

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

**AMELIORAREA CALITĂȚII
ALIMENTELOR PRIN
BIOTEHNOLOGIE ȘI INGINERIE
ALIMENTARĂ**

MONOGRAFIE COLECTIVĂ

CHIȘINĂU, 2023

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Monografia colectivă „*Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară*” a fost realizată în cadrul proiectului cu cifrul 20.80009.5107.09 „Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară” din cadrul Programului de Stat (2020-2023), Prioritatea strategică II „Agricultură durabilă, securitate alimentară și siguranța alimentelor”.

Monografia este recomandată pentru editare de către Senatul Universității Tehnice a Moldovei (Proces verbal nr.4 din 24 octombrie 2023).

Lucrarea este destinată specialiștilor din industria alimentară, domeniul vitivinicol, operatorilor economici care se ocupă de producerea și procesarea materiilor prime horticoale, de promovare și marketing. Sunt analizate diferite aspecte de sporire a valorii biologice a produselor alimentare prin aplicarea tehnologiilor avansate de protecție a compușilor biologic activi în timpul fabricării și păstrării. Concepția de bază constă în valorificarea componentelor naturale din materii prime vegetale prin metode eficiente de tratare, extracție și încorporare în matricea alimentelor. Sunt elucidate multitudinea factorilor, care pot influența calitatea produselor – influența factorilor tehnologici, metode de stabilizare și protecție a activității biologice a componentelor hidro- și liposolubile, optimizarea proceselor tehnologice de fabricare și păstrare. Tehnologiile propuse iau în considerare și posibilele modificări de textură și senzoriale, deoarece consumatorul reprezintă evaluatorul final al produselor alimentare.

Monografia colectivă „*Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară*” este recomandată drept manual pentru studenții ciclului II (Masterat) și III (Doctorat) ale Facultăților Tehnologia Alimentelor și Științe Agricole, Silvice și ale Mediului.

Coordonatori: **Rodica STURZA**, prof. univ. dr. hab., m.c. AȘM
Aliona GHENDOV-MOȘANU, conf. univ., dr. hab.

Recenzenți: **Boris GĂINĂ**, academician, dr. hab., prof. univ., AȘM
Vladislav REȘITCA, dr., conf. univ., UTM
Natalia VLADEI, dr., conf. univ., UTM

CUPRINS

CAPITOLUL I. INFLUENȚA PARAMETRILOR TEHNOLOGICI ASUPRA ACTIVITĂȚII ANTIOXIDANTE A SUBSTANȚELOR BIOLOGIC ACTIVE ȘI A CALITĂȚII PRODUSELOR ALIMENTARE		6
Elena CRISTEA, Viorica BULGARU, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Rodica STURZA, Liliana POPESCU, Natalia NETREBA		
1.1.	Influența tratamentelor termice, temperaturii de păstrare, pH-ului și forței ionice asupra activității antioxidante și parametrilor de culoare CIELab ai extractului de scoruș	8
1.2.	Influența tratamentelor termice, temperaturii de păstrare, pH-ului și forței ionice asupra activității antioxidante și parametrilor de culoare CIELab ai extractului de măceș	12
1.3.	Influența parametrilor tehnologici asupra indicilor de calitate și a parametrilor de textură a cărnii de bovină maturată prin uscare	17
	Bibliografie	28
CAPITOLUL II. STABILIZAREA PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE ȘI ACTIVITĂȚII BIOLOGICE A SUBSTANȚELOR BIOLOGIC ACTIVE DIN COMPOZIȚII ALIMENTARE		34
Iuliana SANDU, Alexandra SAVCENCO, Alexei BAERLE, Pavel TATAROV, Artur MACARI		
2.1.	Stabilizarea gustului și culorii miezului de nuci prin defenolizarea peliculei	34
2.2.	Protecția activității biologice a semințelor prin acoperirea cu compoziții comestibile biopolimerice	44
2.3.	Studierea influenței factorilor tehnologici asupra stabilității coloranților naturali în sisteme-model alimentare	48
	Bibliografie	55
CAPITOLUL III. VALORIFICAREA SUBSTANȚELOR BIOLOGIC ACTIVE SI A BIOPOLIMERILOR DIN DEȘEURI AGROINDUSTRIALE		58
Angela GUREV, Tatiana CEȘKO, Alexei BAERLE, Veronica DRAGANCEA, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Rodica STURZA, Natalia NETREBA, Olga BOEȘTEAN, Svetlana HARITONOV		
3.1.	Obținerea și caracterizarea extractelor lipofile și hidrofile din semințele tescovinei de <i>Feteasca Neagră</i>	58
3.2.	Aplicarea metodelor neconvenționale de extracție a pectinei din tescovina de mere	65
	Bibliografie	80
CAPITOLUL IV. MODELAREA MATEMATICĂ ȘI OPTIMIZAREA PROCESELOR DE DESHIDRATARE A PRODUSELOR VEGETALE		89
Mihail BALAN, Vitali VIȘANU, Natalia ȚISLINSKAIA, Leonid IVANOV, Tatiana BALAN, Mihail MELENCIUC, Victor POPESCU, Igor GÎDEI, Andrei-Victor SANDU, Natalia NETREBA, Olga BOESTEAN, Dinu ȚURCANU		
4.1	Optimizarea parametrilor tehnologici de uscare a semințelor de struguri	89
4.2.	Optimizarea parametrilor tehnologici ai procesului de uscare a fructelor de piersic	101

