai bună. Dacă se pune problema proiectării sau exploatării unui sistem tehnic, condiția de mai sus presupune că în sistemul respectiv există niște variabile disponibile, care pot lua după dorință una sau mai multe valori posibile. Acestea poartă numele de **variabile de decizie**. Numărul variabilelor de decizie, într-o problemă de optimizare, dă dimensiunea problemei respective.
- Este necesar să se definească riguros un anumit punct de vedere din care se realizează optimizarea. Acest punct de vedere, trebuie să poată lua forma unei variabile, funcție sau funcționale pentru a putea aprecia eficiența diferitelor soluții posibile, respectiv a diferitelor seturi de valori date variabilelor de decizie.

Punctul de vedere care permite aprecierea și chiar măsurarea eficienței diferitelor soluții poartă numele de **criteriu de optimizare**. El este exprimat sub forma unei variabile, funcții sau funcționale și poartă numele de **funcție scop** sau **funcție obiectiv**.

În orice problemă de optimizare se cere stabilirea acelor valori ale variabilelor de decizie care asigură, după caz, valoarea cea mai mare sau cea mai mică a criteriului de optimizare. Deci, orice problemă de optimizare este o problemă de **extrem**.

Ansamblul acelor valori ale variabilelor de decizie care asigură valoarea optimă (cea mai mare sau cea mai mică cu putință) a criteriului de optimizare poartă numele de **politică optimă** sau **soluție optimă**.

- Optimizarea este un caz particular al perfecționării sau îmbunătățirii unui sistem și anume îmbunătățirea sau perfecționarea maxim posibilă.

În probleme de optimizare intervin întotdeauna restricții care fac ca soluția optimă să se poată găsi numai într-o anumită porțiune din spațiul n – dimensional al variabilelor de decizie, numit **domeniu admisibil** sau **domeniu de căutare**.

Varietatea și complexitatea funcțiilor scop și a restricțiilor care pot interveni au dus la elaborarea unui număr mare de metode sau tehnici de optimizare. Aceste metode se împart în patru mari clase:

1. **Metoda enumerării exhaustive:** constă în calcularea funcției scop pentru un număr mare de valori ale vectorului de decizie $\bar{x}(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N)$ unde x_i sunt variabilele de decizie. Este o metodă care, datorită volumului mare de calcule, se utilizează destul de rar.
2. **Metodele clasice de optimizare:** sunt aplicabile în principiu, la funcții scop definite, continue și derivabile. Metodele se lovesc de dificultăți crescând pe măsură ce crește numărul variabilelor de decizie și al restricțiilor.
3. **Metodele numerice** numite și **de căutare directă** sau de “cățărare pe deal”. Aceste metode reprezintă experimente numerice planificate prin care se înaintează pas cu pas, prin îmbunătățiri succesive, spre extremul căutat.
4. **Metode de programare:** sunt metode de mare eficiență care presupun, de regulă, utilizarea calculatoarelor numerice.

4.4. Determinarea optimului randamentului în concentrare a sucului de mere

Dintre metodele de optimizare existente, în lucrarea de față s-a ales **metoda de căutare directă a optimului** [148]. În cadrul acestei metode de optimizare se dau valori, pe rând, fiecărei variabile de decizie, menținând constante celelalte variabile.

Valorile date variabilelor de decizie sunt obținute din procesul tehnologic de obținere a concentratului de mere de la SC SCIPOMAR SA, Baia Mare.

Această metodă este aplicabilă și la stabilirea experimentală, fără nici un model matematic, a optimului de funcționare a unei instalații în funcțiune.

În vederea obținerii aromei și concentratului de mere cu 70 – 72% substanță uscată solubilă (SU), se utilizează un procedeu de concentrare, în trei trepte. În prima treaptă are loc o încălzire a produsului la 90 - 95°C, timp de 2 – 3 minute, se recuperează aroma și se obține suc de mere cu o concentrație de 20 - 30% substanță uscată solubilă. Sucul de mere, trecând prin următoarele două trepte de concentrare, devine concentrat de mere cu 70 - 72% substanță uscată solubilă.

Ecuția bilanțului de materiale, total și parțial în substanță uscată [95], pentru faza tehnologică de concentrare este:

Notă: Se vor simboliza cu W , debitele masice exprimate în kg/h, cu w , debitele masice exprimate în kg/s, iar cu SU concentrația în substanță uscată solubilă.

$$W_{suc\ brut} = W_{aroma} + W_{suc\ conc.} + W_{apă\ evaporată} \quad (4.1.)$$

$$W_{suc\ brut} \cdot SU_{suc\ brut} = W_{suc\ conc.} \cdot SU_{suc\ conc.} \quad (4.2.)$$

în care:

$W_{suc\ brut}$ - debitul masic de suc brut de mere, ce alimentează instalația de concentrare, kg/h;

W_{aroma} - debitul masic de aromă recuperată în prima treaptă de concentrare (reprezintă 7 – 10% din cantitatea de suc brut de mere), kg/h;

$W_{suc\ conc.}$ - debitul masic de concentrat de mere, kg/h;

$W_{apă\ evaporată}$ - debitul masic de apă evaporată, kg/h;

$SU_{suc\ brut}$, $SU_{suc\ conc.}$ - concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut și a concentratului de mere, %.

Funcția obiectiv, în calculul de optimizare a fazei tehnologice de concentrare, este randamentul de concentrare η_c (%). **Variabilele de decizie**, de care depinde acest randament, sunt:

- **debitul masic de suc brut de mere, kg/h;**
- **concentrația în substanță uscată solubilă (SU) a sucului brut, %;**
- **debitul masic de abur de încălzire (primar), kg/h.**

Deoarece una din variabile este debitul masic de abur primar, necesar încălzirii sucului brut în prima treaptă de concentrare, calculul de bilanț termic se va realiza pentru această treaptă.

Astfel, în prima treaptă de concentrare, sucul este încălzit la temperatura de 90 - 95°C, cu menținere 2 – 3 minute, prin intermediul aburului primar (de încălzire) ce intră în instalație cu o presiune de 6 ata. În cadrul fluxului tehnologic de obținere a sucului de mere, sortiment obținut de SC SCIPOMAR SA Baia Mare (prezentat în capitolul 2), se prelucrează 5000 kg/h mere cu o valoare medie a concentrației în substanță uscată solubilă de 12%, din care, prin calcul de bilanț de materiale și ținând seama de pierderile tehnologice de pe flux, rezultă 4500 kg/h suc brut de mere.

Ecuția bilanțului termic [116] pentru prima treaptă de concentrare este:

$$Q_{intrare} = Q_{ieșire} + Q_{pierderi} \quad (4.3.)$$

$$Q_{suc\ brut} + Q_{abur\ primar} = Q_{suc\ conc.} + Q_{abur\ secundar} + Q_{condens} + Q_{pierderi} \quad (4.4.)$$

Din expresia bilanțului termic, căldura de intrare, $Q_{intrare}$, este formată din:

- căldura sucului brut de mere - $Q_{suc\ brut}$
 - căldura intrată cu aburul primar de 6 ata - $Q_{abur\ primar}$
- iar căldura de ieșire $Q_{ieșire}$, este formată din:
- căldura sucului concentrat la 20 % SU - $Q_{suc\ conc}$
 - căldura aburului secundar - $Q_{abur\ secundar}$
 - căldura condensului rezultat - $Q_{condens}$
 - pierderile de căldură (reprezintă 1,2% din $Q_{intrare}$) - $Q_{pierderi}$

$$w_{suc\ brut} \cdot c_{p\ suc\ brut} \cdot t_{suc\ brut} + w_{ab.\ primar} \cdot i''_{ab.\ primar} = w_{suc\ conc.} \cdot c_{p\ suc\ conc.} \cdot t_{suc\ conc.} + w_{ab.\ sec.} \cdot i''_{ab.\ sec.} + w_{ab.\ primar} \cdot i'_{ab.\ primar} + w_{ab.\ sec.} \cdot i'_{ab.\ sec.} + Q_{pierderi} \quad (4.5.)$$

în care:

- $w_{suc\ brut}$ – debitul masic de suc brut de mere, kg/s;
- $c_{p\ suc\ brut}$ – căldura specifică a sucului brut de mere, j/kg K;
- $t_{suc\ brut}$ – temperatura sucului brut la intrare în treapta I de concentrare, °C;
- $t_{suc\ brut} = 20^{\circ}\text{C}$
- $w_{ab.\ primar}$ – debitul masic de abur de încălzire, kg/s;
- i'' – entalpia vaporilor saturați, kj/kg;
- $i''_{ab.\ primar} = 2768$ kj/kg, la o presiune a aburului primar de 6 ata;
- $i''_{ab.\ sec} = 2662$ kj/kg, la $t = 90^{\circ}\text{C}$;
- $w_{suc\ conc}$ – debitul masic de suc de mere concentrat la 20% SU, kg/s;
- $c_{p\ suc\ conc}$ – căldura specifică a sucului de mere cu 20% SU, j/kg K;
- $c_{p\ suc\ conc} = 3036$ j/kg K
- $t_{suc\ conc}$ – temperatura sucului de mere cu 20% SU la ieșirea din treapta I concentrare, °C;
- $t_{suc\ conc} = 90^{\circ}\text{C}$
- $w_{ab.\ sec}$ – debitul masic de abur secundar rezultat în urma evaporării sucului brut de mere, kg/s;
- i' – entalpia lichidului saturat, kj/kg;
- $i'_{ab.\ primar} = 667,9$ kj/kg ($p = 6$ ata)
- $i'_{ab.\ sec} = 377,1$ kj/kg ($t = 90^{\circ}\text{C}$)

În tabelul 4.1. sunt prezentate valorile căldurii specifice (c_p) a sucului brut de mere la diferite concentrații în substanță uscată solubilă (SU).

Tabel 4.1.

Căldura specifică a sucului brut de mere în funcție de concentrația în substanță uscată solubilă, j/kgK

Concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere, [%]	Căldura specifică, [j/kg K]
8,8	3982
9,8	3911
11,2	3792
12	3730
14	3582
16	3370

Prin concentrare până la 70% substanță uscată, sucurile își reduc greutatea și volumul de 5 – 6 ori (conform datelor din literatură [134, 146]).

Astfel, prin concentrarea debitului de 4500 kg/h suc brut de mere, cu 12% SU, se obține un debit de concentrat de mere cu 70% SU ce respectă acest raport. Acest fapt rezultă înlocuind în ecuațiile de bilanț de materiale (4.1.) și (4.2.):

$$4500 = \frac{7}{100} \cdot 4500 + W_{\text{suc conc.}} + W_{\text{apă evaporată}}$$

$$4500 \cdot \frac{12}{100} = W_{\text{suc conc.}} \cdot \frac{70}{100}$$

se obțin debitele de suc concentrat la 70% SU și apă evaporată:

$$W_{\text{suc conc.}} = 771,5 \text{ kg/h} \quad 4500/771,5 = 5,83$$

$$W_{\text{apă evaporată}} = 3413,5 \text{ kg/h}$$

Pentru calculul necesarului de abur primar, folosit la concentrarea debitului de 4500 kg/h suc brut de mere de la 12% SU până la 20% SU ($c_p = 3036 \text{ j/kg K}$) în prima treaptă, se înlocuiesc în relațiile 4.1. și 4.2.:

$$4500 = \frac{7}{100} \cdot 4500 + W_{\text{suc conc.}} + W_{\text{apă evaporată}}$$

$$4500 \cdot \frac{12}{100} = W_{\text{suc conc.}} \cdot \frac{20}{100}$$

și se obțin următoarele valori pentru debitele de suc de mere concentrat la 20% SU și apă evaporată:

$$W_{\text{suc conc.}} = 2700 \text{ kg/h}$$

$$W_{\text{apă evaporată}} = 1485 \text{ kg/h}$$

care se introduc în relația 4.5:

$$\frac{4500}{3600} \cdot 3730 \cdot 20 + w_{\text{ab. primar}} \cdot 2768 \cdot 10^3 = \frac{2700}{3600} \cdot 3036 \cdot 90 + \frac{1485}{3600} \cdot 2662 \cdot 10^3 + w_{\text{ab. primar}} \cdot 667,9 \cdot 10^3$$

$$\frac{1485}{3600} \cdot 377,1 \cdot 10^3 + \frac{1,2}{100} \left(\frac{4500}{3600} \cdot 3730 \cdot 20 + w_{\text{ab. primar}} \cdot 2768 \cdot 10^3 \right)$$

și se obține valoarea debitului masic de abur primar:

$$w_{\text{ab. primar}} = 0,66 \text{ kg/s}$$

$$w_{\text{ab. primar}} = 2376 \text{ kg/h}$$

Debitul de 2700 kg/h suc de mere concentrat la 20% SU reprezintă o valoare rezultată în urma unui calcul de bilanț de materiale bazat pe valori reale din cadrul fluxului tehnologic de la SC SCIPOMAR SA, Baia Mare.

La această valoare se vor raporta debitele de suc de mere concentrat la 20% substanță uscată solubilă, calculate, dând valori celor trei variabile de decizie.

I. Pentru determinarea randamentului de concentrare în funcție de concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut, se vor menține constante valorile debitului masic de suc brut de mere (4500 kg/h) și debitului masic de abur primar (2376 kg/h) necesar primei trepte de concentrare.

$$\eta_c = f(SU_{suc\ brut\ mere})$$

Folosind 0,66 kg/s (2376 kg/h) abur primar pentru încălzirea debitului de 4500 kg/h suc brut de mere, se evaporă o cantitate de 1485 kg/h apă, sub formă de abur secundar. Înlocuind în ecuația de bilanț termic (relația 4.5) al primei trepte de concentrare:

$$\frac{4500}{3600} \cdot c_p \cdot 20 + 0,66 \cdot 2768 \cdot 10^3 = \frac{W_{suc\ conc.}}{3600} \cdot 3036 \cdot 90 + \frac{1485}{3600} \cdot 2662 \cdot 10^3 + 0,66 \cdot 667,9 \cdot 10^3$$

$$\frac{1485}{3600} \cdot 377,1 \cdot 10^3 + \frac{1,2}{100} \left(\frac{4500}{3600} \cdot c_p \cdot 20 + 0,66 \cdot 2768 \cdot 10^3 \right)$$

în care c_p este căldura specifică a sucului brut de mere și depinde de concentrația în substanță uscată solubilă a acestuia, se obțin următoarele valori ale debitului de suc concentrat la 20% SU (tabelul 4.2.).

Tabel 4.2.

Valorile debitului masic de suc de mere cu 20% SU, kg/h

Concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere (SU), [%]	Căldura specifică (c_p), [j/kg K]	Debitul masic de suc de mere concentrat la 20%, [kg/h]
8,8	3982	2752
9,8	3911	2729
11,2	3792	2690
12,8	3711	2664
14	3582	2622
16	3370	2553

Pentru valorile de 8,8 – 9,8% SU ale sucului brut de mere, se obțin debite de suc concentrat cu valori ale concentrației în substanță uscată mai mici de 20%. Aceste concentrații în substanță uscată diferite de 20% rezultă din ecuația de bilanț de materiale (relația 4.2.):

$$W_{suc\ brut} \cdot SU_{suc\ brut} = W_{suc\ conc.} \cdot SU_{suc\ conc.}$$

$$4500 \cdot \frac{8,8}{100} = 2752 \cdot \frac{SU_{suc\ conc.}}{100}; \quad SU_{suc\ conc.} = 14,40\%$$

$$4500 \cdot \frac{9,8}{100} = 2729 \cdot \frac{SU_{suc\ conc.}}{100}; \quad SU_{suc\ conc.} = 16,16\%$$

În această situație, randamentul de concentrare se calculează astfel:

$$\eta_c = \frac{14,40}{20} \cdot 100 = 72\%$$

$$\eta_c = \frac{16,16}{20} \cdot 100 = 80,8\%$$

Pentru celelalte valori de substanță uscată solubilă ale sucului brut de mere, randamentul în concentrare se calculează astfel:

$$\eta_c = \frac{2690}{2700} \cdot 100 = 99,63\%$$

$$\eta_c = \frac{2664}{2700} \cdot 100 = 98,66\%$$

$$\eta_c = \frac{2622}{2700} \cdot 100 = 97,11\%$$

$$\eta_c = \frac{2553}{2700} \cdot 100 = 94,55\%$$

În tabelul 4.3. sunt centralizate rezultatele obținute:

Tabel 4.3.

Valorile randamentului de concentrare în funcție de concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere, [%]

Debitul masic de suc brut de mere ($W_{suc\ brut}$), [kg/h]	Debitul masic de abur de încălzire ($W_{ab.\ primar}$), [kg/h]	Concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere (SU), [%]	Randamentul de concentrare (η_c), [%]
4500	2376	8,8	72,00
		9,8	80,80
		11,2	99,63
		12,8	98,66
		14	97,11
		16	94,55

II. Pentru determinarea randamentului de concentrare în funcție de debitul masic de suc brut de mere, se mențin constante valorile consumului specific de abur primar (2376 kg/h) și a concentrației în substanță uscată solubilă a sucului brut (11,2 %) corespunzătoare valorii maxime a randamentului obținut mai sus.

$$\eta_c = f(W_{suc\ brut\ mere})$$

Se calculează debitele de suc concentrat la 20% SU, înlocuind în ecuația de bilanț de materiale (pentru treapta I de concentrare) (relația 4.1.) următoarele valori ale debitului de suc brut mere: 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500 kg/h. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4.4.

$$W_{suc\ brut} = W_{aroma} + W_{suc\ conc.} + W_{apă\ evaporată}$$

$$W_{apă\ evaporată} = 1495\text{ kg/h (corespunzător debitului de } 0,66\text{ kg/s abur primar necesar încălzirii sucului brut cu } 11,2\%\text{ SU)}$$

Tabel 4.4.

Valorile debitului masic de suc de mere concentrat la 20% SU, kg/h

Debitul masic de suc brut de mere, [kg/h]	Debitul masic de suc de mere concentrat, [kg/h]
3600	1853
4000	2225
4400	2597
4800	2969
5200	3341
5600	3713

Pentru valorile: 3600 – 4400 kg/h suc brut de mere, randamentul de concentrare va fi:

$$\eta_c = \frac{1853}{2700} \cdot 100 = 68,63\%$$

$$\eta_c = \frac{2225}{2700} \cdot 100 = 82,40\%$$

$$\eta_c = \frac{2597}{2700} \cdot 100 = 96,20\%$$

Din 4800 – 5600 kg/h suc brut de mere, cu un consum specific de abur primar de 2376 kg/h, se obțin debite de suc concentrat cu valori ale concentrației în substanță uscată mai mici de 20%. Aceste concentrații în substanță uscată diferite de 20% rezultă din ecuația de bilanț de materiale (relația 4.2.):

$$W_{suc\ brut} \cdot SU_{suc\ brut} = W_{suc\ conc.} \cdot SU_{suc\ conc.}$$

$$4800 \cdot \frac{11,2}{100} = 2969 \cdot \frac{SU_{suc\ conc.}}{100}; \quad SU_{suc\ conc.} = 18,10\%$$

$$5200 \cdot \frac{11,2}{100} = 3341 \cdot \frac{SU_{suc\ conc.}}{100}; \quad SU_{suc\ conc.} = 17,43\%$$

$$5600 \cdot \frac{11,2}{100} = 3713 \cdot \frac{SU_{suc\ conc.}}{100}; \quad SU_{suc\ conc.} = 16,76\%$$

Randamentul de concentrare se calculează astfel:

$$\eta_c = \frac{18,10}{20} \cdot 100 = 90,5\%$$

$$\eta_c = \frac{17,43}{20} \cdot 100 = 87,15\%$$

$$\eta_c = \frac{16,76}{20} \cdot 100 = 83,5\%$$

Rezultatele finale sunt prezentate în tabelul 4.5.

Tabel 4.5.

Valorile randamentului de concentrare în funcție de debitul masic de suc brut de mere, kg/h

Debitul masic de suc brut de mere ($W_{suc\ brut}$), [kg/h]	Debitul masic de abur de încălzire ($W_{ab.\ primar}$), [kg/h]	Concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere (SU), [%]	Randamentul în concentrare (η_c), [%]
3600	2376	11,2	68,63
4000			82,40
4400			96,20
4800			90,50
5200			87,15
5600			83,50

III. Pentru determinarea randamentului de concentrare în funcție de debitul aburului primar necesar încălzirii primei trepte de concentrare, se vor menține constante valorile debitului masic de suc brut de mere (4400 kg/h corespunzător valorii maxime a randamentului obținut mai sus) și a concentrației în substanță uscată solubilă (11,2%).

$$\eta_c = f(W_{ab. \text{ primar}})$$

Înlocuind în ecuația de bilanț termic (relația 4.5.) al primei trepte de concentrare, valorile impuse pentru debitul de abur primar, se obțin valori ale debitului de abur secundar, care reprezintă, în fapt, apa evaporată din suc brut în această treaptă de concentrare (tabelul 4.6.):

$$\frac{4400}{3600} \cdot 3792 \cdot 20 + w_{ab. \text{ primar}} \cdot 2768 \cdot 10^3 = \frac{2520}{3600} \cdot 3036 \cdot 90 + w_{ab. \text{ sec.}} \cdot 2662 \cdot 10^3 + w_{ab. \text{ primar}} \cdot 667,9 \cdot 10^3 + w_{ab. \text{ sec.}} \cdot 377,1 \cdot 10^3 + \frac{1,2}{100} \left(\frac{4400}{3600} \cdot 3792 \cdot 20 + w_{ab. \text{ primar}} \cdot 2768 \cdot 10^3 \right)$$

Înlocuind, apoi, în ecuația de bilanț de materiale (relația 4.2.), valorile debitului de apă evaporată, se obțin valorile debitului de suc concentrat de mere (tabel 4.6.):

$$4400 = \frac{7}{100} \cdot 4400 + W_{suc \text{ conc.}} + W_{apă \text{ evaporată}}$$

Tabel 4.6.

Valorile debitului masic de suc de mere concentrat la 20% SU, kg/h

Debitul masic de abur de încălzire, [kg/h]	Debitul masic de abur secundar, [kg/h]	Debitul masic de suc de mere concentrat, [kg/h]
1000	562,6	3622,4
1500	903	3282
2000	1243	2942
2500	1583,5	2601,5
3000	1924	2261
3500	2264	1921

La un consum specific de 1000 – 2000 kg/h abur primar, se obțin debite de suc de mere concentrat cu valori ale concentrației în substanță uscată mai mici de 20%. Aceste concentrații în substanță uscată diferite de 20% rezultă din ecuația de bilanț de materiale (relația 4.2.):

$$W_{suc \text{ brut}} \cdot SU_{suc \text{ brut}} = W_{suc \text{ conc.}} \cdot SU_{suc \text{ conc.}}$$

$$4400 \cdot \frac{11,2}{100} = 3622,4 \cdot \frac{SU_{suc \text{ conc.}}}{100}; \quad SU_{suc \text{ conc.}} = 14\%$$

$$4400 \cdot \frac{11,2}{100} = 3282 \cdot \frac{SU_{suc \text{ conc.}}}{100}; \quad SU_{suc \text{ conc.}} = 15,5\%$$

$$4400 \cdot \frac{11,2}{100} = 2942 \cdot \frac{SU_{suc \text{ conc.}}}{100}; \quad SU_{suc \text{ conc.}} = 17,16\%$$

Randamentul de concentrare se calculează astfel:

$$\eta_c = \frac{14}{20} \cdot 100 = 70\%$$

$$\eta_c = \frac{15,5}{20} \cdot 100 = 77,5\%$$

$$\eta_c = \frac{17,16}{20} \cdot 100 = 85,85\%$$

Pentru valorile: 2500 – 3500 kg/h abur primar, randamentul de concentrare este:

$$\eta_c = \frac{2601,5}{2700} \cdot 100 = 96,35\%$$

$$\eta_c = \frac{2261}{2700} \cdot 100 = 83,74\%$$

$$\eta_c = \frac{1921}{2700} \cdot 100 = 71,15\%$$

Rezultatele finale sunt prezentate în tabelul 4.7.

Tabel 4.7.

Valorile randamentului de concentrare în funcție de debitul masic de abur primar, kg/h

Debitul masic de suc brut de mere ($W_{suc\ brut}$), kg/h	Debitul masic de abur de încălzire ($W_{ab.\ primar}$), kg/h	Concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere (SU), %	Randamentul în concentrare (η_c), %
4400	1000	11,2	70,00
	1500		77,50
	2000		85,85
	2500		96,35
	3000		83,74
	3500		71,15

Expresia funcției obiectiv randament de concentrare este:

$$ax^2 + by^2 + cz^2 + dx + ey + fz + g = \eta_c \quad (4.6.)$$

Pentru determinarea extremului acestei funcții se aleg doar valorile variabilelor de decizie care se află în vecinătatea valorii maxime a randamentului de concentrare, deoarece nu dorim ca în componența funcției obiectiv să intre valorile extreme care nu au o semnificație din punct de vedere economic. Valorile alese sunt prezentate în tabelul 4.8.

Tabel 4.8.

Valorile variabilelor de decizie

Debitul masic de suc brut de mere ($W_{suc\ brut}$), [kg/h]	Debitul masic de abur de încălzire ($W_{ab.\ primar}$), [kg/h]	Concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere (SU), [%]	Randamentul în concentrare (η_c), [%]
x	y	z	η_c
4500	2376	9,8	80,80
4500	2376	11,2	99,63
4500	2376	12,8	98,66
4400	2376	11,2	96,20
4800	2376	11,2	90,50
4500	2000	11,2	85,85
4500	2500	11,2	96,35

Observatie:

Pentru fluenta calculelor s-au efectuat urmatoarele operatii matematice: coloana lui x s-a împartit la 100, respectiv coloana lui y s-a înmulțit cu 10.

Pentru determinarea coeficienților a, b, c, d, e, f, g se rezolvă sistemul de ecuații de mai jos, folosind metoda lui Cramer [115].

$$\left\{ \begin{array}{l} 2025 \cdot a + 5645376 \cdot b + 9604 \cdot c + 45 \cdot d + 2376 \cdot e + 98 \cdot f + g = 80,80 \\ 2025 \cdot a + 5645376 \cdot b + 12544 \cdot c + 45 \cdot d + 2376 \cdot e + 112 \cdot f + g = 99,63 \\ 2025 \cdot a + 5645376 \cdot b + 16384 \cdot c + 45 \cdot d + 2376 \cdot e + 128 \cdot f + g = 98,66 \\ 1936 \cdot a + 5645376 \cdot b + 12544 \cdot c + 44 \cdot d + 2376 \cdot e + 112 \cdot f + g = 96,20 \\ 2304 \cdot a + 5645376 \cdot b + 12544 \cdot c + 48 \cdot d + 2376 \cdot e + 112 \cdot f + g = 90,50 \\ 2025 \cdot a + 4000000 \cdot b + 12544 \cdot c + 45 \cdot d + 2000 \cdot e + 112 \cdot f + g = 85,85 \\ 2025 \cdot a + 6250000 \cdot b + 12544 \cdot c + 45 \cdot d + 2500 \cdot e + 112 \cdot f + g = 96,35 \end{array} \right. \quad (4.7.)$$

Determinanții sistemului de ecuații sunt:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2025 & 5645376 & 9604 & 45 & 2376 & 98 & 1 \\ 2025 & 5645376 & 12544 & 45 & 2376 & 112 & 1 \\ 2025 & 5645376 & 16384 & 45 & 2376 & 128 & 1 \\ 1936 & 5645376 & 12544 & 44 & 2376 & 112 & 1 \\ 2304 & 5645376 & 12544 & 48 & 2376 & 112 & 1 \\ 2025 & 4000000 & 12544 & 45 & 2000 & 112 & 1 \\ 2025 & 6250000 & 12544 & 45 & 2500 & 112 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_a = \begin{vmatrix} 80,80 & 5645376 & 9604 & 45 & 2376 & 98 & 1 \\ 99,63 & 5645376 & 12544 & 45 & 2376 & 112 & 1 \\ 98,66 & 5645376 & 16384 & 45 & 2376 & 128 & 1 \\ 96,20 & 5645376 & 12544 & 44 & 2376 & 112 & 1 \\ 90,50 & 5645376 & 12544 & 48 & 2376 & 112 & 1 \\ 85,85 & 4000000 & 12544 & 45 & 2000 & 112 & 1 \\ 96,35 & 6250000 & 12544 & 45 & 2500 & 112 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_b = \begin{vmatrix} 2025 & 80,80 & 9604 & 45 & 2376 & 98 & 1 \\ 2025 & 99,63 & 12544 & 45 & 2376 & 112 & 1 \\ 2025 & 98,66 & 16384 & 45 & 2376 & 128 & 1 \\ 1936 & 96,20 & 12544 & 44 & 2376 & 112 & 1 \\ 2304 & 90,50 & 12544 & 48 & 2376 & 112 & 1 \\ 2025 & 85,85 & 12544 & 45 & 2000 & 112 & 1 \\ 2025 & 96,35 & 12544 & 45 & 2500 & 112 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_c = \begin{vmatrix} 2025 & 5645376 & 80,80 & 45 & 2376 & 98 & 1 \\ 2025 & 5645376 & 99,63 & 45 & 2376 & 112 & 1 \\ 2025 & 5645376 & 98,66 & 45 & 2376 & 128 & 1 \\ 1936 & 5645376 & 96,20 & 44 & 2376 & 112 & 1 \\ 2304 & 5645376 & 90,50 & 48 & 2376 & 112 & 1 \\ 2025 & 4000000 & 85,85 & 45 & 2000 & 112 & 1 \\ 2025 & 6250000 & 96,35 & 45 & 2500 & 112 & 1 \end{vmatrix}$$

$\Delta_d =$	2025	5645376	9604	80,80	2376	98	1
	2025	5645376	12544	99,63	2376	112	1
	2025	5645376	16384	98,66	2376	128	1
	1936	5645376	12544	96,20	2376	112	1
	2304	5645376	12544	90,50	2376	112	1
	2025	4000000	12544	85,85	2000	112	1
	2025	6250000	12544	96,35	2500	112	1
$\Delta_e =$	2025	5645376	9604	45	80,80	98	1
	2025	5645376	12544	45	99,63	112	1
	2025	5645376	16384	45	98,66	128	1
	1936	5645376	12544	44	96,20	112	1
	2304	5645376	12544	48	90,50	112	1
	2025	4000000	12544	45	85,85	112	1
	2025	6250000	12544	45	96,35	112	1
$\Delta_f =$	2025	5645376	9604	45	2376	80,80	1
	2025	5645376	12544	45	2376	99,63	1
	2025	5645376	16384	45	2376	98,66	1
	1936	5645376	12544	44	2376	96,20	1
	2304	5645376	12544	48	2376	90,50	1
	2025	4000000	12544	45	2000	85,85	1
	2025	6250000	12544	45	2500	96,35	1
$\Delta_g =$	2025	5645376	9604	45	2376	98	80,80
	2025	5645376	12544	45	2376	112	99,63
	2025	5645376	16384	45	2376	128	98,66
	1936	5645376	12544	44	2376	112	96,20
	2304	5645376	12544	48	2376	112	90,50
	2025	4000000	12544	45	2000	112	85,85
	2025	6250000	12544	45	2500	112	96,35

Prin rezolvarea acestor determinanți se obțin valorile:

$$\Delta = 1,87988 \cdot 10^{12}$$

$$\Delta_a = -3,04227 \cdot 10^{12}$$

$$\Delta_b = -2,3724288 \cdot 10^8$$

$$\Delta_c = -8,80801958 \cdot 10^{10}$$

$$\Delta_d = 2,7721 \cdot 10^{14}$$

$$\Delta_e = 1,10707 \cdot 10^{12}$$

$$\Delta_f = 2,10253 \cdot 10^{13}$$

$$\Delta_g = -8,66759 \cdot 10^{15}$$

Coefficienții a, b, c, d, e, f, g se calculează astfel:

$$a = \frac{\Delta_a}{\Delta}; \quad a = -1,618332$$

$$b = \frac{\Delta_b}{\Delta}; \quad b = -0,000127$$

$$c = \frac{\Delta_c}{\Delta}; \quad c = -0,046811$$

$$d = \frac{\Delta_d}{\Delta}; \quad d = 147,461540$$

$$e = \frac{\Delta_e}{\Delta}; \quad e = 0,5889046$$

$$f = \frac{\Delta_f}{\Delta}; \quad f = 11,184384$$

$$g = \frac{\Delta_g}{\Delta}; \quad g = -4610,714514$$

Expresia funcției obiectiv (randamentul de concentrare) este următoarea:

$$-1,618332 \cdot x^2 - 0,000127 \cdot y^2 - 0,046811 \cdot z^2 + 147,461540 \cdot x + 0,5889046 \cdot y + 11,184384 \cdot z - 4610,714514 = \eta_c$$

În continuare se calculează maximele teoretice ale funcției obiectiv, rezolvând sistemul de ecuații:

$$\begin{cases} \frac{\delta \eta}{\delta x} = 2a \cdot x + d = 0 \\ \frac{\delta \eta}{\delta y} = 2b \cdot y + e = 0 \\ \frac{\delta \eta}{\delta z} = 2c \cdot z + f = 0 \end{cases} \quad (4.8.)$$

$$x = -\frac{d}{2a}; \quad x = 45,559$$

$$y = -\frac{e}{2b}; \quad y = 2318,522$$

$$z = -\frac{f}{2c}; \quad z = 119,46$$

Pentru a stabili că aceste valori reprezintă un punct de maxim, se calculează derivatele parțiale de ordinul II ale funcției obiectiv η_c :

$$\begin{cases} \frac{\delta^2 \eta}{\delta x^2} = 2a; & \frac{\delta^2 \eta}{\delta x^2} = -3,236664 \\ \frac{\delta^2 \eta}{\delta y^2} = 2b; & \frac{\delta^2 \eta}{\delta y^2} = -0,000254 \\ \frac{\delta^2 \eta}{\delta z^2} = 2c; & \frac{\delta^2 \eta}{\delta z^2} = -0,093622 \\ \frac{\delta^2 \eta}{\delta x \delta y} = \frac{\delta^2 \eta}{\delta x \delta z} = \frac{\delta^2 \eta}{\delta y \delta z} = 0 \end{cases} \quad (4.9.)$$

Determinanții acestui sistem de ecuații sunt:

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} -3,236664 & & \\ & -0,000254 & \\ & & -0,093622 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} -3,236664 & & 0 \\ & -0,000254 & \\ & & -0,093622 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} -3,236664 & 0 & 0 \\ 0 & -0,000254 & 0 \\ 0 & 0 & -0,093662 \end{vmatrix}$$

Se observă că $\Delta_1 < 0$, $\Delta_2 > 0$ și $\Delta_3 < 0$, deci valorile obținute pentru x , y și z reprezintă punctul de maxim al funcției obiectiv. Revenind la ordinul de mărime adoptat anterior, rezultă:

$$\begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \left| \begin{array}{l} \eta_{c \max} \\ \eta_{c \max} \\ \eta_{c \max} \end{array} \right. = \begin{array}{l} 4555,9 \text{ kg/h suc brut de mere} \\ 2318,522 \text{ kg/h abur primar de încălzire} \\ 11,946 \% \text{ substanță uscată solubilă} \end{array}$$

Cu ajutorul ecuației de bilanț de materiale (relația 4.2.) se calculează debitul de suc concentrat la 20% substanță uscată corespunzător valorilor punctului de maxim al funcției obiectiv (valoare teoretică):

$$W_{suc \text{ brut}} \cdot SU_{suc \text{ brut}} = W_{suc \text{ conc.}} \cdot SU_{suc \text{ conc.}}$$

$$4555,9 \cdot \frac{11,946}{100} = W_{suc \text{ conc.}} \cdot \frac{20}{100}; \quad W_{suc \text{ conc.}} = 2721,24 \text{ kg/h suc de mere } 20\% \text{ SU}$$

Randamentul de concentrare este:

$$\eta_c = \frac{2700 \text{ (valoare experimentală)}}{2721,24 \text{ (valoare teoretică)}} \cdot 100; \quad \eta_c = 99,22\%$$

În concluzie, un randament de concentrare optim se obține pentru un debit de alimentare de 4550 kg/h suc brut de mere cu 12% substanță uscată solubilă, utilizând 2320 kg/h abur de încălzire pentru prima treaptă de concentrare.