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

4.3	Modelarea matematică a procesului de uscare a semințelor de struguri și a produselor vegetale cu microunde	109
4.4	Modelarea matematică a procesului de uscare cu microunde a produselor vegetale	111
	Bibliografie	115
	CAPITOLUL V. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR FĂINOASE FUNCȚIONALE CU ADAOSURI VEGETALE	118
	Nadejda TURCULEȚ, Valentina BANTEA-ZAGAREANU, Elena CRISTEA, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Rodica STURZA, Angela GUREV, Veronica DRAGANCEA, Olga DESEATNICOVA, Olga BOEȘTEAN, Adelina DODON	
5.1	Aplicarea pulberii de cătină în fabricarea pâinii din făină de grâu	118
5.2.	Compoziții alimentare din făinuri fortificate cu spirulină	123
	Bibliografie	131
	CAPITOLUL VI. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR LACTATE FERMENTATE CU ADAOSURI VEGETALE	136
	Viorica BULGARU, Tatiana CUȘMENCO, Liliana POPESCU, Tatiana CEȘKO, Alexandra SAVCENCO, Alexei BAERLE, Ruslan ȚĂRNA, Artur MACARI, Rodica STURZA, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Elisaveta SANDULACHI, Angela GUREV, Pavel TATAROV	
6.1.	Proprietăți reologice și de textură ale iaurtului din amestec de lapte de capră și de vacă cu fructe	136
6.2.	Evoluția indicatorilor fizico-chimici și a proprietăților funcționale ale iaurtului cu fructe în timpul depozitării	141
6.3.	Rolul fructelor de pădure în asigurarea calității și siguranței iaurtului din lapte de capră și de vacă	149
6.4.	Utilizarea tescovinei de mere în fabricarea iaurtului	153
6.5.	Evaluarea stabilității iaurtului cu colorant natural din petale de șofrănel (<i>Carthamus tinctorius</i> L.) în procesul de depozitare	159
	Bibliografie	165
	CAPITOLUL VII. TEHNOLOGII DE STABILIZARE A PRODUSELOR LIPIDICE CU EXTRACTE VEGETALE LIPOSOLUBILE	173
	Violina POPOVICI, Tatiana CAPCANARI, Rodica STURZA, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Iurie SUBOTIN, Raisa DRUTA	
7.1	Cercetarea caracteristicilor fizico-chimice și a potențialului antioxidant a uleiurilor îmbogățite cu extracte liposolubile	174
7.2	Mecanismul oxidării lipidelor	175
7.3	Caracteristica fizico-chimică a extractelor liposolubile din fructi de pădure	179
7.4	Cercetarea stabilității oxidative a uleiurilor cu extracte liposolubile pe parcursul stocării	182
7.5	Cercetarea intensității de formare a produselor oxidării lipidice	186
7.6	Evoluția cantitativă a produșilor oxidării lipidice	194
	Bibliografie	199

CAPITOLUL VIII. SUBSTITUIREA COLORANȚILOR SINTETICI ÎN PRODUSE DE COFETĂRIE CU EXTRACTE ȘI PULBERI VEGETALE		203
Aliona GHENDOV-MOȘANU, Iuliana SANDU, Mihail MAZUR, Valentina BANTEA-ZAGAREANU, Alexei BAERLE, Elena CRISTEA, Rodica STURZA		
8.1.	Utilizarea aroniei in fabricarea maselor de cofetărie	203
8.2.	Utilizarea fructelor de <i>Rosa canina</i> L. în producerea bomboanelor de tip marshmallow	210
8.3.	Evaluarea calității irisului cu îndulcitori și colorant din pielița miezului de nucă (Brown 7)	214
	Bibliografie	223
CAPITOLUL IX. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE FERMENTARE A STRUGURILOR ÎN VEDEREA MAJORĂRII CONȚINUTULUI DE SUBSTANȚE BIOLOGIC ACTIVE		230
Ecaterina COVACI, Anatol BALANUȚĂ, Iurie SCUTARU, Aliona SCLIFOS		
9.1.	Cuantificarea conținutului de substanțe biologice active în soiurile autohtone	230
9.2.	Elaborarea tehnologiei complexe de prelucrare a strugurilor din soiurile autohtone cu obținerea vinurilor cu conținut majorat de substanțe biologice active	247
	Bibliografie	265

CAPITOLUL I. INFLUENȚA PARAMETRILOR TEHNOLOGICI ASUPRA ACTIVITĂȚII ANTIOXIDANTE A SUBSTANȚELOR BIOLOGICE ACTIVE ȘI A CALITĂȚII PRODUSELOR ALIMENTARE

Elena CRISTEA, Viorica BULGARU, Aliona GHENDOV-MOȘANU,
Rodica STURZA, Liliana POPESCU, Natalia NETREBA

În prezent, consumatorii din întreaga lume devin tot mai conștienți de relația dintre dietă și sănătate. În plus, există o teamă crescândă de ingredientele sintetice și, de câțiva ani deja, industria alimentară a început să se adapteze la cererea consumatorilor și să înlocuiască coloranții alimentari sintetici folosind concentrate de fructe și legume [1]. Din acest motiv, producătorii de aditivi alimentari caută mereu surse naturale de substanțe colorante, care ar putea oferi noi tonuri de culoare care să fie, de asemenea, stabile [2].

Fructele și pomușoarele sălbatice reprezintă o sursă potențială de astfel de substanțe care au atât valoare tehnologică ridicată, cât și valoare funcțională pentru sănătate. Măceșele au fost folosite de secole în multe alimente și băuturi, cum ar fi ceaiurile, jeleurile, gemurile și băuturile alcoolice. Planta este, de asemenea, folosită ca medicament tradițional pentru afecțiuni precum răceli, gripă, inflamații, dureri cronice și ulcere [3-5]. În medicina populară franceză, floarea este folosită pentru tratarea scorbutului și a hemoroizilor, de asemenea ca agent antihelmintic și fortifiant. Floarea este folosită și în Bulgaria pentru a vindeca boli ale tractului gastro-intestinal. În Rusia, măceșul este recomandat pentru tratamentul infecțiilor tractului respirator superior. Fructele uscate de *Rosa Canina* L. pot fi folosite și pentru tratarea tuturor afecțiunilor cauzate de deficitul de vitamina C, cum ar fi diareea, activitatea scăzută a tractului gastrointestinal etc. [3].