4.5. Automatizarea procesului de concentrare a sucului brut de mere

Fluxul tehnologic de obținere a concentratului de mere, descris în capitolul 2, are drept faze definitorii obținerea sucului brut de mere cu o anumită concentrație în substanță uscată solubilă (SU), filtrarea acestuia și introducerea în instalația de concentrare în trei trepte din care se obține concentratul de mere cu 70% substanță uscată solubilă.

Variația concentrației în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere față de o valoare optimă (12%), impune **reglarea debitului masic de abur de încălzire** necesar evaporării apei din suc brut de mere în primul corp al instalației, până la 20% SU. Pentru a evita un consum prea mare de abur primar ce necesită cheltuieli ridicate, se recurge la stabilizarea debitului de suc brut de mere. De asemenea, realizarea temperaturilor din corpurile de evaporare II și III și obținerea concentrației finale a concentratului de mere de 70% SU, impune **reglarea, în continuare, a debitelor de abur secundar**.

Faza tehnologică de concentrare va fi condusă de un calculator de proces – un calculator de generație medie însă cu o fiabilitate ridicată – prin intermediul unei interfețe de proces cu minimum x intrări și y ieșiri (x – numărul de parametri luați din proces ca variabile de reacție “ r ”; y – numărul de comenzi generate pentru conducerea procesului “ c ”).

Ca și variabile de reacție sunt luați următorii parametri definitorii pentru proces (figura 4.4.):

- concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere (r_1);
- concentrația în substanță uscată solubilă a concentratului de mere (r_2);
- temperatura din corpurile de evaporare I, II și III ale instalației de concentrare (r_3, r_4, r_5).

Concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere și a concentratului de mere este măsurată cu ajutorul unui analizor refractometric on – line, iar temperaturile din cele trei corpuri de evaporare sunt măsurate cu ajutorul traductoarelor de temperatură TT_1 , TT_2 și TT_3 .

În funcție de concentrația în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere și temperaturile din cele trei corpuri de evaporare, programul calculează un optim al funcției parametrilor de proces emițând variabilele de comandă elementelor de execuție (E_1, E_2, E_3, E_4):

- c_1 – ventilului de pe conducta de aducție a aburului primar, de încălzire a corpului de evaporare I;
- c_2 – ventilului de pe conducta de aducție a sucului brut de mere pentru ajustarea debitului la intrarea în primul corp al instalației de concentrare;
- c_3 – ventilului de pe conducta de aducție a aburului secundar în corpul de evaporare II;
- c_4 – ventilului de pe conducta de aducție a aburului secundar în corpul de evaporare III.

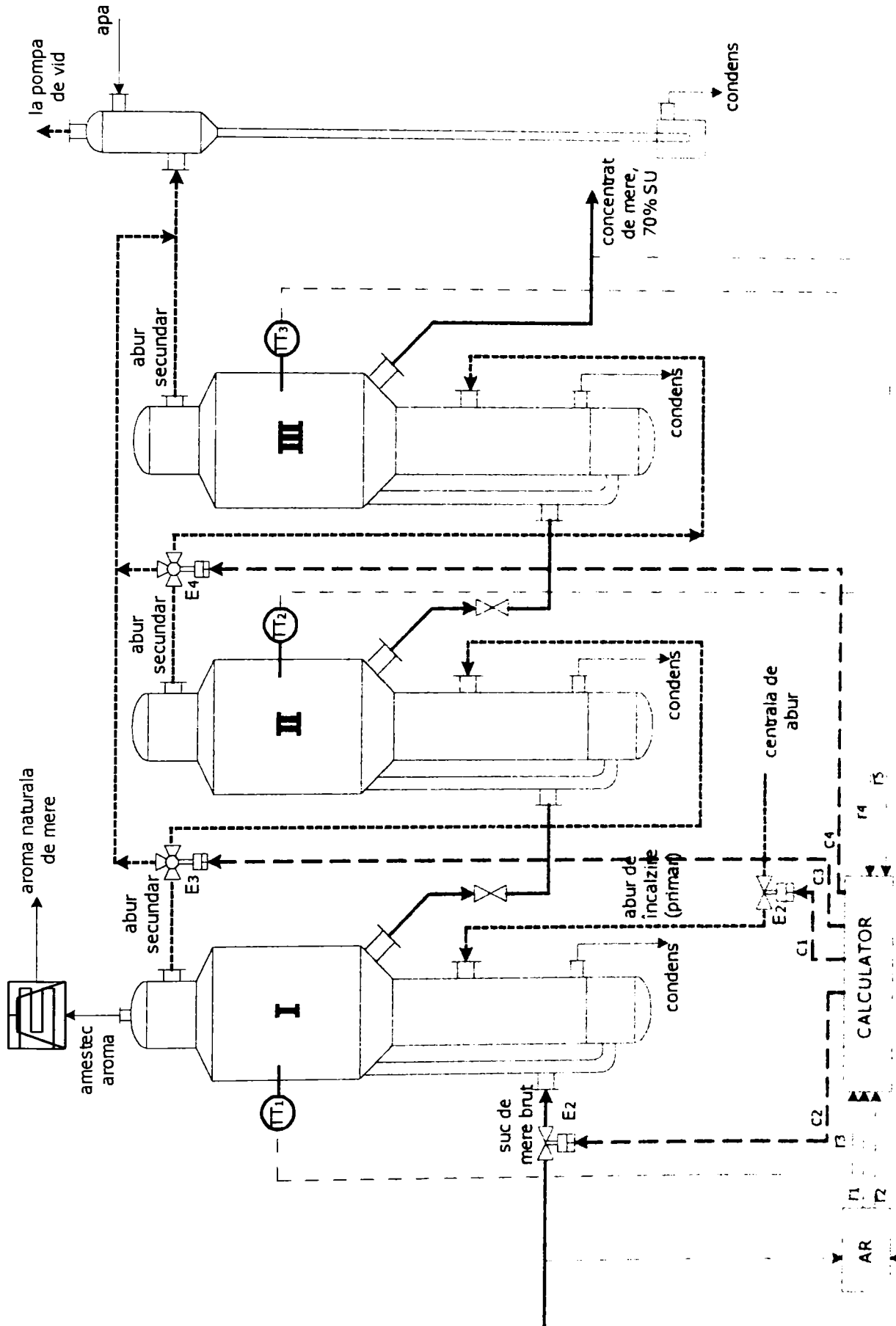


Figura 4.4. Schema de automatizare a fazei tehnologice de concentrare a sucului brut de mere

4.6. Analizoare automate.

4.6.1. Generalități. Clasificarea analizoarelor automate [68, 91, 118, 138]

Pentru asigurarea unei desfășurări corecte a tuturor proceselor tehnologice este necesar să se controleze compoziția și calitatea materialelor inițiale, a semifabricatelor și a produsului finit. Principala metodă de control, în acest caz, o constituie analiza chimică de laborator.

Continuitatea și viteza mare a proceselor tehnologice sunt incompatibile cu efectuarea relativ lentă a analizelor de laborator; întârzierea rezultatelor acestor analize poate să ducă la dereglarea întregului proces de fabricație.

Pentru optimizarea proceselor de fabricație apare nevoia unui control curent cu ajutorul unor aparate automate cu acționare continuă, care permit să se obțină datele necesare cu o întârziere minimă. Controlul industrial automat este ușurat prin faptul că întotdeauna este cunoscută în prealabil compoziția generală a materialului și este necesar să se determine, de obicei, valoarea unuia sau a câtorva dintre componentele al căror conținut poate să oscileze între limite relativ înguste.

Problema măsurării cu precizie a concentrațiilor de gaze și lichide, se pune frecvent și în activitatea de cercetare în foarte multe domenii de activitate. Aparatura de măsurare destinată acestor scopuri este cea cunoscută în general sub numele de “analizoare”.

Prin “*analizor*” se înțelege un aparat de măsurare, care indică conținutul calitativ sau cantitativ al substanței de analizat (gaz, lichid sau solid) pe baza măsurării parametrilor ce caracterizează proprietățile fizice, chimice sau fizico-chimice ale acesteia.

Funcționarea analizoarelor poate fi on-line sau off-line, automată sau semiautomată.

Analizoarele automate intră în categoria dispozitivelor complet automate, începând cu prelevarea probelor și terminând cu obținerea semnalului de ieșire.

Analizoarele automate de lichide se pot clasifica după următoarele criterii:

- a) numărul componentelor determinați
- b) principiul de funcționare
- c) după metoda fizico-chimică de analiză

a) În funcție de numărul componentelor determinați analizoarele de lichide se împart în două grupe:

- analizoare pentru un singur component;
- analizoare pentru mai multe componente.

Analizoarele din prima grupă măsoară concentrația unui singur component din amestecul lichid și acestea pot fi analizoare care au la bază metode optice de analiză.

Analizoarele pentru mai mulți componente determină concomitent sau alternativ concentrațiile mai multor componente din amestecul supus analizei. Din această categorie fac parte cromatografele, spectrometrele de absorbție-emisie, polarografele.

b) Aparatele automate de analiză pot fi clasificate după principiul de funcționare în:

- aparate bazate pe măsurarea anumitor proprietăți fizice sau electrochimice ale amestecului de analizat ;
- aparate care efectuează o separare calitativă și cantitativă a componentelor amestecului.

În general, aparatele din prima categorie sunt analizoare pentru un singur component. Aceste analizoare sunt de obicei cu funcționare continuă, dar sunt supuse erorilor dacă un alt component al amestecului este similar, din punct de vedere al proprietății fizice măsurate, cu componentul analizat.

Aparatele din a doua categorie efectuează analiza mai multor componenți, dar au o funcționare discontinuă.

c) După metoda de analiză folosită întâlnim:

- aparate de analiză optică (spectrofotometre în VIS și UV, spectrometre de absorbție atomică, colorimetre, refractometre, etc.)
- aparate de analiză electrochimică (polarografe);
- aparate de analiză cromatografică (cromatografe de lichide, gaze).

4.6.2. *Părțile componente ale unui analizor automat [118, 138]*

Părțile componente ale unui analizor automat sunt:

- elementul sensibil;
- aparatul secundar;
- dispozitive auxiliare.

Elementul sensibil sau elementul de măsurare este acea parte din analizor care este destinată sesizării directe a parametrului măsurat și transformării acestuia într-o mărime adecvată pentru transmiterea și prelucrarea necesară.

Aparatele sau dispozitivele în care sunt dispuse elementul sensibil și traductorul de semnal necesar pentru prelucrarea automată a informației (primită de la elementul sensibil) și transformarea acesteia într-un semnal electric, pneumatic sau hidraulic, constituie așa-numitele **detectoare**.

Detectoarele pot fi selective sau integrale.

Detectorul selectiv este acela la care indicația depinde numai de concentrația componentului determinat.

Detectorul integral este acela la care indicația depinde nu numai de concentrația componentului determinat ci și de concentrația celorlalți componenți din amestecul supus analizei.

Aparatul secundar sau aparatul de măsurare este acea parte din analizor la care se înregistrează sau se vizualizează indicația aparatului. Aparatul de măsurare se leagă fie la un sistem de semnalizare, fie la sisteme de comandă sau reglare automată.

Mărimea de intrare a elementului sensibil este un parametru fizico-chimic care este funcțional legat de concentrația componentului determinat.

Mărimea de ieșire a aparatului secundar este o mărime fizică care în condiții simple se poate transfera ușor într-unul din semnalele unificate.

Dispozitivele auxiliare care se atașează elementului sensibil și aparatului secundar sunt foarte variate, funcție de principiul constructiv și funcțional al analizorului.

Ca și aparatură auxiliară dacă este nevoie se utilizează și aparatură electrică. De foarte multe ori în montajele analizoarelor cu semnal de ieșire electric, sunt necesare transformatoare, redresoare sau stabilizatoare de tensiune și curent sau, dacă semnalul de ieșire este mic, scheme de amplificare electronice.

Un alt dispozitiv auxiliar este dispozitivul de prelevare al probelor care se alege funcție de tipul de analizor utilizat. Aceste dispozitive preiau proba din fluxul tehnologic și o transportă la intrarea elementului sensibil al analizorului.

Ultimul aparat auxiliar este cel de înregistrare, care se atașează după aparatul secundar.

În figura 4.5. este redată schema structurală a unui analizor utilizat la determinarea automată a unui component dintr-un amestec lichid.

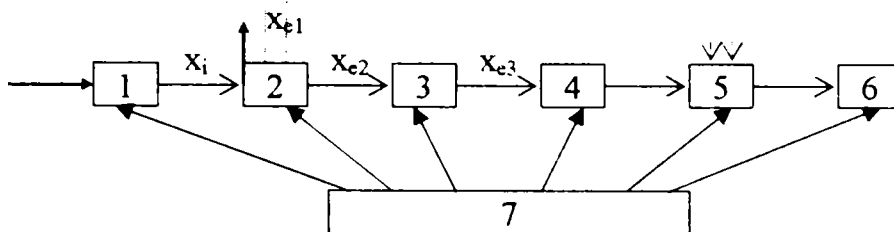


Figura 4.5. Schema structurală a unui analizor

Amestecul lichid care trece la analiză din fluxul tehnologic în detectorul 2, unde se află elementul sensibil, trebuie să aibă parametri bine determinați și constanți (temperatură, presiune, vâscozitate, etc). Pentru aceasta se folosește dispozitivul auxiliar de prelevare a probei 1.

Din camera detectorului 2 amestecul lichid este reintrodus în fluxul tehnologic. Detectorul măsoară valoarea variabilei de intrare x_i (de obicei un parametru fizico-chimic) și o transformă într-o variabilă de ieșire x_{e1} , care se poate transmite direct la aparatul secundar 5 sau se poate converti în variabila x_{e2} în traductorul intermediar 3 și apoi în semnal unificat x_{e3} în traductorul de semnal unificat 4.

Numărul și tipul traductoarelor intercalate între detectorul 2 și aparatul secundar 5 depind de construcția analizorului și de natura problemei ce se pune la măsurare. Din aparatul secundar 5, semnalul se poate aplica dispozitivului de semnalizare sau de automatizare 6.

Toate elementele structurale ale schemei necesită energie electrică sau pneumatică pe care o obțin de la sursa 7.

4.6.3. Considerații generale privind procesul de măsurare [32, 118]

4.6.3.1. Mijloace și metode de măsurare

Măsurarea este operația de evaluare cantitativă a unei mărimi pe cale experimentală, prin compararea directă sau indirectă cu o mărime de aceeași natură ce reprezintă un reper dintr-o scară. Mărimea de la care se obține informația se numește *măsurand*, în anumite condiții, scara poate admite o *unitate de măsură* și respectiv, mărimea de referință se poate materializa prin *etalioane*.

Prin **mărime** se înțelege o anumită proprietate, caracteristică sau atribut al unui material, fenomen sau proces, care este bine definit și care poate varia cantitativ.

Mărimea de măsurat este un parametru fizic care poate fi evaluat prin măsurare, comparare sau reperare, exprimându-se întotdeauna sub formă numerică. Unitatea de măsură este mărimea care servește ca măsură de bază pentru toți parametrii de același fel. Materializarea fizică a unității de măsură este etalonul.

Rezultatul măsurării este valoarea numerică a mărimii măsurate A_x , care este egală cu raportul dintre mărimea măsurată X și unitatea de măsură X_n . Prin urmare, procesul măsurării poate fi exprimat matematic astfel:

$$A_x = \frac{X}{X_n}$$

respectiv:

$$X = A_x \cdot X_n \quad (4.10.)$$

Ecuția (4.10.) se numește *ecuația fundamentală a măsurării*.

Nu orice mărime poate fi măsurată, deoarece nu orice mărime permite compararea valorilor ei.

În mod ideal, operația de măsurare definită prin relația (4.10.) se poate reprezenta printr-o schemă bloc, redată în figura 4.6.

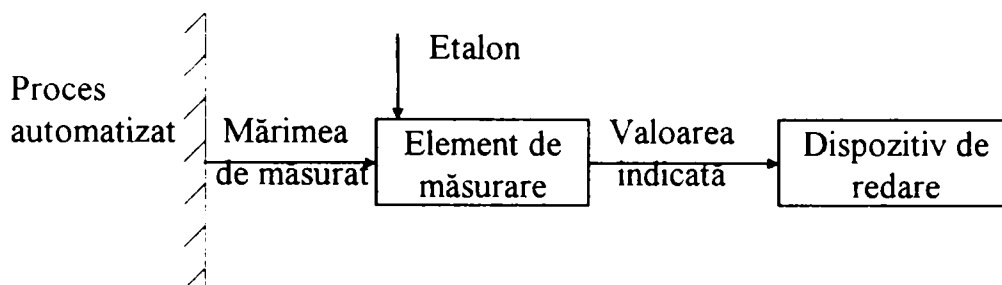


Figura 4.6. Schema bloc pentru operația de măsurare

Stabilirea corespondenței dintre valoarea măsurandului și unitatea de măsură se face cu ajutorul unui **mijloc de măsurare**. Mijlocul de măsurare este un mijloc tehnic pentru obținerea, prelucrarea, transmiterea și stoparea unor informații de măsurare; mijlocul de măsurare permite obținerea unei informații dependente de mărimea de măsurat, accesibilă simțurilor noastre sau compatibilă cu anumite sisteme de prelucrare a datelor.

Mijloacele de măsurare se clasifică în:

a). Măsura, care reprezintă un mijloc de măsurare ce materializează, pe toată durata utilizării sale, una sau mai multe valori ale unei mărimi fizice. Aceasta poate fi:

- *cu valoare unică* dacă materializează o singură valoare a unei mărimi fizice;
- *cu valori multiple* dacă materializează mai multe valori ale unei mărimi fizice;
- *măsură etalon* dacă se folosesc pentru etalonarea sau verificarea mijloacelor de măsurat;
- *măsură de lucru* care se folosesc în măsurările curente.

b). Instrumentul de măsurat. Reprezintă cea mai simplă asociere de dispozitive și elemente, care poate furniza informații de măsurare. Instrumentele și aparatele de măsurat pot fi:

- indicatoare (informația de măsurare este dată sub formă de indicație vizuală);
- cu memorie (informația de măsurare este stocată în memorie);
- înregistratoare (informația de măsurare se obține sub formă grafică);
- totalizatoare (informația de măsurare se obține prin însumarea valorilor măsurandului);
- integratoare (informația de măsurare se obține prin integrarea unei mărimi în funcție de altă mărime).

După modul de prelucrare și redare a informației de măsurare, mijloacele de măsurare pot fi:

- 1). analogice – semnalul de ieșire este o mărime fizică variabilă continuu;
- 2). numerice – semnalul de ieșire reprezintă valori discrete ale variabilei de intrare.

Totalitatea procedurilor folosite pentru obținerea informației de măsurare formează **metoda de măsurare**. Metodele de măsurare pot fi statice, dinamice sau statistice.

După modul în care se obține rezultatul măsurării, există metode de măsurare:

- directe, dacă valoarea măsurandului se obține nemijlocit din procesul de măsurare;
- indirecte, dacă valoarea măsurandului se obține pe baza unei relații de calcul în care intervin valori provenite din alte măsurări.

Metodele de măsurare directe permit evaluarea măsurandului prin *comparație cu un etalon*. Comparația se poate face simultan (balanță, punte electrică, etc.) și succesiv (presupune substituția etalonului cu măsurandul).

Mijloacele de măsurare care au la bază metoda de comparație succesivă, dispun de o memorie internă, iar măsurarea presupune două etape: etalonarea mijlocului de măsurare și măsurarea propriu-zisă.

Metodele de comparație simultană pot fi:

- diferențiale: măsurandul se compară cu un etalon și se compară diferența;
- de zero: este un caz particular al metodei diferențiale, în care se urmărește ca diferența să fie nulă;
- de coincidență: la care se urmărește suprapunerea unor repere.

După raportul mărimilor care se compară, metodele de comparație pot fi:

- comparație 1 : 1, când mărimile ce se compară au valori apropiate;
- comparație 1 : n sau n : 1 ($n \neq 1$), când cele două mărimi au valori diferite.

4.6.3.2. Caracteristici generale ale mijloacelor electronice de măsurare

Procesul de măsurare presupune un fenomen de preluare a informației de la măsurand sub forma unei energii, transmiterea acesteia la o unitate de prelucrare ce stabilește valoarea mărimii măsurate prin comparația cu un etalon și o aplică unui bloc de ieșire care poate avea și rol de indicator.

Mărimile pot fi *active*, dacă sunt purtătoare de energie (forța, curent electric etc.) sau *pasive* dacă informația este conținută în structura măsurandului (masa, rezistivitatea etc.). Prelucrare informației de la măsurand se face de către traductor prin care se înțelege un dispozitiv, care pe baza unei legi fizice realizează transformarea unei mărimi fizice, în altă (sau aceeași) mărime fizică, diferită de prima calitativ sau cantitativ. Traductorul care transformă mărimea de măsurat provenită de la măsurand într-o altă mărime, adecvată unei prelucrări ulterioare se numește **traductor de intrare** sau **senzor**, iar traductorul care transformă semnalul prelucrat, purtător de informații de măsurare, într-un semnal ce poate fi folosit la locul de utilizare se numește **traductor de ieșire**.

Între traductorul de intrare și cel de ieșire pot exista traductoare intermediare și de asemenea, blocuri de prelucrare și/sau modificare a semnalelor.

Schema bloc ale mijloacelor de măsurare

Schemele bloc ale mijloacelor de măsurare sunt specifice caracterului mărimii de măsurat; astfel, pentru mărimile active, energia corespunzătoare informației de măsurare poate fi preluată direct de la măsurand, în timp ce, pentru mărimile pasive, este nevoie de o sursă suplimentară de energie, capabilă să pună în evidență măsurandul.

Schema bloc a mijloacelor de măsurare mărimi active este prezentată în figura 4.7.

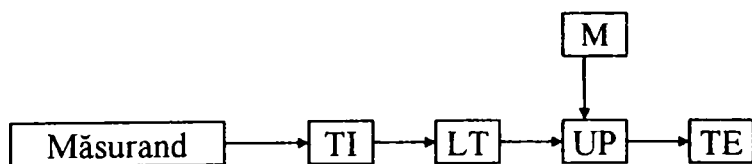


Figura 4.7. Schema bloc a mijloacelor de măsurare mărimi active

Informația utilă este preluată de la măsurand de traductorul de intrare TI care o convertește astfel încât să poată fi transmisă printr-o linie de transmisiune LT unei unități de prelucrare UP. În unitatea de prelucrare informația este comparată cu valoarea înscrisă într-o memorie M, pe baza căreia se stabilește valoarea măsurată, care este transmisă utilizatorului prin traductorul de ieșire TE.

Schema bloc a mijloacelor de măsurare mărimi pasive este prezentată în figura 4.8.

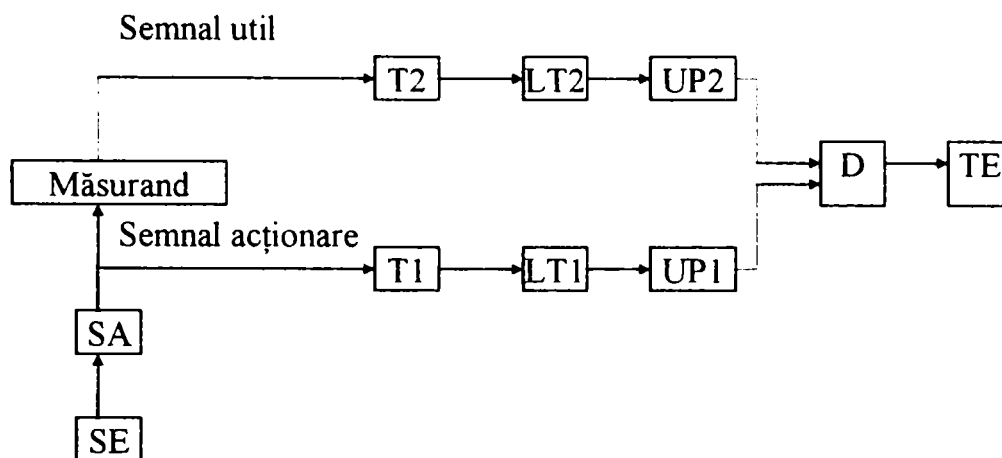


Figura 4.8. Schema bloc a mijloacelor de măsurare mărimi pasive

Energia furnizată de sursa de energie SE, acționează asupra măsurandului prin intermediul unui sistem de activare SA. Semnalul de acționare este aplicat direct traductorului T1 și modulat de măsurand, traductorului T2. Prin liniile de transmisiune LT1 și LT2 semnalele sunt transmise unităților de prelucrare UP1 și UP2, de la ieșirea cărora se aplică unui demodulator D. Demodulatorul are rolul de a elimina semnalul de activare și de a extrage informația utilă, proporțională cu măsurandul, pe care o aplică traductorului de ieșire TE.

La ambele scheme prin utilizarea unor reacții adecvate, se pot realiza sisteme de măsurare bazate pe metode de comparație.

4.6.4. Aplicații ale analizoarelor automate [10, 28, 44, 73, 92, 112, 136, 145]

4.6.4.1. Metode optice de analiză. Spectrofotometre în VIS, UV și IR

Absorbția și emisia energiei radiante de către molecule și atomi constituie baza multor metode folosite în chimia analitică. Prin interpretarea acestor date se pot obține atât informații calitative, cât și cantitative. Din punct de vedere calitativ, pozițiile liniilor și benzilor de absorbție sau emisie care apar în spectrul electromagnetic, indică prezența unei anumite substanțe. Din punct de vedere cantitativ, se măsoară intensitatea liniilor sau benzilor de emisie sau absorbție atât pentru standarde, cât și pentru substanțele necunoscute. Cu ajutorul acestor date se determină apoi concentrația substanțelor analizate.

Aparatura folosită în cadrul spectroscopiei optice poate fi împărțită într-o serie de componente:

- a) sursa de radiație
- b) monocromatorul
- c) cuva probei
- d) detectorul.

Pentru un instrument de absorbție sursa și porțiunea în care se află proba sunt separate (figura 4.9.a). Spre deosebire de acesta, un instrument de emisie combină sursa și proba într-o singură unitate (figura 4.9.b).

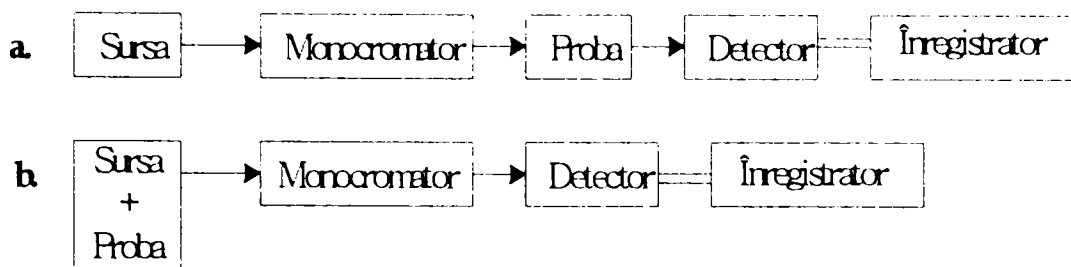


Figura 4.9. Schema bloc pentru un spectrometru
a) spectrometru de absorbție; b) spectrometru de emisie

Într-o măsurătoare de absorbție, semnalul este raportul dintre radiația monocromatică transmisă și radiația incidentă, în timp ce în cazul emisie se măsoară intensitatea radiației emise.

Prin interacțiunea radiațiilor luminoase cu materia, au loc o serie de fenomene datorate structurii materiei, respectiv structurii atomilor și a moleculelor cât și a legăturilor chimice dintre acestea. Dintre fenomenele care apar, cele mai importante sunt: reflexia, absorbția și transmisia radiațiilor.

Datele rezultate printr-o măsurătoare spectroscopică sunt obținute sub forma unei reprezentări grafice a energiei absorbite sau emise, în funcție de poziția din spectrul electromagnetic. Această diagramă poartă numele de spectru, poziția de absorbție sau de emisie fiind măsurată în unități de energie, lungime de undă sau frecvență.

Legile absorbției luminii de către substanțe au fost descoperite și studiate de Lambert și Beer. Când un fascicul de lumină I_0 trece printr-un mediu absorbant, el își micșorează intensitatea, fără să-și schimbe lungimea de undă; între intensitatea luminii inițiale I_0 și intensitatea luminii transmise I_t , concentrația soluției (c), mol/l, și lungimea stratului absorbant străbătut (l), cm, există relația:

$$\lg I_0/I_t = a \cdot c \cdot l \quad (4.11.)$$

unde:

a - coeficientul de absorbanță, specific fiecărei substanțe; acesta este independent de concentrație, dar este caracteristic substanței și lungimii de undă.

Raportul I_t/I_0 se numește transmitanță și se notează cu T .

Inversul transmitanței:

$$1/T = I_0/I_t \quad (4.12.)$$

caracterizează opacitatea substanței sau soluției.

Cologaritmul transmitanței se numește absorbanță (A), densitate optică (D) sau extincție (E):

$$E = \lg 1/T = a \cdot c \cdot l \quad (4.13.)$$

Raportând absorbanța la concentrația molară a soluției (c_m) se obține coeficientul molar de extincție (ϵ):

$$E = \epsilon \cdot c_m \cdot l \quad (4.14.)$$

Se observă că extincția, în cazul unei grosimi constante, este proporțională cu coeficientul de extincție, deci implicit cu concentrația substanței colorate. Determinând deci extincția unei soluții la o anumită lungime de undă, pe baza unei curbe de etalonare se poate calcula concentrația soluției respective. Aparatele cu care se determină extincția la o anumită lungime de undă sau cu ajutorul cărora se trasează spectrul de absorbție al unei substanțe se numesc **spectrofotometre**.

Se cunosc două tipuri de bază în construcția spectrofotometrelor: cu un singur canal și cu două canale. În primul caz, cuvele conținând soluția de măsurat și cea de referință se aduc consecutiv în calea aceluiași fascicul de lumină. La spectrofotometrele cu două canale cuvele au poziții fixe în timpul determinărilor și sunt străbătute de fascicule diferite.

Varianta cu un singur fascicul se folosește în cazul spectrofotometrelor fără înregistrare, specializate pentru determinări de concentrații la o anumită lungime de undă. Pentru înregistrarea spectrelor se folosesc aparate cu dublu fascicul.

Părțile principale ce intră în construcția unui spectrofotometru sunt: *sursa de radiații*, *selectorul de bandă spectrală*, *compartimentul cu cuvele* conținând soluția de măsurat și cea de referință, *receptoarele de radiație*, urmate de *circuitele electrice de amplificare*, *logaritmare* etc.

În cazul spectrofotometrelor ce lucrează în *domeniul vizibil* sursa de radiație constă de cele mai multe ori dintr-un bec cu filament de wolfram. Pentru *domeniul ultraviolet* al spectrului se folosesc lămpi cu hidrogen sau deuteriu.

Selectoarele de bandă spectrală sunt fie filtre simple sau de interferență, fie monocromatoare cu prismă sau rețea de difracție. Aparatele ce folosesc filtre pentru selectarea lungimii de undă se numesc *fotocolorimetre*.

Controlul funcționării **spectrofotometrelor UV – VIS** cu ajutorul calculatoarelor electronice se face prin conversia semnalului dat de fotodetector într-o mărime numerică, asupra căreia se efectuează calcule (logaritmare, corecții, linearizări etc.). Lungimea de undă la care se fac determinările se stabilește prin acționarea monocromatorului cu ajutorul unor motoare pas-cu-pas, comandate prin intermediul unor amplificatoare, direct de către calculatorul electronic.

Partea infraroșie a spectrului cuprinde radiațiile electromagnetice având lungimea de undă între 0,750 și 1000 μm . Deoarece domeniul acoperit este foarte mare s-a convenit împărțirea lui în infraroșiu apropiat (0,75 – 1,5 μm), intermediar (1,5 – 10 μm) și îndepărtat (10 – 1000 μm). Spectrul infraroșu al moleculelor organice este deosebit de bogat, furnizând informații asupra legăturilor chimice și a funcțiunilor prezente. Acest fapt a dus la dezvoltarea continuă a **spectrofotometrelor IR** precum și a tehnicilor adiacente de calcul și interpretare.

Constructiv, un spectrofotometru IR conține aceleași părți ca și unul funcționând în domeniul vizibil sau ultraviolet al spectrului: *sursa*, *monocromatorul*, *celula cu probe*, *detectorul și partea electronică*.

Pentru obținerea unei valori mari a radiației emise, sursa ideală este un corp negru, încălzit la temperatură ridicată. O astfel de sursă este constituită dintr-un cilindru de cupru prevăzut cu o cavitate, care se oxidează în timpul folosirii.

Filamentul Nernst, o altă sursă de radiații folosită în construcția spectrofotometrelor IR, este constituit dintr-un amestec de oxizi de thoriu, zirconiu și ytriu, care, la temperatura camerei, sunt izolatori. Din această cauză sursa este prevăzută cu posibilitatea preîncălzirii electrice sau cu gaz.

Mantaua Welsbach constă dintr-o țesătură de azbest impregnată cu oxid de thoriu, având urme de oxid de ceriu. Încălzirea se face cu o flacără la 2400 °K. Emisia este relativ slabă până la 6 μm , peste această valoare comportându-se aproximativ ca un corp negru.

Arcul electric între electrozi de cărbune emite radiații infraroșii ca un corp negru la 3500 °K.

Tuburile cu descărcări în gaze pot servi, de asemenea, ca surse de radiații infraroșii. Avantajul lor constă în posibilitatea operării în impulsuri.

Surse intense de radiații sunt cele din categoria laserilor. În cazul special, când emisia are loc în infraroșu, aceștia sunt cunoscuți și sub denumirea de iraseri. Irasere având lungimi de undă emise variabile sunt construite pe baza unui tub de descărcare He-Ne.

Radiațiile infraroșii se reflectă, refractă, difractă etc., ca și radiațiile din domeniul vizibil sau UV. Componentele optice folosite în domeniul IR sunt construite din materiale speciale ce permit trecerea acestor radiații (sticle speciale pe bază de thoriu, utilizabile până la 4 μm ; în același domeniu poate fi folosit și cuarțul). Pentru fabricarea oglinzilor folosite în domeniul IR se utilizează acoperiri cu aluminiu, argint, cupru.

La selectarea radiațiilor cu lungimea de undă dorită se folosesc filtre sau monocromatoare. Marea majoritate sunt filtre de interferență sau filtre bazate pe efectul Christiansen.

Monocromatoarele folosite în domeniul IR sunt asemănătoare celor din domeniul vizibil, cu prisme sau rețele de difracție. Deoarece domeniul lungimilor de undă ce trebuie acoperit este foarte mare, o singură prismă sau rețea de difracție nu sunt suficiente.