O altă specie sălbatică neexplorată și neexploată este scorușul-de-munte (*Sorbus aucuparia* L.). *Sorbus aucuparia* L. este o specie din familia *Rosaceae* interesantă pentru compoziția săi de culoare galbenă aprinsă, care are și proprietăți funcționale. Originară din regiunile mai reci din emisfera nordică, creștea cel mai adesea la altitudini mari. În zilele noastre, acest copac servește și în scop decorativ și poate fi văzut deseori în grădini și parcuri [6]. Fructele sale de culoare galbenă intensă, oranj sau stacojie sunt cunoscute pentru conținutul lor ridicat în potasiu, calciu și fosfor, vitamina C, acizi grași nesaturați și polifenoli, deși au fost raportate discrepanțe în concentrațiile găsite datorate regiunii de creștere și condițiilor climatice. Din motivele menționate mai sus, mulți autori și-au exprimat interesul pentru cercetările viitoare asupra acestei specii netradiționale, care poate crește în regiuni cu climă aspră și sol sărac [7].

Grație tendințelor recente din industria alimentară și a dorinței tot mai mari de a avea pe produse o etichetă „curată” și declarație „naturală”, combinate cu metodele noi în agricultură, cum ar fi permaculturile [8,9], această specie devine o sursă importantă de extracte cu potențial tehnologic sporit în procesele alimentare. Cercetările curente arată că extractele fenolice din scoruș-de-munte pot proteja uleiurile de degradarea termică și oxidativă în timpul prăjirii [10]. Într-un alt studiu, uleiul de rapiță a fost suplimentat cu extracte fenolice din scoruș-de-munte (*Sorbus aucuparia* L.) și măr siberian (*Malus baccata*). Rezultatele activității antiradicale și antioxidante au demonstrat că extractele naturale sunt mai eficiente decât hidroxitoluenul butilat (BHT) și pot fi o alternativă la antioxidanții sintetici în timpul prăjirii și depozitării uleiurilor vegetale [10].

Actualmente, conștientizarea din ce în ce mai mare a beneficiilor pentru sănătate a fructelor și legumelor și nevoia de confort datorată unui stil de viață accelerat au crescut cererea de produse gata de consum. În ultimii ani, producătorii au dezvoltat diverse alimente al căror scop este să aducă confort consumatorilor. Aceste produse alimentare sunt supuse diferitelor tratamente tehnologice care pot implica temperaturi ridicate, presiune ridicată, microunde etc., iar activitatea biologică și caracteristicile senzoriale precum culoarea, se pot modifica în urma unor astfel de tratamente [11]. Compoziția alimentelor și pH-ul, care poate varia semnificativ, de la foarte acid, cu un pH de aproximativ 2-3 în produse precum oțetul sau sucul de lămâie, până la ușor alcalin, cu un pH de aproximativ 7-8 în diferite supe sau brânzeturi gata de consum, sunt, de asemenea, factori importanți

pentru stabilitatea compușilor bioactivi și a proprietăților senzoriale. Mai mult ca atât, o gamă largă de temperaturi/regimuri de timp sunt folosite pentru a asigura siguranța alimentelor [12]. Deseori, anume tratamentele termice pot afecta semnificativ proprietățile funcționale ale extractelor din fructe de pădure.

Fructele de măceșe (*Rosa canina* L.) și scorușe-de-munte (*Sorbus aucuparia* L.) au un conținut ridicat de polifenoli și carotenoide – compuși cu proprietăți colorante intense și antioxidante, astfel extractele din astfel de plante ar putea servi ca aditivi tehnologici în diferite procese alimentare.

Scopul acestei cercetări a fost de a investiga influența diferitelor regimuri termice, condiții de depozitare, pH și forță ionică asupra activității antioxidante și a parametrilor de culoare CIELab.

Materiale și metode. Pentru cercetare au fost utilizate fructe de măceșe (*Rosa canina* L.) și scorușe (*Sorbus aucuparia* L.), care provin din Republica Moldova. Pomușoarele folosite pentru a obține extractele au fost uscate la temperatura de până la 65°C, mărunțite până la starea de pulbere și cernute. Extracția a fost efectuată în soluție etanolică 50% vol. în raport (1 g : 10 mL solvent), cu agitare continuă timp de 30 minute la temperatura camerei.

Studiul influenței forței ionice. Au fost adăugate trei săruri diferite, și anume, NaCl, CaCl₂ și KNO₃ în următoarele concentrații : 0,001 M; 0,01 M și 0,1 M la extractele proaspăt pregătite. Extractele au fost apoi depozitate la t=4°C timp de 12 ore, după care au fost măsurate activitatea antioxidantă și parametrii de culoare (CIELab).

Studiul influenței pH-ului. Extractele proaspăt pregătite au fost aduse la următoarele valori ale pH-ului: 2,5±0,2; 3,6±0,2; 5,5±0,2; 7,4±0,2, și 8,5±0,2, utilizând pH-metrul, iar apoi depozitate la t=4°C timp de 12 ore. Ulterior, au fost determinate activitatea antioxidantă și parametrii de culoare (CIELab).

Studiul influenței temperaturii. Pentru a cerceta influența temperaturii asupra activității antioxidante și parametrilor de culoare, extractele au fost supuse următoarelor regimuri termice: -2°C timp de 12 ore; 4°C timp de 12 ore; 40°C timp de 15 minute ; 60°C timp de 15 minute; 80°C timp de 15 minute și 100°C timp de 2 minute, după care au fost determinate activitatea antioxidantă și parametrii de culoare (CIELab). Trei seturi de extracte au fost păstrate timp de 2 săptămâni la -2°C; 4°C și 25-30°C, după care parametrii menționați mai sus au fost măsurați din nou.

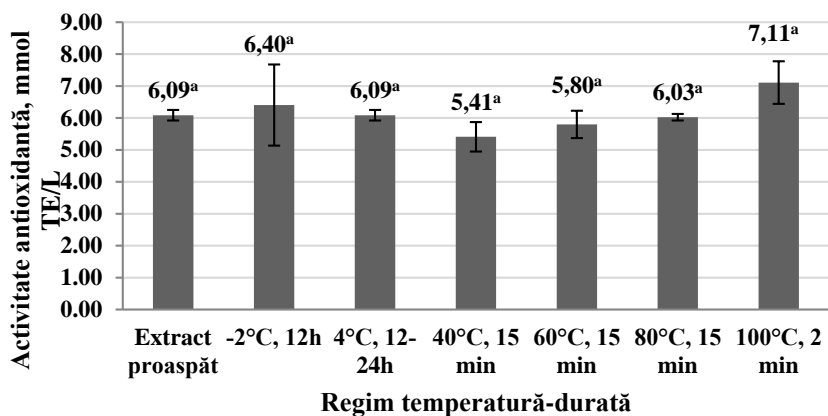
Activitatea antioxidantă prin reacția cu radicalul-cation ABTS. Activitatea antioxidantă a extractelor a fost evaluată prin testul cu radicalul-cation ABTS. Metoda se bazează pe capacitatea antioxidantilor de a scădea absorbanta sa la $\lambda=734$ nm [13].

Parametrii de culoare (CIELab). Parametrii CIELab au fost determinați utilizând spectrofotometrul Specord 200 Plus Analytic Jena (Germania). Calculele au fost făcute cu ajutorul software-ului WinASPECT PLUS furnizat de aceeași companie. Transmitanța tuturor probelor a fost măsurată între 380 nm și 780 nm, la fiecare nm, în cuvă de sticlă optică cu lungimea traseului de 1 mm, folosind apă distilată ca referință. Iluminantul selectat a fost D65 cu unghiul de observare plasat la 10°.

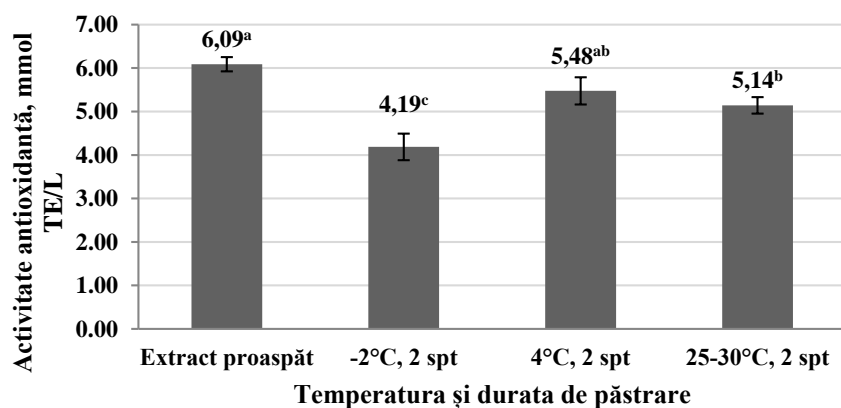
Analiza statistică. Valorile medii și abaterile standard au fost calculate din 3 experimente paralele. ANOVA unidirecțional și bidirecțional și testul Tukey post-hoc au fost utilizate pentru a distinge medii și a evalua rezultatele. Nivelul de semnificație considerat a fost $p \leq 0,05$. Calculele au fost efectuate folosind IBM SPSS Statistics 23 (Armonk, NY, SUA).

1.1. Influența tratamentelor termice, temperaturii de păstrare, pH-ului și forței ionice asupra activității antioxidante și parametrilor de culoare CIELab ai extractului de scoruș

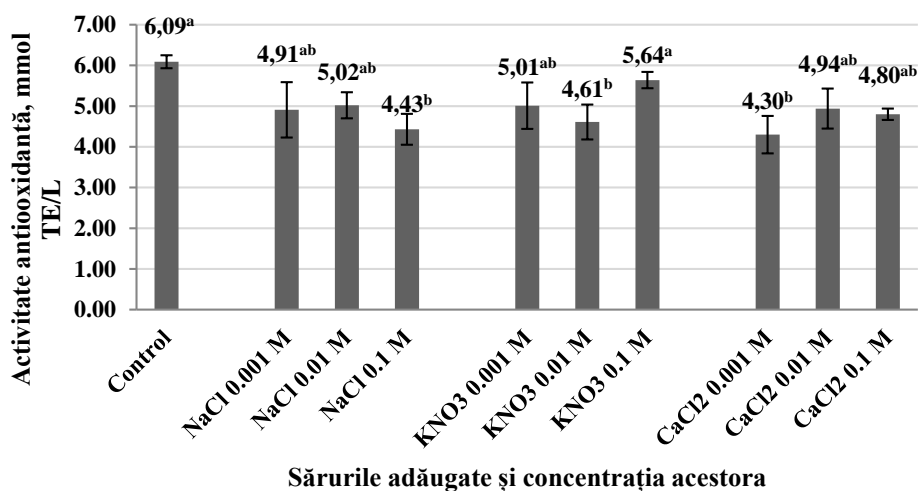
Figura 1a prezintă rezultatele activității antioxidante a extractelor de scoruș supuse unor regimuri termice diferite. Activitatea antioxidantă a extractului este stabilă la temperatură, deoarece analiza statistică nu a arătat diferențe semnificative între valorile activității antioxidante.