Detectoarele folosite în spectroscopia IR se clasifică în două mari categorii: fotodetectori și detectori termici. Fotodetectorii măsoară viteza de absorbție a cuantelor de lumină, în timp ce detectori termici măsoară viteza de absorbție a energiei. Fotodetectorii răspund numai la fotoni ce au o energie minimă. Pentru o putere radiantă egală, răspunsul fotodetectorilor descrește cu scăderea lungimii de undă. Pe de altă parte, detectori termici răspund numai la intensitatea puterii radiante absorbite, indiferent de compoziția spectrală.

4.6.4.2. Metode cromatografice de analiză. Cromatografia de gaze

Metodele de separare aplicate sistemelor chimice, au ca scop separarea sau împărțirea unui amestec omogen sau eterogen în unitățile sale individuale, în componente sau chiar în elemente. Diferitele metode de separare aplicate se bazează pe principii chimice și fizice fundamentale binecunoscute. Procedeele de separare pot fi utilizate pentru purificare, identificare calitativă sau pentru determinare cantitativă. Dintre toate metodele de separare, **cromatografia** are o poziție unică, putând fi aplicată tuturor problemelor din toate domeniile științei.

Metoda cromatografică, ca și metodă de separare, se bazează pe repartiția diferită a componentelor unui amestec între o fază mobilă și una staționară, având ca urmare deplasarea cu viteză diferită, a componentelor purtate de faza mobilă de-a lungul fazei staționare, adică a unei coloane închise sau deschise. În timp ce componentele se dizolvă din coloană, ele pot fi cuantificate de un detector și/sau colectate pentru analize ulterioare. Un instrument analitic poate fi combinat cu o metodă de separare în vederea unei analize "on – line". Exemple de astfel de tehnici "legate în linie" includ cromatografia gazoasă și lichidă cu spectrometria de masă (GC-MS și LC-MS), spectroscopia în IR de transformare Fourier (GC-FTIR) și spectroscopia de absorbție UV-VIS cu sistem diodic (HPLC-UV-VIS).

Coloana cromatografică constituie sediul procesului de separare cromatografică. Se poate prezenta fie printr-o coloană de diferite forme, lungimi și diametre, umplută cu materialul prin care circulă proba, fie printr-o coală de hârtie cromatografică, fie printr-un strat subțire depus pe o placă suport.

Faza staționară este materialul fix care constituie umplutura coloanei cromatografice. Poate fi solid dotat cu proprietăți adsorbante. Lichid aderent pe un suport inert, schimbător de ioni, gel sau alt material cu porozitate controlată.

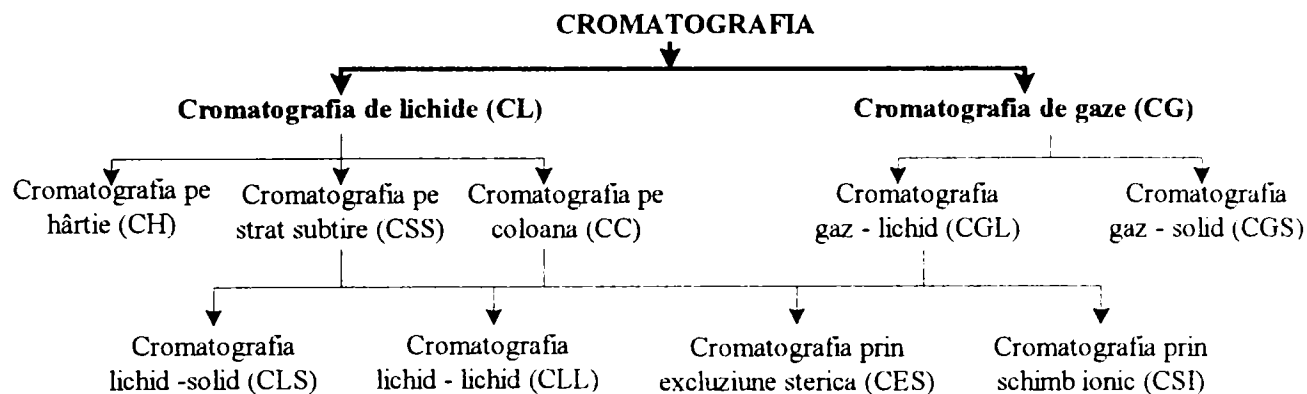
Faza mobilă este fluxul de solvent sau gaz, care transportă amestecul de analizat de-a lungul fazei staționare, acționând sau nu ca participant în procesul de separare. La introducerea în coloană poartă denumirea de *influent* sau *eluent*, iar la ieșirea din coloană *efluent* sau *eluat*.

Proba de analizat sau **solutul** poate fi de natură organică sau anorganică, în stare lichidă sau gazoasă.

În funcție de natura fazelor se disting următoarele tipuri de cromatografie:

Faza mobilă	Faza staționară	Denumirea tipului de cromatografie
Lichid	Lichid	Lichid-lichid (LL)
Lichid	Solid	Lichid-solid (LS)
Gaz	Solid	Gaz-solid (GS)
Gaz	Lichid	Gaz-lichid (GL)

O clasificare generală a tuturor metodelor cromatografice în raport cu natura fazei mobile și staționare este redată schematic mai jos:



Schema de principiu a unui cromatograf este redată în figura 4.10.

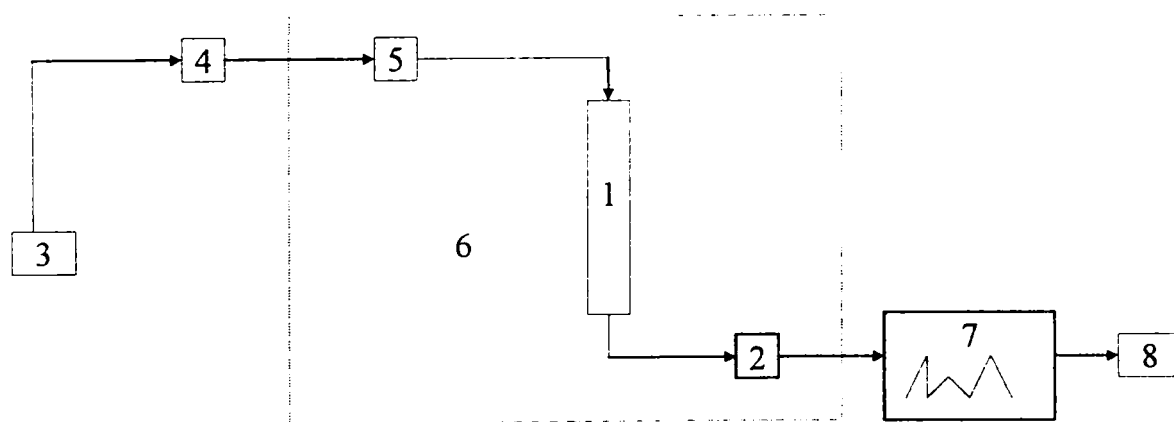


Figura 4.10. Schema bloc a unui cromatograf

El se compune dintr-o coloană (1) și un detector (2) la care se adaugă următoarele piese anexe: rezervorul cu eluent (3), pompa care pune în mișcare eluentul prin coloană și care este prevăzută cu un sistem de reglare a debitului (4), dispozitivul de introducere a probei (5), un instrument de înregistrare a semnalului furnizat de detector (7), care în unele cazuri este cuplat la un integrator și înregistratorul (8).

Principiul cromatografiei constă în trecerea eluentului prin dispozitivul de introducere a probei de unde preia proba de analizat și o introduce în coloana cromatografică care este sediul procesului de separare. Din cauza interacțiunii moleculelor cu faza staționară, componentele din amestecul de analizat rămân în urma eluentului, migrând pe coloană cu viteze diferite datorită diferențelor care există între repartiția lor între cele două faze. Astfel se produce o diferență a vitezelor de migrare a componentelor suficient de mare pentru ca la ieșirea din coloană să fie separați.

Viteza relativă a unui component față de cea a fazei mobile este dată de relația:

$$R = \frac{t_s}{t_s + t_d} \quad (4.15.)$$

unde: t_s – timpul mediu de sorbție a moleculei;
 t_d – timpul mediu de desorbție.

Rezultă deci că mărimea R reprezintă de fapt fracțiunea din timpul de reținere în care o moleculă se găsește în faza mobilă sau, cu alte cuvinte, probabilitatea ca ea să se găsească în faza mobilă. Astfel spus, R reprezintă fracțiunea din totalul moleculelor care se află în faza mobilă, $(1-R)$ reprezintă restul moleculelor care se află în faza staționară. La echilibru putem scrie:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{C_m \cdot V_m}{C_s \cdot V_s} \quad (4.16.)$$

unde:

C_m – concentrația substanței în faza mobilă;
 C_s – concentrația substanței în faza staționară;
 V_m, V_s – volumul fazei mobile, respectiv staționare;

Dacă notăm raportul $\frac{C_s}{C_m} = \alpha$, obținem:

$$R = \frac{V_m}{V_m + \alpha \cdot V_s} = \frac{1}{1 + \alpha \cdot \frac{V_s}{V_m}} \quad (4.17.)$$

unde $k = \alpha \cdot \frac{V_s}{V_m}$, deci raportul dintre cantitatea totală de substanță aflată în faza staționară și cantitatea totală de substanță aflată în faza mobilă, se numește **factor de capacitate**.

$$R = \frac{1}{1+k} \quad (4.18.)$$

Componentele amestecului de separat vor ieși din coloană cu viteze diferite și la timpuri diferite, după care sunt introduse de eluent în detector. Acesta transformă diferența unei proprietăți fizice între component și eluent, într-un semnal electric, proporțional cu concentrația componentului din eluent. Înregistrarea grafică a semnalului detectorului în funcție de timp reprezintă cromatograma (figura 4.11.).

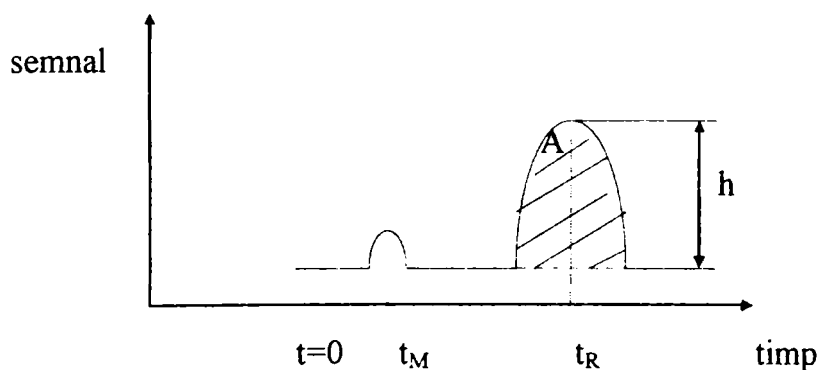


Figura 4.11. Elementele unei cromatograme

Semnalele obținute sub forma unor vârfuri (picuri) corespund componentelor probei. Timpul la care apare maximul unui pic, măsurat din momentul introducerii probei, se numește timp de reținere sau retenție (t_r) și este caracteristica calitativă a componentului respectiv. Înălțimea picului (h) sau aria suprafeței lui (A) constituie parametrul cantitativ, proporțional cu cantitatea de component.

T_M este timpul în care eluentul și componentele care nu interacționează cu faza staționară parcurg distanța până la detector.

Există cazuri în care eluția nu este continuată până la ieșirea completă din coloană a componentelor. În aceste cazuri fie că zonele se detectează vizual (culoare proprie sau fluorescență UV) și apoi se estimează cantitativ pe baza lungimii zonei colorate, sau, mai precis, prin extruderea adsorbentului din coloană urmată de extracția componentelor din zone cu ajutorul unor solvenți adecvați.

Cromatografia de gaze este o metodă prin care, componentii unui amestec în stare gazoasă sunt separați, pe măsură ce proba trece peste o fază staționară lichidă sau solidă. Separarea are loc datorită diferențelor care apar între interacțiunile dintre componentii probei și faza staționară. Metoda prezintă multe avantaje, deoarece poate fi utilizată pentru analize calitative și cantitative, timpul de analiză este scurt, aparatura este simplă, și are o sensibilitate înaltă.

Cromatografia gaz - lichid, fundamentată de James și Martin (1952) constă dintr-o fază mobilă și o fază staționară lichidă, care se află depusă pe un suport (matrice) solid poros sau pe pereții unui tub capilar. Faza mobilă gazoasă are rol de gaz purtător al componentelor prin coloană. Faza staționară lichidă trebuie să aibă tensiune de vapori scăzută ($<0,5$ mm) la temperatura coloanei, în acest caz putând fi considerată ca nevolatilă. În schimb, componentii trebuie să prezinte solubilități diferite în faza staționară pentru a fi selectivă.

Această tehnică de separare s-a dezvoltat și perfecționat rapid, prezentând avantajul simplității și ușurinței de automatizare.

Schema de principiu a unui cromatograf de gaze este reprezentată în figura 4.10. Elementele lui principale sunt coloana și detectorul. La acestea se mai adaugă următoarele anexe: o sursă de eluent, un dispozitiv de măsurare și reglare a debitului, un dispozitiv de introducere a probei, un termostat și un instrument de înregistrare a semnalelor furnizate de detector.

Eluentul trece prin dispozitivul de introducere a probei, preia proba de analizat și o introduce în coloana cromatografică. Din cauza interacțiunii moleculelor probei cu faza staționară, componentele rămân în urma eluentului. În funcție de diferențele care există între echilibrele lor de repartiție între cele două faze, se produce o diferențiere a vitezelor lor de migrare și, final, separarea. Eșalonate astfel în timp, componentele sunt purtate de eluent după ieșirea din coloană, în detector. Acesta transformă diferența unei proprietăți fizice între component și eluent într-un semnal electric, proporțional cu concentrația componentului în fază gazoasă.

Reprezentarea grafică a semnalului detectorului în funcție de timp, obținută cu ajutorul înregistratorului, se numește cromatogramă; semnalele obținute sub forma unor vârfuri, numite picuri, corespund componentelor probei. Se pot scoate în evidență două caracteristici importante: în primul rând, componentii amestecului sunt eluați din coloană la diferite intervale de timp de la injectare, acest interval de timp reprezentând timpul de retenție (t_R) care este constant dacă toate condițiile separării rămân aceleași în cazul unor injectări repetate. Aceasta reprezintă baza analizelor calitative, întrucât se pot compara timpii de retenție între un standard și un necunoscut. A doua caracteristică stă la baza analizelor cantitative și constă în faptul că, ariile picurilor de eluție sunt proporționale cu concentrația. Analiza unui amestec necunoscut este realizată prin injectarea unui volum cunoscut din acest amestec și prin compararea ariilor picurilor rezultate cu o curbă de etalonare.

Gazul purtător (Faza mobilă). În mod obișnuit, în cromatografia de gaze drept fază mobilă (gaz purtător) se folosește heliu sau azot. Aceste gaze sunt folosite în majoritatea cazurilor, deoarece îndeplinesc următoarele condiții:

1. Faza mobilă trebuie să fie inertă.

2. Gazul purtător (faza mobilă) trebuie să aibă un preț de cost redus, deoarece se folosesc în cantități mari.

3. Gazul purtător trebuie să permită ca detectorul să răspundă într-un mod adecvat.

Drept rezervor pentru faza mobilă se folosește un cilindru rezistent la presiune înaltă pentru gaze. Acestui cilindru i se atașează un regulator de presiune, pentru a reduce și controla curgerea gazului prin coloană și un debitmetru pentru a controla debitul de gaz.

Dispozitivul pentru introducerea probei. Dispozitivul pentru introducerea probei este amplasat astfel, încât, proba să fie introdusă direct în gazul de transport. El este conceput pentru a realiza injectarea și vaporizarea instantanee a probei, astfel ca proba să fie imediat introdusă în coloană. Blocul de injectare este menținut la o temperatură ridicată și conține un septum pliabil prin care este injectată proba.

Probele solide, lichide sau gazoase sunt injectate cu ajutorul unei seringi calibrate. Pentru gaze se poate utiliza o seringă de 0,5 - 10,0 ml; lichidele sunt introduse ca atare sau sub formă de soluții cu ajutorul unor seringi având capacitatea de 0,1 - 100 μ l. Proba este trasă de câteva ori în seringă, pentru a se asigura îndepărtarea oricăror bule de gaz și apoi este injectată foarte rapid în curentul de gaz purtător.

Substanțele solide pot fi tratate în două moduri: în primul caz, materialul este dizolvat într-un solvent adecvat și apoi injectat sub formă de soluție; în al doilea caz, substanța solidă poate fi injectată direct utilizând o seringă specială.

Probele care nu pot fi vaporizate complet și rapid la temperatura de lucru a instalației nu trebuie să fie injectate în blocul de injecție, deoarece aceste probe nu se vor mișca în mod apreciabil.

Coloanele. În cromatografia de gaze, modul de umplere al coloanei stă la baza procedurii de separare.

Coloanele folosite în cromatografia de gaze sunt confecționate în mod obișnuit din țevi de oțel inoxidabil sau cupru (cu diametrul între 1,5 - 8 mm) și umplute fie cu un substrat solid (cromatografia gaz - solid GSC), fie cu un solid inert acoperit uniform cu un strat lichid (cromatografia gaz - lichid GLC). Coloana este plasată într-un cuptor, astfel ca, temperatura să fie reglată și controlată (25 - 400°C). Pentru probele biologice sau pentru compușii care reacționează cu oțelul inoxidabil sau cuprul se folosesc, în mod frecvent tuburi de sticlă.

Alegerea fazelor și a suportului. La alegerea unui sistem corect necesar separării unui amestec, trebuie acordată o atenție deosebită stabilității coloanei față de componenții amestecului. Dacă coloana reacționează cu compușii injectați în coloană, pot rezulta picuri de eluție eronate, derive de fond ale detectorului sau chiar distrugerea instalației.