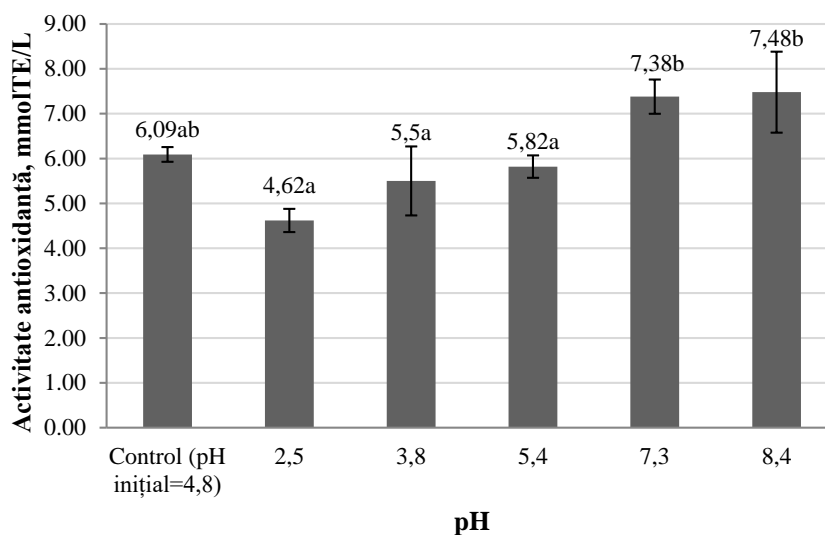
a)



b)



c)



d)

Figura 1.1 Activitatea antioxidantă a extractului de scorș după expunerea la diferite regimuri termice (a), condiții de depozitare (b), forță ionică (c), pH (d) (rezultatele sunt prezentate ca medie \pm abatere standard, diferite litere desemnează rezultate statistic diferite $p < 0,05$) [14,15].

În ceea ce privește temperatura de păstrare, rezultatele din figura 1b arată o scădere a activității antioxidante atunci când extractul a fost păstrat la $t = -2^\circ\text{C}$ și $t = 25-30^\circ\text{C}$, cel mai mare impact fiind exercitat de cea mai scăzută temperatură. Valorile acestui parametru au fost reduse de la 6,09 mmol TE/L la 4,19 mmol TE/L și, respectiv, 5,14 mmol TE/L. Prin urmare, în cazul extractului de scorș, temperatura de 4°C a fost optimă pentru menținerea activității antioxidante.

Figura 1c arată modificarea activității antioxidante după adăosul de clorură de sodiu, nitrat de potasiu și clorură de calciu, în diferite concentrații, în extractul de scorș. Rezultatele arată că toate cele trei săruri au produs efecte semnificative asupra activității antioxidante totale. Clorura de sodiu a provocat o scădere a acestui parametru la concentrația de 0,1 M. Nitratul de potasiu a provocat o scădere la concentrația de 0,01 M, deși valoarea nu este semnificativ diferită din punct de vedere statistic de valorile obținute la celelalte două concentrații testate – 0,001 M și 0,1 M. Clorura de calciu a cauzat o scădere a activității antioxidante la concentrația de 0,001 M, deși, ca și în cazul altor săruri, nu există diferențe semnificative între acea valoare și cele determinate pentru celelalte două concentrații studiate.

Figura 1d arată rezultatele activității antioxidante după ajustarea pH-ului. În cazul extractului de scorș, valoarea activității antioxidante nu a fost afectată semnificativ de schimbarea pH-ului. Prin urmare, acest extract s-a dovedit a fi stabil în diferite medii. Cu toate acestea, a fost observată o tendință către valori mai mari pentru mediile alcaline, ceea ce duce la o diferență semnificativă între activitatea antioxidantă în medii acide și cea din mediile alcaline. În general, mediul mai acid decât pH-ul inițial al extractului de scorș a scăzut activitatea antioxidantă, în timp ce în mediul alcalin – activitatea antioxidantă a crescut. Rezultate similare au fost raportate și discutate în detaliu pentru alte extracte cu o compoziție similară, exemple fiind extractele de tescovină, aronie și măceș [14-17].

Culoarea extractelor de plante este o proprietate tehnologică importantă și, în ultimele decenii, au fost elaborate mai multe metode instrumentale pentru aprecierea ei, printre care și determinarea parametrilor CIELab.

Tabelul 1.1 prezintă rezultatele pentru parametrii de culoare ai extractelor supuse la temperaturi diferite pentru perioade de timp diferite. Doar tratamentul la 100°C timp de 2 minute a produs o schimbare semnificativă a luminozității în comparație cu proba-martor. Extractele expuse la -2°C timp

de 12 ore; 4°C timp de 12-24 ore; 40°C timp de 15 minute; 60°C timp de 15 minute și 80°C timp de 15 minute au rămas mai deschise la culoare decât proba expusă la 100°C timp de 2 minute.

Tabelul 1.1

Parametrii de culoare CIELab ai extractelor de scoruș supuse la diferite regimuri termice [21]

Regim temperatură-durată	L*	a*	b*	C*	ΔE*
Extract proaspăt	94,41±0,00 ^{bc}	-0,59±0,00 ^{ab}	15,07±0,00 ^{bc}	15,08±0,00 ^{bc}	-
-2°C, 12 ore	97,26±0,10 ^c	-0,92±0,02 ^{ab}	11,38±0,19 ^a	11,42±0,18 ^a	4,67±0,21 ^a
4°C, 12-24 ore	94,42±0,00 ^{bc}	-3,09±3,54 ^a	15,07±0,00 ^{bc}	15,58±0,70 ^c	2,50±3,54 ^a
40°C, 15 min.	97,19±0,04 ^{cd}	-0,96±0,01 ^{ab}	12,32±0,16 ^{ab}	12,36±0,16 ^{ab}	3,93 ±0,17 ^a
60°C, 15 min.	96,83±0,06 ^{cd}	-0,84±0,06 ^{ab}	12,85±0,17 ^{ab}	12,88±0,17 ^{ab}	3,29±0,19 ^a
80°C, 15 min.	95,88±0,21 ^{bcd}	-0,74±0,03 ^{ab}	14,23±2,60 ^{bc}	14,25±0,19 ^{bc}	1,70±2,61 ^a
100°C, 2 min.	90,23±2,54 ^a	0,11±0,44 ^b	19,04±2,60 ^c	19,04±2,60 ^d	5,81±3,66 ^a

Notă: Rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard, diferite litere desemnează rezultate diferite statistic p<0,05. L*- luminozitate; a*- parametrul roșu/verde, b* - parametrul galben/ albastru, C*- cromaticitate, ΔE* - diferența totală de culoare.

Parametrul albastru/galben (b*) a scăzut semnificativ în extractul expus la -2°C timp de 12 ore, ceea ce sugerează o degradare a pigmentilor galbeni, dintre care cei mai importanți sunt carotenoizii. Prin urmare, este recomandat un studiu privind influența temperaturilor sub-zero asupra soluțiilor-model care conțin carotenoizi pentru a înțelege pe deplin fenomenul. De exemplu, Valadon et al. au identificat α-, β-caroten, fitofluen, criptoxantina, monoepoxi-α-caroten, monoepoxi-β-caroten, aurocrom și mutatocrom în pomușoarele de *Sorbus aucuparia* din Surrey, Regatul Unit, însă conținutul acestora variază semnificativ, în funcție de stadiul de cocere [18]. Alte studii publicate atestă că și variațiile scăzute de temperatură afectează concentrația de carotenoizi în celsele sucurilor de citrice, în ciuda stabilității lor ridicate în timpul prelucrării termice [19,20]. Alți autori sugerează că moleculele precum α- și β-carotenul, β-criptoxantina, luteina și zeaxantina sunt stabile timp de cel puțin 6 luni la temperaturi de îngheț (-20°C și -70°C) după evaluarea stabilității acestora în soluții-model, doar licopenul fiind stabil doar 6 săptămâni maxim [21].

Evoluția lui a* în extractele de scoruș cercetate arată că parametrul roșu/verde (a*) a crescut în timp, astfel fiind atestată o schimbare a culorii către tonuri mai roșii și mai maro, fenomen care ar putea fi explicat prin reacțiile de oxidare ce au loc pe durata păstrării extractelor. Alți autori care au cercetat oxidarea carotenoizilor raportează rata acestui proces și explică fenomenul ca pe un atac asupra dublei legături din structura moleculelor. Degradarea oxidativă va duce la o pierdere a culorii pe măsură ce cromoforul polienic este distrus, deși pot fi implicate și reacții pe pozițiile alilice ale lanțului polienic [22]. Temperatura va influența atât viteza reacției, cât și disponibilitatea oxigenului în mediu.

Cea mai mare valoare a cromaticității (C*) a fost determinată în extractul expus la 100°C timp de 2 minute. În același extract, a fost identificată și cea mai mare valoare a diferenței totale de culoare (ΔE*), și anume 5,81. Astfel, extractul expus la 100°C a devenit ușor mai deschis la culoare, iar cromaticitatea culorii sale a crescut, în timp ce în proba expusă la -2°C calitatea nuanței galbene a scăzut.

Tabelul 1.2 prezintă valorile parametrilor CIELab ai extractului de scoruș înainte și după depozitarea timp de două săptămâni la temperaturi diferite. Depozitarea la temperaturile de -2°C și 25-30°C a produs o creștere a luminozității culorii (L*), în timp ce păstrarea la t=4°C a determinat scăderea acestui parametru. Cu toate acestea, aceste modificări nu s-au dovedit a fi semnificative statistic. Mai mult, componenta roșu/verde (a*) a rămas neschimbată, iar componenta albastru/galben (b*) a scăzut semnificativ în cazul extractului depozitat la -2°C și a crescut nesemnificativ în celelalte două cazuri.

Rezultatele pentru diferența totală de culoare arată că cele mai bune condiții de depozitare sunt refrigerarea la aproximativ 4°C, în timp ce înghețarea și temperatura camerei au afectat cel mai mult ΔE^* , rezultând în valorile 5,39 și, respectiv, 3,47.

Tabelul 1.2

Parametrii de culoare CIELab ai extractului de scoruș înainte și după păstrarea timp de două săptămâni la diferite temperaturi [15]

Temperatura și durata de păstrare	L*	a*	b*	C*	ΔE^*
Extract proaspăt	94,41±0,00 ^{ab}	-0,59±0,00 ^a	15,07±0,00 ^{bc}	15,08±0,00 ^{bc}	-
-2°C, 2 săpt.	97,37±0,10 ^b	-0,71±0,03 ^a	10,75±0,31 ^a	10,77±0,31 ^a	5,39±0,31 ^a
4°C, 2 săpt.	93,68±1,44 ^a	-0,51±0,21 ^a	15,65±0,81 ^c	15,66±0,80 ^c	0,94±1,67 ^b
25-30°C, 2 săpt.	96,98±0,05 ^{ab}	-0,58±0,03 ^a	12,74±0,11 ^{ab}	12,75±0,11 ^{ab}	3,47±0,12 ^a

Notă: Rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard, diferite litere desemnează rezultate diferite statistic $p < 0,05$. L* - luminozitate; a* - parametrul roșu/verde, b* - parametrul galben/ albastru, C* - cromaticitate, ΔE^* - diferența totală de culoare.