În general, absorbantii folosiți în cromatografia de gaz - solid vor avea suprafețe specifice foarte mari sau un grad de porozitate ridicat. Numărul de suporturi inerti și de faze lichide staționare, disponibile pentru GLC este practic nelimitat. În general, pentru a se realiza o separare satisfăcătoare, faza lichidă aleasă trebuie să satisfacă următoarele condiții:

1. Să fie un bun solvent pentru componenții probei.
2. Să aibă o selectivitate ridicată, puterea sa de solvatare trebuind să fie diferită pentru fiecare component al probei.
3. Să aibă o presiune de vapori foarte scăzută.
4. Să fie stabilă din punct de vedere termic.
5. Să fie inertă, din punct de vedere chimic, față de proba analizată.

Criteriul cel mai important, în alegerea corectă a suportului coloanei și a fazei lichide, este polaritatea fazei staționare și a amestecului care trebuie separat. Ca regulă generală, cea mai bună separare este obținută atunci când faza lichidă este similară, din punct de vedere structural, cu compușii ce trebuie separați.

Detectori. Pentru punerea în evidență a efluentului dintr-o coloană cromatografică de gaze, există mai multe tipuri de detectoare, mai importante fiind următoarele tipuri: cu conductibilitate termică, de ionizare în flacără și cu captură de electroni. În general,

detectoarele trebuie să îndeplinească o serie de condiții, cum ar fi: sensibilitate, stabilitate, fiabilitate și un semnal liniar pentru un anumit domeniu de concentrație a probei.

Detectorul cu conductibilitate termică se bazează pe principiul că, un obiect încălzit va pierde căldură cu o viteză determinată de compoziția gazului înconjurător. Deci, viteza cu care se pierde căldura reprezintă o măsurare a compoziției gazului. Filamentul detectorului, confecționat dintr-un material a cărui rezistență electrică variază foarte mult în funcție de temperatură, este încălzit la trecerea unui curent electric. Dacă peste filament se trece un curent de gaz purtător, în condiții constante, atunci pierderea de căldură este constantă și deci temperatura filamentului este, de asemenea, constantă; schimbul de căldură este favorizat de gazele care au conductibilități termice ridicate. Dacă în jurul filamentului se schimbă compoziția gazului atunci când, de exemplu, din coloană apare un pic, se schimbă de asemenea și temperatura filamentului și acest fapt provoacă o modificare corespunzătoare a rezistenței electrice a filamentului. Această modificare a rezistenței este măsurată și pusă în evidență pe înregistrator.

Detectorul cu captură de electroni (sau cu afinitate pentru electroni) funcționează pe baza absorbției de electroni de către compușii care au o afinitate pentru electroni; compusul trebuie să posede un grup sau element electronegativ. Detectorul este compus dintr-o sursă radioactivă care emite electroni, un catod care respinge electronii, un anod și o grilă care colectează electronii. Pe măsură ce un compus intră în cameră, electronii sunt absorbiți și, la anod, se observă o scădere a intensității curentului. Dacă se mărește concentrația probei, va rezulta o scădere corespunzătoare a intensității curentului. În acest fel, detectorul prezintă un răspuns față de schimbările cantității de probă eluată din coloană.

Detectorul cu ionizare în flacără (FID) constă dintr-o flacără de hidrogen și o placă colectoare (figura 4.12.). Efluentul din coloana cromatografică trece prin flacăra care descompune moleculele organice și produce ioni. Ionii sunt colectați pe un electrod înclinat care produce un semnal electric. FID este extrem de sensibil, cu o rază de acțiune mare, unicul dezavantaj fiind acela că distruge proba.

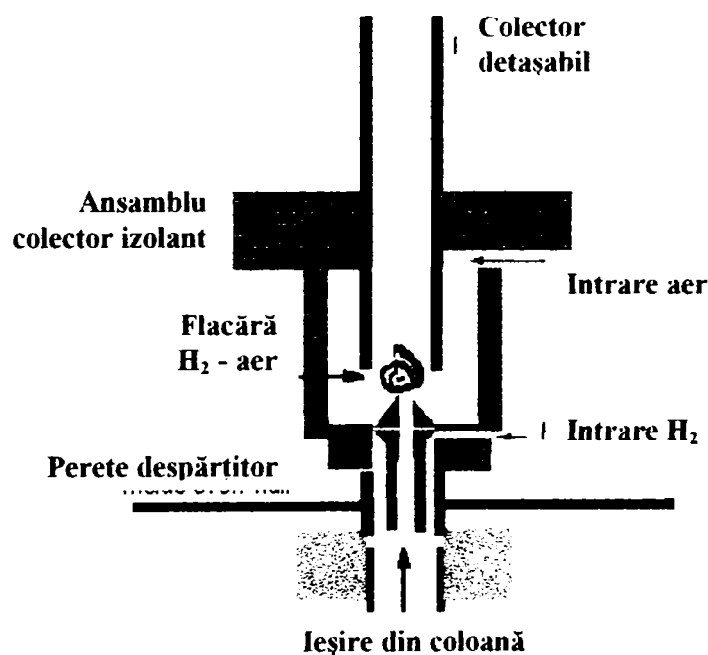


Figura 4.12. Detectorul cu ionizare în flacără

4.7. Sistem de măsurare a capacității antioxidante a sucului de mere

În cadrul acestui capitol s-a elaborat un sistem de măsurare a capacității antioxidante globale (ce reflectă gradul de prospețime a produsului procesat) a sucului de mere, bazat pe principiul studiului spectrofotometric al capacității antioxidante realizat în cadrul capitolului 3.

În cadrul acestui sistem (figura 4.13.), proba de suc de mere este prelevată cu ajutorul unei pompe peristaltice din conducta de alimentare cu suc de mere, a mașinii de ambalat, introdusă într-un vas de amestecare. Pompa peristaltică dozează, de asemenea, apa distilată, soluția KMnO_4 0,01 N și soluția acid sulfuric 20%, din rezervoarele aferente, conform metodei de analiză studiate în capitolul 3.

Amestecul este analizat de către traductorul de concentrație, iar rezultatul analizei constituie variabila de reacție (r) emisă calculatorului de proces al cărui program poziționează valoarea obținută pe graficul mărimilor de referință (figura 4.14.)

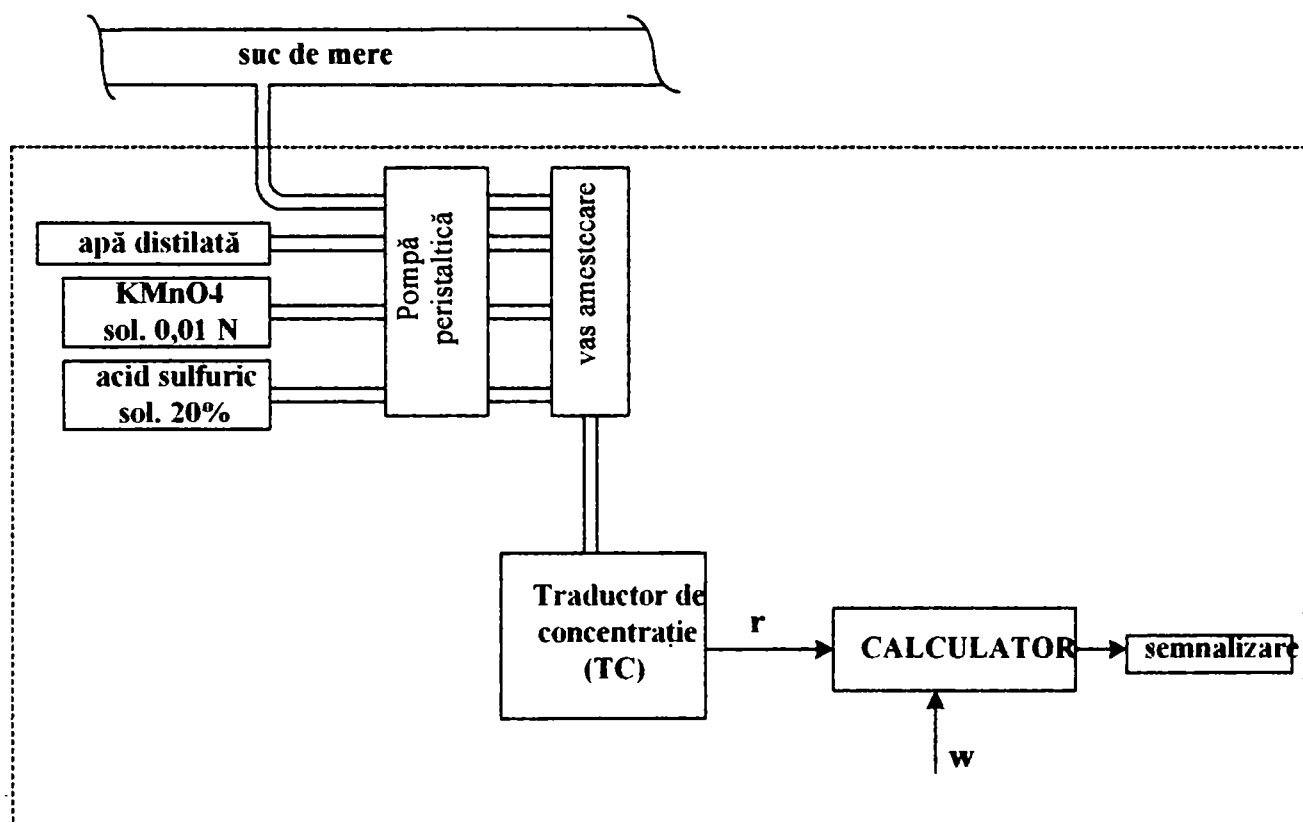


Figura 4.13. Sistem de măsurare a capacității antioxidante a sucului de mere

Graficul din figura 4.14. a fost realizat pe baza datelor experimentale prezentate în capitolul 3 utilizând programul Matlab 5.3. [149]. S-a realizat un model matematic având drept scop determinarea expresiei matematice a dependenței extincției de timp și de raportul volumic dintre volumul soluției de KMnO_4 0,01 N și volumele de suc de mere analizate.

Se obține o reprezentare grafică tridimensională în vederea determinării variației capacității antioxidante globale a sucului de mere la diferite volume în funcție de volumul de oxidant folosit în analiză și timpul afectat analizei, având ecuația de forma:

$$z = a + b \cdot x^{0,5} \cdot \ln x + c \cdot y \cdot \ln y$$

- coeficient de corelație: $r = 0,9786$
- indicator al preciziei modelului: $r^2 = 0,9784$.

Capacitatea antioxidantă globală fiind invers proporțională cu timpul de decolorare a soluției de KMnO_4 , este, deci, invers proporțională cu timpul în care concentrația soluției de KMnO_4 ajunge la o valoare minimă.

În funcție de volumul de suc de mere folosit pentru analiză, prelucrarea variabilei de reacție emise de traductorul de concentrație, este poziționată pe una din curbele ce formează suprafața din figura 4.14., fiind astfel testată performanța acestui sistem de măsurare.

$$z = a + b \cdot x^{0.5} \cdot \ln x + c \cdot y \cdot \ln y \quad r = 0,9786 \quad r^2 = 0,9784$$

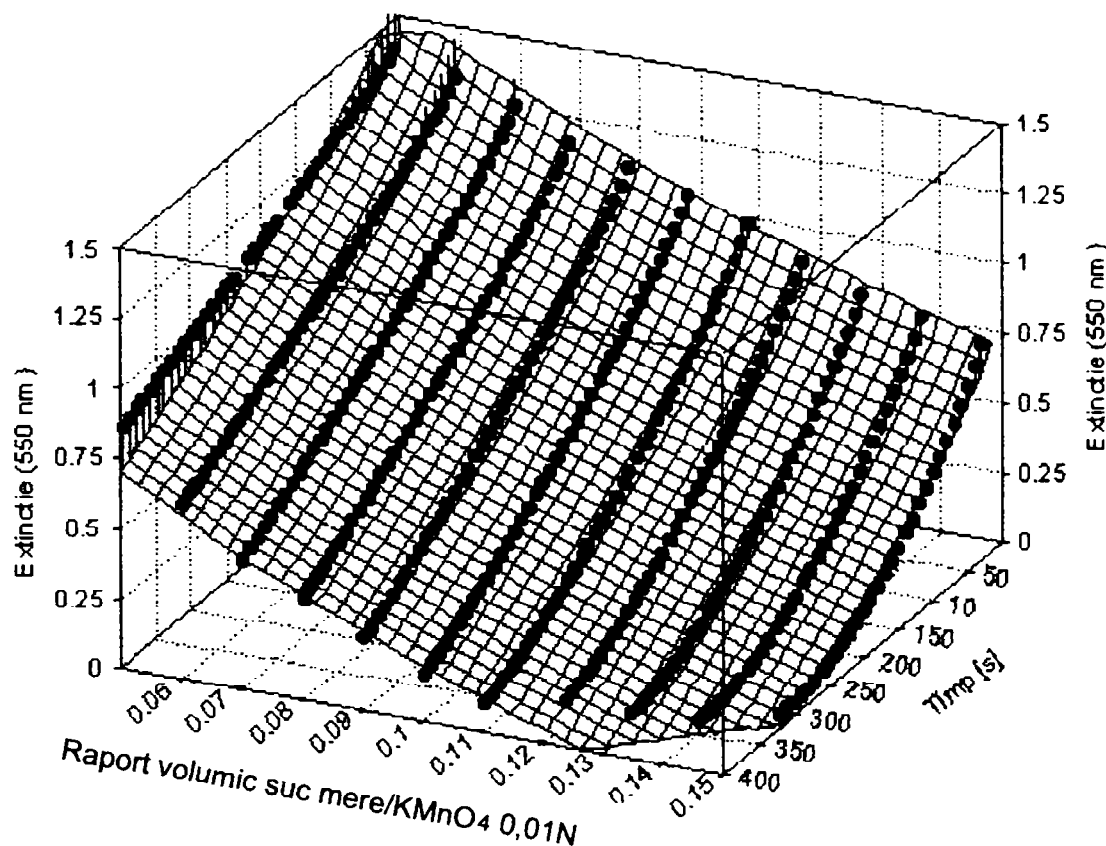


Figura 4.14. Variația extincției sucului de mere în funcție de timp și raportul volumic dintre suc de mere și soluția KMnO_4 0,01 N

În concluzie, **modelul matematic realizat testează sistemul prezentat și permite stabilirea capacității antioxidante globale a sucului de mere, când se cunoaște volumul de oxidant folosit și volumul de suc analizat.**

CAPITOLUL 5**CONCLUZII GENERALE**

Lucrarea de față cuprinde 5 capitole.

În **capitolul 1** sunt caracterizate materiile prime din tehnologia conservelor de legume și fructe din punct de vedere al valorii alimentare, al compoziției în principalele substanțe chimice și al indicatorilor pentru aprecierea calității. Capitolul se finalizează cu realizarea unor corelații între modificările fiziologice și biochimice în perioada maturării fructelor și calitatea acestor produse horticole în perioada valorificării. Componenta acestui capitol și corelațiile realizate constituie o introducere pentru următorul capitol.

În **capitolul 2** este prezentată tehnologia fabricării sucurilor de fructe, iar ca aplicație a acestei tehnologii, în finalul capitolului, este descris fluxul tehnologic de obținere a sucului de mere și diverse aspecte de îmbunătățire a acestui flux tehnologic cu implicații directe asupra calității produsului finit.

În **capitolul 3**, se analizează sortimentul suc de mere (a cărui obținere s-a descris în capitolul precedent) din punct de vedere al calității, studiindu-se capacitatea antioxidantă globală, ca potențial indice de calitate, a acestui produs și compușii potențatori de aromă din acesta. În vederea transformării capacității antioxidante globale a sucului de mere într-un parametru de calitate ce vizează gradul de prospețime a produsului, s-a elaborat o metodă de analiză pentru un studiu spectrofotometric al acestei proprietăți. Elaborarea metodei de analiză a capacității antioxidante și implementarea acesteia ca și parametru de calitate constituie unele dintre principalele obiective ale lucrării de doctorat.

Având în vedere că prin operația de automatizare regimul de funcționare al unui proces tehnologic poate fi stabilizat, iar optimizarea asigură cele mai optime condiții de desfășurare a acestuia și implicit un nivel calitativ ridicat al produsului finit, în **capitolul 4** se studiază această problemă cu referire directă la suc de mere. Astfel, în cadrul fluxului tehnologic de obținere a concentratului de mere s-a determinat optimul randamentului de concentrare și s-a elaborat schema de automatizare a fazei tehnologice de concentrare în vederea reglării debitelor de abur, aspecte ce constituie alte obiective importante ale lucrării. Tot în acest capitol, sunt studiate analizoarele automate, iar ca aplicații a acestora sunt descrise principial și constructiv analizoarele folosite în analiza sucurilor de mere. În finalul capitolului 4 este prezentat un sistem de măsurare a capacității antioxidante globale a sucului de mere, de concepție proprie, bazat pe cercetările experimentale realizate în capitolul 3.

În **capitolul 5** sunt prezentate concluziile generale și contribuțiile personale în realizarea acestei lucrări.

Urmărind obiectivele principale ale lucrării de doctorat se pot concluziona următoarele:

1. Documentarea bibliografică efectuată a permis reliefarea corelațiilor existente între calitate și operațiile de automatizare, optimizare și utilizare a analizoarelor automate.

În continuare, pentru un anumit produs calitatea se poate menține la nivelul dorit dacă se asigură prin automatizare și optimizare un regim de funcționare stabil și constant al instalației tehnologice.