Studiile publicate sugerează că disponibilitatea oxigenului influențează, în primul rând, culoarea prezentată de carotenoizi, precum și stabilitatea acestora. Un alt parametru important este starea fizică a carotenoizilor înșiși și anume acest aspect ar putea explica stabilitatea mai mare la 4°C [23]. Un viitor experiment ar trebui să includă în mod necesar evaluarea disponibilității oxigenului în soluțiile testate stocate.

Tabelele 1.3 și 1.4 prezintă parametrii de culoare ai extractului de scoruș la diferite valori ale pH-ului și după adăugarea diferitelor concentrații de clorură de sodiu, nitrat de potasiu și clorură de calciu.

Tabelul 1.3

Influența pH-ului asupra parametrilor CIELab ai extractului de scoruș [15]

pH	L*	a*	b*	C*	ΔE^*
Control 2,5	98,9±0,0 ^a	-0,5±0,0 ^a	4,7±0,0 ^a	4,7±0,1 ^a	
pH=2,5	98,1±0,4 ^a	-0,3±0,0 ^b	5,1±0,5 ^b	5,1±0,5 ^a	0,92±0,64 ^a
Control 3,8	99,2±0,0 ^a	-0,5±0,3 ^a	4,1±0,0 ^a	4,2±0,0 ^a	
pH=3,8 (3,6)	99,1±0,3 ^a	-0,4±0,0 ^a	4,2±0,3 ^a	4,2±0,3 ^a	0,17±0,52 ^a
Control 5,4	98,5±0,0 ^a	-0,8±0,0 ^a	6,7±0,2 ^a	6,7±0,2 ^a	
pH=5,4	98,4±0,1 ^a	-0,7±0,0 ^a	6,4±0,2 ^a	6,5±0,2 ^a	0,51±0,10 ^a
Control 7,3	98,5±0,0 ^a	-0,8±0,0 ^a	6,7±0,2 ^a	6,7±0,2 ^a	
pH=7,3	97,9±0,5 ^a	-0,7±0,0 ^a	7,7±0,6 ^b	7,8±0,6 ^b	1,22±0,50 ^a
Control 8,4	99,2±0,0 ^a	-0,5±0,3 ^a	4,1±0,0 ^a	4,2±0,0 ^a	
pH=8,4	97,4±0,3 ^b	-0,7±0,1 ^b	9,3±0,3 ^b	9,3±0,3 ^b	5,50±9,31 ^a

Notă: Rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard, diferite litere desemnează rezultate diferite statistic $p < 0,05$. L* - luminozitate; a* - parametrul roșu/verde, b* - parametrul galben/ albastru, C* - cromaticitate, ΔE^* - diferența totală de culoare.

Mediile acide în general nu au avut un efect semnificativ asupra culorii extractului, Tabelul 1.3. Doar în cazul pH=2,5, parametrul roșu/verde (a*) a fost micșorat cu 0,2. Pe de altă parte, mediile alcaline și anume 7,3 și 8,4 au modificat semnificativ parametrii de culoare. Luminozitatea (L*) și parametrul albastru/galben (b*) au fost cei mai afectați, iar culoarea a devenit de un galben mai închis. Aceste modificări au dus la o cromaticitate crescută (C*) și diferențe semnificative de culoare (ΔE^*) în comparație cu probele-martor. Astfel de modificări de culoare sunt cauzate de degradarea carotenoizilor, dar și a polifenolilor, raportate pe larg de alți autori [24, 25].

În cazul parametrilor de culoare după adăugarea diferitelor săruri în extractul de scoruș (Tabelul 1.4), s-a constatat că toate sărurile au produs modificări semnificative ale parametrilor de culoare. Luminozitatea (L*) a crescut în mediu cu două unități în cazul adaosului de KNO₃ și NaCl

și cu trei unități în cazul adaosului de CaCl_2 , în timp ce valoarea componentei roșu/verde (a^*) a scăzut cu aproximativ 0,4 unități, ceea ce se manifestă ca o modificare a culorii spre la nuanțe mai verzi.

Tabelul 1.4

Parametrii de culoare CIELab ai extractelor de scoruș după adăugarea diferitelor concentrații de săruri [15]

Săruri și concentrații	L*	a*	b*	C*	ΔE^*
Control	94,41±0,00 ^a	-0,59±0,00 ^a	15,07±0,00 ^a	15,08±0,00 ^a	-
NaCl 0,001 M	96,87±0,01 ^c	-0,95±0,01 ^b	12,81±0,04 ^b	12,84±0,04 ^b	3,36±0,04 ^a
NaCl 0,01 M	96,87±0,01 ^c	-0,96±0,00 ^b	12,90±0,02 ^b	12,93±0,02 ^b	3,30±0,02 ^a
NaCl 0,1 M	96,77±0,06 ^c	-0,93±0,01 ^b	12,83±0,06 ^b	12,86±0,06 ^b	3,27±0,09 ^a
KNO ₃ 0,001 M	96,05±0,01 ^b	-0,86±0,01 ^{cd}	13,32±0,01 ^c	13,35±0,01 ^c	3,89±0,15 ^b
KNO ₃ 0,01 M	95,79±0,30 ^b	-0,81±0,03 ^{cd}	13,36±0,16 ^c	13,39±0,16 ^c	3,83±0,12 ^b
KNO ₃ 0,1 M	96,08±0,20 ^b	-0,82±0,03 ^{cd}	13,24±0,12 ^c	13,27±0,12 ^c	3,91±0,09 ^b
CaCl ₂ 0,001 M	97,02±0,04 ^c	-0,81±0,04 ^{cd}	12,19±0,14 ^d	12,21±0,14 ^d	2,41±0,02 ^c
CaCl ₂ 0,01 M	97,03±0,11 ^c	-0,80±0,00 ^d	12,29±0,04 ^d	12,32±0,04 ^d	2,21±0,34 ^c
CaCl ₂ 0,1 M	97,06±0,03 ^c	-0,81±0,02 ^{cd}	12,21±0,08 ^d	12,24±0,08 ^d	2,49±0,24 ^c