2. Capacitatea antioxidantă globală este invers proporțională cu timpul de decolorare a soluției de KMnO_4 , deci, invers proporțională cu timpul în care concentrația soluției de KMnO_4 ajunge la o valoare minimă.
3. Capacitatea antioxidantă globală a sucului de mere devine un indice de calitate ce reflectă starea de prospețime a produsului. Pe măsură ce sucul de mere se depreciază, capacitatea antioxidantă globală scade.
4. Față de o soluție etalon de vitamina C 1 g/l, sucul de mere proaspăt are o capacitate antioxidantă relativă de 43,91%.
5. Sucul de mere cu aromă naturală conține compuși de aromă identificați în fructe, materie primă.
6. Un randament de concentrare optim se obține pentru un debit de alimentare de 4550 kg/h suc brut de mere cu 12% substanță uscată solubilă, utilizând 2320 kg/h abur de încălzire pentru prima treaptă de concentrare.
7. Variația concentrației în substanță uscată solubilă a sucului brut de mere față de o valoare optimă (12%), impune reglarea debitului masic de abur de încălzire necesar evaporării apei din sucul brut de mere în primul corp al instalației, până la 20% substanță uscată solubilă, iar realizarea temperaturilor din corpurile de evaporare II și III și obținerea concentrației finale a concentratului de mere de 70% substanță uscată solubilă, impune reglarea, în continuare, a debitelor de abur secundar.
8. Modelul matematic realizat testează sistemul de măsurare, de concepție proprie, și permite stabilirea capacității antioxidante globale a sucului de mere, când se cunoaște volumul de oxidant folosit și volumul de suc analizat.

Contribuțiile personale la realizarea acestei lucrări constau în abordarea originală a problemelor legate de calitatea sucurilor naturale de fructe. Astfel, problema calității a fost tratată prin prisma teoriei sistemelor, aplicând principiile și legile automatizării, respectiv a optimizării și prin prisma unei viziuni ingineresti prin care aceasta se definește cu ajutorul standardelor în vigoare și a legilor, în concordanță cu cerințele Organizațiilor pentru Protecția Mediului, Consumatorului și Producătorului

Tematica lucrării a fost abordată utilizând metode moderne de obținere a rezultatelor experimentale, iar pentru prelucrarea acestora s-a folosit tehnică de calcul avansată, soft-urile utilizate (Mathe-Ass 6.1, Matlab 5.3) permițând scurtarea duratei de timp și mărirea preciziei în efectuarea cercetărilor.

Concret, contribuțiile personale din această lucrare sunt următoarele:

- ▶ Realizarea unor corelații între modificările fiziologice și biochimice în perioada creșterii și maturării fructelor și calitatea acestor produse horticoale în perioada valorificării (CAP. 1);
- ▶ Utilizarea ca indice de calitate special capacitatea antioxidantă globală a sucului de mere (CAP. 1, CAP. 3);
- ▶ Îmbunătățirea fluxului tehnologic de obținere a concentratului de mere, sub aspectul combinării unor procedee și utilaje, cu influențe directe asupra calității produsului finit (CAP. 2);
- ▶ Elaborarea unei metode spectrofotometrice de analiză a capacității antioxidante globale a sucului de mere și utilizarea a trei ipoteze de interpretare a rezultatelor experimentale (CAP. 3):
 - 1). metoda dreptunghiurilor (matematică);
 - 2). metoda exprimării capacității antioxidante relative față de un anumit etalon;
 - 3). metodă indirectă ce utilizează prelucrarea prin regresie liniară a unei anumite porțiuni din curba extincție funcție de timp.
- ▶ Determinarea valorii optime a randamentului de concentrare din cadrul fluxului tehnologic de obținere a concentratului de mere utilizând metoda directă de căutare [148] combinată cu metoda matematică Cramer [115] de determinare a coeficienților funcției obiectiv (CAP. 4).
- ▶ Elaborarea schemei de automatizare a fazei tehnologice de concentrare a sucului brut de mere, în vederea reglării debitelor de abur primar și secundar aferente instalației de concentrare, precum și utilizarea unor analizoare automate (CAP. 4).
- ▶ Prezentarea unui sistem de măsurare a capacității antioxidante globale a sucului de mere, de concepție proprie, bazat pe cercetările experimentale realizate în capitolul 3 (CAP. 4).

BIBLIOGRAFIE

1. AGELOPOULOS, N.G., KELLER, M.A. (1994) – *J. Chem. Ecol.*, 20, p. 1951.
2. AGACHI, Ș. (1994) – *Automatizarea proceselor chimice*, Casa Cărții de Știință, Cluj Napoca.
3. ALTAWAY, J.A. (1994) – *Food Phytochemicals for Cancer Prevention*, 546, p. 240.
4. AMES, B.N., SHIGENAGA, M.K., HAGEN, T.M. (1993) – *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 90, p. 7915 – 7922.
5. BĂDESCU, GH., CONSTANTINESCU, M., BĂDESCU LIDIA (1984) – *Fructele și sănătatea*, Ed. Ceres, București.
6. BAL, D.G., FOERSTER, S.B. (1991) – *Charging the American Diet*, *Cancer* 67: 2671–2681.
7. BANU, C. (1998) – *Manualul inginerului în industria alimentară*, Ed. Tehnică, București.
8. BANU, C., PREDĂ, N., VASU, S.S. (1982) – *Produsele alimentare și inocuitatea lor*, Ed. Tehnică, București.
9. BENZIE, S. (1996) – *Anal. Biochem.*, 239, p. 70 – 76.
10. BERMAN, S. (1989) – *Certificate of Analysis, CASS – 2 Seawater*, Marine Analytical Chemistry Program, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada.
11. BLACK, G. – *Human Data on Vitamin C in Cancer Prevention*, CA, 119, 138130 z.
12. BLAKE, P.S., BROWNING, G. (1994) – *Phytochemistry*, 35, p. 1383.
13. BLAND, I.P., DENIS, M.P., BEZARD, I. (1995) – *Antioxidant Action of Organic Peroxidation*, *Sciences des Aliments*, vol. 15, No. 4.
14. BLOCK, E., (1994) – *Food Phytochemicals for Cancer prevention*, 546, 84
15. BLOCK, E. și colab. (1997) – *J. Agric. Food Chem.*, 45, p. 4414.
16. BLOCK, G., PATTERSON, B., SUBAR, A. (1992) – *Fruit, Vegetables and Cancer Prevention*, *Nutr. Cancer* 18: 1 – 9.
17. BODEA, C. (1984) – *Tratat de biochimie vegetală*, vol. I – IV, Ed. Academiei, București.
18. BRAD, I., MARINESCU, G., GLODEANU, C. (1988) – *Chimie și biochimie vegetală*, Ed. Universității, Craiova.
19. BREHERET, S. și colab., (1997) – *J. Agric. Food. Chem.*, 45, p. 831
20. BURTICĂ GEORGETA, NEGREA ADINA (2000) – *Tehnologie alimentară*, Ed. Eurostampa, Timișoara.
21. BYERS, T., GUERRERO, N. (1995) – *Am. J. Clin. Nutr.*, 62, p. 1385s – 1392s.
22. CALVEY, E.M. și colab., (1997) – *J. Agric. Food. Chem.*, 45, p. 4406
23. CAO, G., SOFIC, E., PRIOR, R.L. (1997) – *Antioxidant and Prooxidant Behavior of Flavonoids: Structure – Activity Relationships*, *Free Radicals, Biol. Med.* 22: 749 - 760.
24. CEAUȘESCU, D. (1992) – *Metode statistice expeditivă în chimia analitică*, Ed. Mirton, Timișoara.
25. CHIN, H.W., LINDSAY, J., (1994) – *J. Agric. Food. Sci.*, 42, p. 1529
26. CIORĂNESCU ECATERINA și colab. (1986) – *Enciclopedia de chimie*, vol. III, Ed. Științifică și Enciclopedică, București.
27. CHIRIAC, A., ALBULESCU MARIANA (1999) – *Antioxidanți fenolici naturali din clasa flavonoidelor*, *Seria monografii de chimie*, nr. 25, Tipografia Univ. de Vest, Timișoara.
28. CIUCANU, I. (1995) – *Analiza chimică instrumentală*, Ed. Mirton, Timișoara.
29. CLIFFORD, M.N. (1997) – *Phytochemistry of Fruit and Vegetables*, Oxford, UK, Oxford Science Publ., p. 87 – 107.

30. COENEN, H (1984) – German Chemical Engineering, 12, (114).
31. COOK, D.G., CAREY, I.M. WHINCUP, P.A., PAPACOSTA, O., CHIRICOS, S., WALKER, M. (1997) – Effect of Fresh Fruit Consumption on Lung Function and Wheeze in Children, Thorax, 52: 628 – 633.
32. CRIȘAN, S., IGNEA, A. (1993) – Măsurări și traductoare, Lito UTT, vol. I, Timișoara.
33. CROZIER, A. și colab., (1997) – J. Agric. Food. Chem., 45, p. 590.
34. CURIEVICI, I. (1983) – Automatizări în industria chimică, Ed. Didactică și Pedagogică, București.
35. DANILOVA, L.A., CHERNOVA, L.A. (1995) – Dependence of the Antioxidant Properties of Plant Extract on the Concentration of Phenolic Compounds, CA, vol. 121, 9.
36. DE RIJKE, P.J., VANDER DER WER, W. (1992) – Prax. Naturwiss chem., 41, (4).
37. DIACONESCU, I. (1998) – Merceologie alimentară, Ed. Eficient, București.
38. DIXON, J., HEWETT, E.W. (2000) – Factors Affecting Aroma/Flavour Volatil Concentration, Journal of Crop and Horticultural Science, New Zealand, 6 august.
39. DRUMM, T.D. și colab., (1990) – J. Sci. Food. Agric., 50, p. 485.
40. DUMITRU, I.F. (1980) – Biochimie, Ed. Didactică și Pedagogică, București.
41. DURR, P., SCHBINGER, U. (1981) – The Contribution of Some Volatiles to the Sensory Quality of Apple and Orange Juice Odor, “Flavor ‘81”, P. Schreir (ed), p. 179 – 193, Walter de Gruyter, Berlin.
42. EARLING, P.M., (1994) – Phytochemistry, 36, p. 547.
43. EDWARDS, E.J., COBB, A.H., (1997) – J. Agric. Food. Chem., 45, p. 1032.
44. EPSTEIN, M.S. (1991) - The Independent Method Concept for Certifying Chemical – Composition Reference Materials, Special Issue on Reference Materials and Methods, Spectrochimica Acta, vol. 46B, p. 1583-1591, Gaithersburg, MD.
45. FAUR, VIRGINIA (1995) – Teză de doctorat, USAMVB, Timișoara.
46. FAUR, VIRGINIA, GOIAN, M. (1998) – Fitoterapie și fitoprotecție alimentară, Ed. Dacia Europa Nova, Lugoj.
47. FOOTE, C.S. (1976) – Free Radicals in Biology, Ed. Academic Press, New York.
48. FRIEDMAN, M. (1996) – Food Browning and its Prevention: an Overview, J. Agr. Food Chem., 44: 631 – 653.
49. GARDNER, P.T. (1997) – J. Sci. Food Agric., 76, p. 257 – 262.
50. GAO, L., MAZZA, G., (1995) – J. Agric. Food. Chem., 43, p. 343.
51. GERGEN, I., PALICICA, R., LUCACI, LUMINIȚA, URSULESCU, M. (1997) – Corelarea capacității antioxidante a unor extracte obținute din plante medicinale cu unii componenți caracteristici ai acestora, Vol. Lucr. Șt. “Cercetări Științifice. Procese și Tehnologii Agroalimentare”, seria III, p. 9, Ed. Agroprint, Timișoara.
52. GERSHWIN, E.M.D. (1999) – Phytonutrients Discovered in Apple Juice Act as Antioxidants, Life Sciences, April 15, Atlanta.
53. GHERGHI, A. și colab. (2001) – Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor, Ed. Academiei Române, București.
54. GHERGHI, A., (1994) – Tehnologia valorificării produselor horticole, Vol.I-II, Ed. Paideia, București.
55. GHERGHI, A., MILLIM, K., BURZO, I., (1980) – Îndrumător pentru verificarea fructelor., Ed. Ceres, București.
56. GHISELLI, A., SERAFINI, M., MAIANI, G., AZZINI, E. (1995) – Free Rad. Bio. Med., 18, p. 19 – 36.
57. GOMEZ, E., LEDBETTER, C.A., (1997) – J. Sci. Food. Agric., 74, p. 541.
58. GONZALES, M.T., ELUSTONDO, M.P., URBICAIN, M.J. (2000) – Optimizing Apple Juice Extraction in Multiple Presses, Journal of Food Science, vol. 63, No. 3, p. 461 – 465.

59. GRÂNEANU, TAMARA (1984) – Conserve din legume și fructe, Ed. Ceres, București.
60. GUȚULESCU, L., DIMA, EM. (1977) – Tehnologia prelucrării legumelor și fructelor, Ed. Didactică și Pedagogică, București.
61. HEINONEN, M., și colab., (1998) – J. Agric. Food. Chem., 46, p. 917.
62. HERREGODS, M., (1993) – The post-harvest treatment of fruit and vegetables, COST 94, Milano, p. 14.
63. HOLLMAN, P.C.H., KATAN, M.B. (1997) – Absorption, Metabolism and Health Effects of Dietary Flavonoids in Man, Biomed. Pharmacother 51: 305-310.
64. HUANG, H.M., JOHANNING, G.L., OIDELELL, B.L. (1986) – Phenolic Acid Content of Food Plants and Possible Nutritional Implications, J. Agric. Food Chem. 34: 48-51.
65. HUANG, M.T., FERRARO, T. (1992) – Phenolic Compounds in Food and Cancer Prevention. Antioxidant and Cancer Prevention, Washington DC, American Chemical Society, 8 – 34.
66. HYSON, DIANNE (2001) – Apples Good for the Heart, Journal of Medicinal Food, February 20, Atlanta.
67. IANCEA, L., KATHREIN, I. (1988) – Condiționarea și valorificarea superioară a materiilor prime vegetale în scopuri alimentare: tehnologii și instalații, Ed. Ceres, București.
68. IANCULOV, I., GERGEN, I. (1997) – Chimie analitică instrumentală, Ed. Mirton, Timișoara.
69. IANCULOV, I., GERGEN, I., PALICICA, R., LUCACI, LUMINIȚA (1998) – Determinarea puterii antioxidante a unor plante inferioare, Vol. Lucr. Șt. “Cercetări Științifice. Procese și Tehnologii Agroalimentare”, seria IV, p. 121, Ed. Agroprint, Timișoara.
70. IANCULOV, I., GOIAN, M. (2000) – Contribuții privind obținerea unor extracte vegetale cu diferite utilizări, Ed. Eurostampa, Timișoara.
71. IANCULOV, I., MEZMER, GABRIELA, POPESCU, M., JIANU, I. (1995) – The Colorimetric Determination of Vitamin C from Vegetal Materials, vol. Lucr. șt. USAB, Timișoara.
72. IZZO, R. și colab., (1995) – Phytochemistry, 39, p. 1329.
73. JECAN, ELENA (1982) – Analiza cromatografică, Ed. Academiei Române, București.
74. KADER, F. și colab (1998) – J. Agric. Food. Chem., 46, p. 3060.
75. KAKKAR, R.K., RAI, V.K., (1993) – Phytochemistry, 33, p. 1281.
76. KANDASWAMI, C., MIDDLETON, E.J. (1994) – Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity of Plant Flavonoids, Adv. Exp. Biol. Med. 366: 351 – 376.
77. KAWAKISHI, S., MONMITSU, Y., (1994) – Food Phytochemicals for Cancer Prevention, 546, p. 120.
78. KELI, S.O., HERTOOG, M.G.L., FESKENS, E.J.M., KROMHOUT, D. (1996) – Flavonoids, Antioxidant Vitamins and Risk of Stroke, The Zutphen Study, Arch. Intern. Med. 156: 637 – 342.
79. KIMURA, Y., OKULA, H. (1987) – J. Nat. Prod., 50 (3), 392.
80. KIVITS, T. (1997) – Int. J. Food Sci. Nut., 48, 387 – 392.
81. KOHLMEIR, L., HASTINGS, S.B. (1995) – Am. J. Clin. Nutr., 62, p. 1370s – 1376s.
82. KOIVU, T.J. și colab (1997) – J. Agric. Food. Chem., 45, p. 4644.
83. KYUNG, K.H., FLEMING, H.P. (1994) – J. Food. Sci., 59, p. 350.
84. KYUNG, K.H., FLEMING, H.P., (1997) – J. Food. Prot., 60, p. 67.
85. LAMIKANRA, O și colab., (1995) – J. Agric. FoodChem., 43, p. 3026.
86. LAMPE, JOHANNA (1999) – Health Effects of Vegetables and Fruit, American

- Journal of Clinical Nutrition, No. 9; 70, Seattle.
87. LEHNINGER, A.J. (1987) – Biochimie, Ed. Tehnică, București,
 88. LEJ, M., MARECZEK, A., BEN, J. (2003) - Antioxidant Properties of Two Apple Cultivars During Long – Term storage, Food Chem., vol. 80, p. 303 – 307.
 89. LEONI, O. și colab. (1997) – Bioorganic Medicinal Chemistry, 5, p. 1799.
 90. LESGARDS, J.F., DURAND, P., LASSARRE, M., STOCKER, P., LESGARDS, G., LANTEAUME, A., PROST, M. (2002) – Assessment of Lifestyle Effects on the Overall Antioxidant Capacity of Health Subjects, Environ Health Perspect 110: 479–487.
 91. LITEANU, C., GOCAN, S., BOLD, A. (1980) – Separatologie analitică, Ed. Dacia, Cluj Napoca.
 92. LITEANU, C., GOCAN, S., HODIȘAN, T., NAȘCU, H. (1974) – Cromatografia de lichide, Ed. Științifică, București.
 93. LUNIG, P.A. și colab., (1994) – J. Agric. Food. Chem., 42, p. 977-983.
 94. LUPEA, ALFA XENIA, ARDELEAN, A. (2002) – Elemente de biochimie, Ed. Politehnica, Timișoara.
 95. LINSKENS, H.F., JACKSON, J.F. (1988) – Analysis of nonalcoholic beverages, In: Modern methods of plant analysis, vol. 8, Springer – Verlag, Berlin.
 96. MARINOIU, V., PARASCHIV, N. (1992) – Automatizarea proceselor chimice, Ed. Tehnică, București.
 97. MACKINNEY, G., (1996) – Qualitas Pl. Mater. Veg., 13, p. 228.
 98. MAGNUS, V. și colab., (1997) – Phytochemistry, 46, p. 675.
 99. MARTINEZMADRID, M.C. și colab (1996) – Phytochemistry, 43, p. 323.
 100. MAYR, U. și colab. (1995) - Phytochemistry, 38, p. 115.
 101. McHUGH, I.H., SENESI, E. (2002) – Apple Wraps: A Novel Method to Improve the Quality and Extend the Shelf Life of Fresh – cut Apples, Journal of Food Science, vol. 63, No. 3, p. 486 – 490.
 102. MILBORROW, B.V. și colab. (1997) - Phytochemistry, 45, p. 258.
 103. MILLS, TESSA (1996) – Water Status and Apple Maturity, Hort. Research Science Publication, vol. 63, New Zealand.
 104. MINGUEZMOSQUERA, M.I., HORNEROMENDEZ, D. (1994) – J. Agric. Food Chem., 42, p. 640.
 105. MOGOȘ, T.V. (1992) – Vitamino – mineralo – terapia, Ed. Militară, București.
 106. NEAMȚU, G. (1997) – Biochimie alimentară, Ed. Ceres, București.
 107. NEGREA, ADINA, PÎRVULESCU, LUMINIȚA (2000) – Alimentație catering, Ed. Eurobit, Timișoara.
 108. NENIȚESCU, C.D. (1980) – Chimie organică, vol. I, II, Ed. Didactică și Pedagogică, București.
 109. NICOLI, M.C., ANESE, M. (2001) – Food and Nutrition for Better Health, HEALFO Conference, 13 – 15 June, Santa Maria Imbaro, Italy.
 110. NICULESCU, N.I. (1983) – Cererea alimentară, Ed. Ceres, București.
 111. NIELSEN, J.K. și colab. (1993) - Phytochemistry, 34, p. 539.
 112. OKAMOTO, K. (1982) – Preparation, Analysis and Certification of Pond sediment Certified Reference Material, National Institute for Environmental Studies, Japan.
 113. OLINESCU, R. (1982) – Peroxidarea în chimie, biologie și medicină, Ed. Științifică și Enciclopedică, București.
 114. ONG, T. și colab. (1994) – Food Phytochemicals for Cancer Prevention, 546, p. 272.
 115. OTIMAN, I.P., CREȚ, F. (2002) – Elemente de matematici aplicate în economia agroalimentară, Ed. Agroprint, Timișoara.
 116. PAVLOV, C.F., ROMANKOV, P.G., NOSKOV, A.A. (1981) – Procese și aparate în ingineria chimică, Ed. Tehnică, București.
 117. PALICICA, R., JIANU, I. (1996) – Merceologia produselor agroalimentare, Lito

- USAMVB, Timișoara.
118. PERJU, DELIA (1974) – Analizoare automate de gaze – referat documentar, IPT, Timișoara.
 119. PERJU, DELIA (1981) – Automatizarea proceselor tehnologice în industria chimică, IPTVT, Timișoara.
 120. PERJU, DELIA (1983) – Automatizarea utilajului tehnologic în industria chimică, vol. I, IPTVT, Timișoara.
 121. PERJU, DELIA, TODINCĂ, T. (1986) - Automatizarea utilajului tehnologic în industria chimică, vol. II, IPTVT, Timișoara.
 122. PERJU, DELIA, TODINCĂ, T. (1995) – Automatizarea proceselor chimice, Partea a II-a, UTT, Timișoara.
 123. PERJU, DELIA, GEANTĂ, M., ȘUTA, M., RUSNAC, CARMEN (1998) – Automatizarea proceselor chimice, Partea I, Ed. Mirton, Timișoara.
 124. PERJU, DELIA, TODINCĂ, T, ȘUTA, M., RUSNAC, CARMEN (2001) – Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune. Aplicații, Ed. Politehnica, Timișoara.
 125. PERJU, DELIA, ȘUTA, M., RUSNAC, CARMEN (2003) – Echipamente de automatizare pneumatice de joasă presiune, Ed. Politehnica, Timișoara.
 126. PÎRVULESCU, LUMINIȚA, PERJU, DELIA (2002) – Determinarea capacității antioxidante a sucurilor de fructe – studiu cinetic, Lucr. Șt. al IV-lea Simp. “Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară”, 14-15 noiembrie, suport electronic, Timișoara.
 127. PÎRVULESCU, LUMINIȚA, GERGEN, I., PERJU, DELIA (2000) – Caracterizarea spectrală a calității sucurilor naturale de fructe, Lucr. Simp. Intern. “Cercetări Științifice. Procese și Tehnologii Agroalimentare”, vol. Seria VI, p. 211, USAMVB, Timișoara.
 128. PÎRVULESCU, LUMINIȚA, GERGEN, I., PERJU, DELIA (2002) – Studiul capacității antioxidante a sucurilor de mere prin metode spectrofotometrice, Lucr. Simp. Naț. de Biomateriale, ediția a III-a, p. 121, București.
 129. PÎRVULESCU, LUMINIȚA, GERGEN, I., SÎMBOTIN, MANUELA, FILIMON, MIRELA (1999) – Abordarea calității sucurilor naturale prin prisma capacității antioxidante, Vol. Lucr. Șt. “Cercetări Științifice. Procese și Tehnologii Agroalimentare”, Ed. Agroprint, p. 197, Timișoara.
 130. PÎRVULESCU, LUMINIȚA, BĂNEȘ, A. (2000) – Analiza comparativă a calității produselor asistată de calculator, Lucr. al IV-lea Simp. “Probleme actuale macro- și microeconomice în comerț și turism”, p. 308, Univ. Creștină “Dimitrie Cantemir”, Timișoara.
 131. PREESEY, R. (1994) - Phytochemistry, 36, p. 543.
 132. PRICE, K.R., RHODES, M.J.C. (1997) – J. Sci. Food Agric., 74, p. 331.
 133. RADU, I.F. (1985) – Tratat de tehnologie a fructelor și legumelor, “Scrișul Românesc”, Craiova.
 134. RAO, M.A. (2002) – Recovery and Concentration of Apple Aroma Compounds, Department of Food Science and Technology, Cornell University, New York.
 135. RĂȘENESCU, I., OȚEL, I. (1988) – Îndrumar pentru industria alimentară, vol. I (A – L), II (M – Z), Ed. Tehnică, București.
 136. REED, W.P. (1990) – Certificate of Analysis, Standard reference Material 2704, Buffalo River sediment, Standard Reference Material Program, National Institute of Standard and Technology.
 137. RUI, HAI LIU (2000) – Apple Phytonutrients Found to Provide Anti – cancer and Antioxidant Benefits, Life Science, June 22, Atlanta.
 138. SAVICI, L. (1980) – Aparate de analiză fizico – chimică, Ed. Tehnică, București.
 139. SEGAL, B., COSTIN, GH., SEGAL, RODICA (1987) – Metode moderne privind îmbogățirea valorii nutritive a produselor alimentare, Ed. Ceres, București.

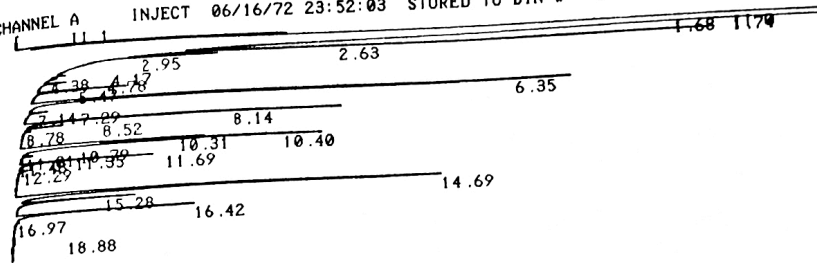
140. SONG, J., BAUGERTH, F. (1994) – Production and Development of Volatile Aroma Compounds of Apple Fruits at Different Times of Maturity, International Symposium on Postharvest Treatment of Horticultural Crops., Acta Hort. 368: 150 – 159, Belgium.
141. STAMPFER, MJ., RIMM, E.B. (1995) – Am. J. Clin. Nutr., 62, p. 1365s – 1369s.
142. STĂNESCU, D. (1997) – Interferențe nutriționale și tehnologice, Ed. Oscar Print, București.
143. SZETO, Y.T., TOMLINSON, B., BENZIE, I.F. (2002) – Total Antioxidant and Ascorbic Acid Content of Fresh Fruits and Vegetables, British Journal of Nutrition, vol. 87, p. 55 – 59.
144. SWATSITANG, P., TUCKER, G., SALTER, A. (2000) – Antioxidant in Fruit, Nutr. Biochem. Publish., UK.
145. TAYLOR, J.K. (1985) – Standard reference Material: Handbook for Users, NBS Spec. Publ. 260 –100, NBS, Gaithersburg, MD.
146. TEIȘAN, ECATERINA (1993) – Conserve din legume și fructe, Ed. Ioana, București.
147. TERAQ, J., PISKULA, M., YAO, Q. (1994) – Biochem. Biophys., 308, p. 278–284.
148. TODINCĂ, T., PERJU, DELIA, ȘUTA, M. (1993) – Optimizări în industria chimică, vol. I, Ed. Mirton, Timișoara.
149. TODINCĂ, T., GEANTĂ, M. (1999) – Modelarea și simularea proceselor chimice, Ed. Politehnica, Timișoara.
150. TRESSLER, D.K., JOSLYN, M. (1981) – The Chemistry and Technology of Fruit and Vegetable Juice Production, Avi Publishing, Co., New York.
151. VELIOGLU, Y.S., MAZZA, G., GAO, L., OMAH, B.D. (1998) – Antioxidant Capacity and Total Phenolics in Selected Fruits, Vegetables and Grain Products, J. Agric. Food Chem. 46: 4113 – 4117.
152. YOUNG, H. (1995) – What Gives an Apple its Flavour?, Hort. Research Science Publication, No. 57, New Zealand.
153. WANG, H., CAO, G., PRIOR, R.L. (1996) – Total Antioxidant Capacity of Fruits, J. Agric. Food Chem. 44: 701 – 705.
154. x x x - Industria alimentară. Produse, materii prime și auxiliare (colecție STAS), Ed. Tehnică, București, 1982 – 1988.
155. x x x - Colecția de Standarde pentru Industria Alimentară, vol. I, Centrul de Organizare și Calcul, București, 1988.

A N E X A

PRINT THIS!

after area sum not.

CHANNEL A INJECT 06/16/72 23:52:03 STORED TO BIN # 6



DATA SAVED TO BIN # 6

INPUT OVERRANCE AT RT= 1.43

7888ABC4

06/16/72 23:52:03 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	RUN	INDEX	BIN
1		9	9	6
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	20.869	1.68	48045	02
2	4.22	1.74	9716	03
3	6.271	2.63	14436	01
4	1.33	2.95	3062	01
5	0.147	4.17	339	01
6	0.105	4.38	241	01
7	0.369	4.78	849	01
8	1.483	5.47	3414	01
9	15.172	6.35	34929	01

431

10	0.375	7.14	863	02
11	0.003	7.29	8	03
12	6.893	8.14	15868	08
13	0.737	8.52	1697	05
14	0.115	8.78	265	05
15	2.974	10.31	6847	02
16	11.027	10.4	25385	02
17	0.199	10.79	458	02
18	0.267	11.01	615	03
19	0.053	11.35	122	02
20	0.023	11.48	52	03
21	3.312	11.69	7625	01
22	0.226	12.29	520	01
23	15.735	14.69	36224	02
24	3.33	15.28	7667	03
25	4.626	16.42	10651	01
26	0.069	16.97	160	01
27	0.069	18.88	160	01

TOTAL 100. 230218

CS [0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 5, 8, 10, 16, 20] (0.25) = .5
 AT [0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024, 2048, 4096] (4.) = 2
 FI= 1, FE= 1, MN= 0.
 PRESS 'ENTER' TO SKIP ENTRY
 ENABLE BASELINE DRAWING? [Y/N] (N)

STORAGE MENU? [Y,N] (N)

FUNCTION NUMBER [0-10] (0) 1

1. CHROMATOGRAM REPROCESSING

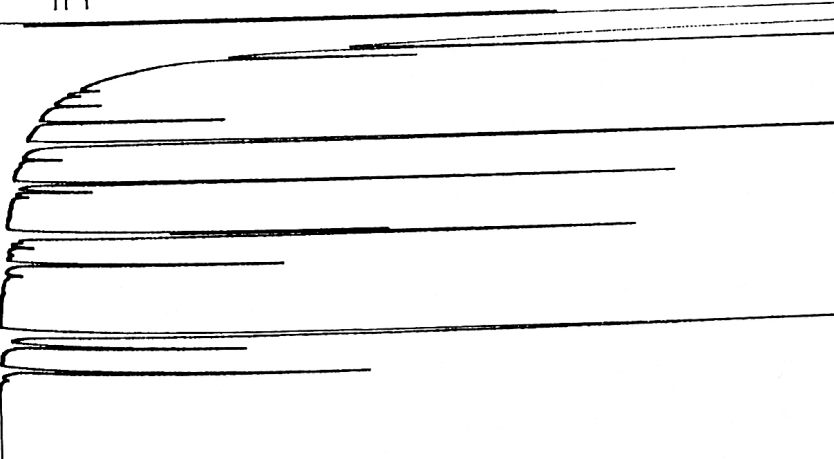
BIN (6)

FILE (1.) =

PRESS 'INJECT' TO BEGIN.

PRINT THIS SIDE

CHANNEL A INJECT 06/16/72 23:52:03 REPLAYED FROM BIN # 6



430

INPUT OVERRANCE AT RT= 1.43

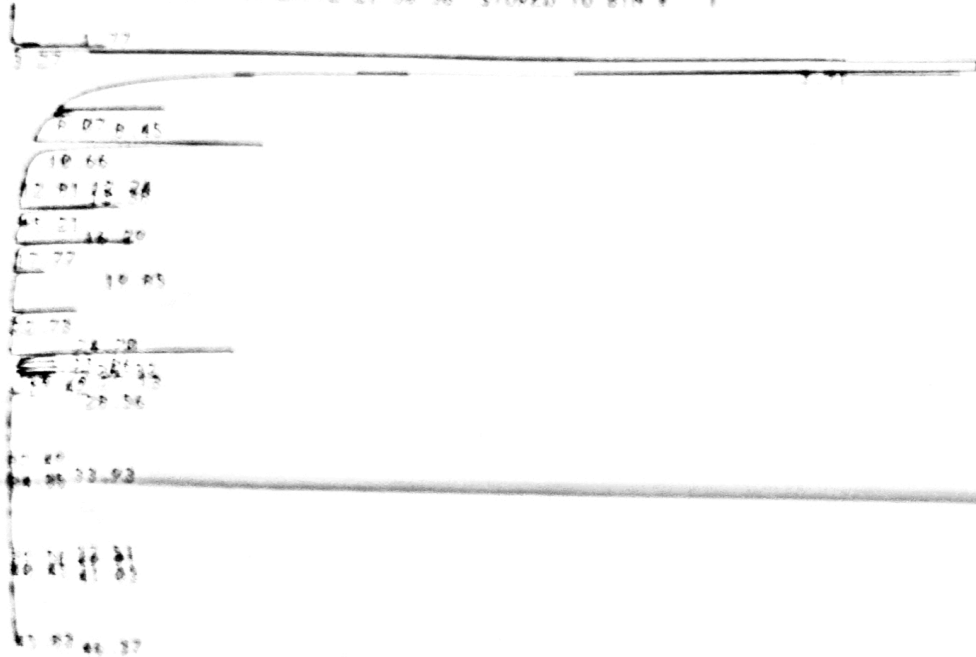
NO DATA

READY
1209 PM
09/29/72 19 43 33

Peeling Software now active

AT 10 5 1 2 4 8 16 32 64 128 256 512 1024 2048 4096 (I.) = 16
CS 10 1 2 5 10 20 40 80 160 320 (I.) = 25

CHANNEL A INJECT 09/29/72 21 50 56 STOPPED TO BIN # 1



DATA SAVED TO BIN # 1

INPUT DILUTION AT RT= 4 02

09/29/72 21 50 56 CH 'A' PS= 1.

FILE #	METHOD #	RUN #	INDEX #	BIN #
1	0 003	1 77		
2	0 012	3 27		
3	07 703	3 91	32172646	02
4	0 194	8 07	63677	02
5	0 303	8 45	106403	02
6	0 742	10 66	244166	02
7	0 018	12 74	5838	02
8	0 029	12 81	9607	02
9	0 004	13 38	27050	02
10	0 144	15 21	47318	02
11	0 038	16 29	12550	02
12	0 009	17 77	32476	03
13	0 022	19 05	7092	01
14	0 002	22 73	20513	02
15	0 002	24 2	685	03
16	0 218	25 06	71583	06
17	0 026	26 32	8407	06
18	0 032	26 73	10650	06
19	0 037	27 13	12133	06
20	0 036	27 42	11925	07
21	0 009	28 56	2817	01
22	0 001	32 49	285	01
23	0 001	33 93	189	01
24	0 001	34 35	309	01
25	0 003	37 51	683	02
26	0 001	39 56	223	02
27	0 003	40 01	985	02
28	0 004	40 45	1421	02
29	0 001	41 03	360	03
30	0 003	45 03	1070	02
31	0 001	46 37	231	03
TOTAL	100		32098671	