Notă: Rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard, diferite litere desemnează rezultate diferite statistic $p < 0,05$. L* - luminozitate; a* - parametrul roșu/verde, b* - parametrul galben/ albastru, C* - cromaticitate, ΔE^* - diferența totală de culoare.

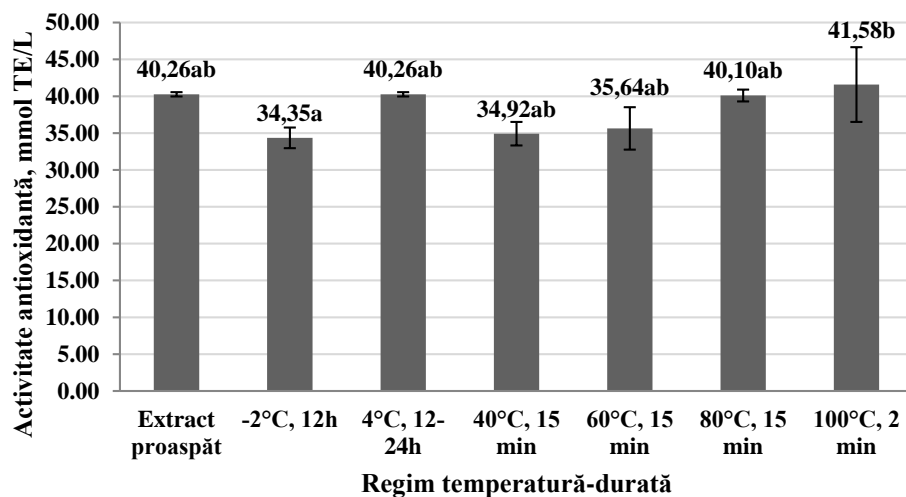
A fost modificată și componenta albastru/galben (b^*), sugerând degradarea pigmentilor galbeni. Toate aceste modificări au dus la o scădere semnificativă a cromaticității sau a calității culorii extractului. În cazurile unde a fost observată creșterea cromaticității, aceasta se datorează din nou, în principal, schimbării tonului galben.

1.2. Influența tratamentelor termice, temperaturii de păstrare, pH-ului și forței ionice asupra activității antioxidante și parametrilor de culoare CIELab ai extractului de măceș

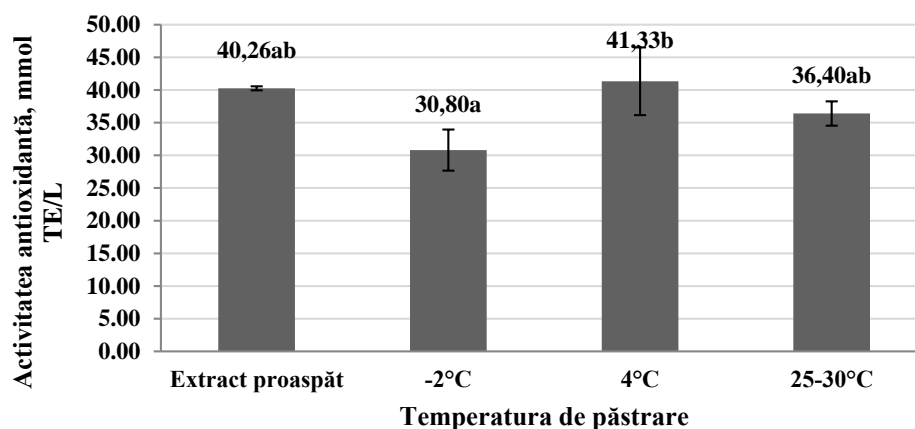
Rezultatele prezentate în Figura 1.2a arată că niciunul dintre tratamentele termice testate nu a modificat semnificativ activitatea antioxidantă totală în extractul de măceș. Ar fi totuși interesant de studiat dacă activitatea antioxidantă se datorează mai mult polifenolilor sau vitaminei C, care se găsește în mod normal în măceșe. Rezultate similare au fost găsite în cadrul cercetării influenței temperaturii asupra extractelor de tescovină și aronia [26,27].

Au fost publicate și alte studii al căror scop a fost cercetarea efectului temperaturii și timpului asupra activității antioxidante. Patras et al. [28] au studiat efectele tratamentului la presiune înaltă și al prelucrării termice convenționale asupra activității antioxidante asupra concentrațiilor diferitelor clase de antioxidanți și asupra culorii piureurilor de căpșuni și mure și au descoperit că tratamentul termic convențional reduce concentrațiile de acid ascorbic, antociani, activitate antioxidantă, dar și calitatea culorii, în special nuanța roșie. Un alt studiu a dezvăluit rezultate similare pentru piureurile de morcovi și roșii. Doar concentrația totală de polifenoli a rămas neafectată după tratamentul termic [29]. Aceste studii ar putea oferi o explicație pentru stabilitatea activității antioxidante în extractele preparate din fructe de pădure uscate, ținând cont de faptul că valoarea acestora se datorează polifenolilor și carotenoizilor mai stabili, care nu au degradat în procesul de uscare.

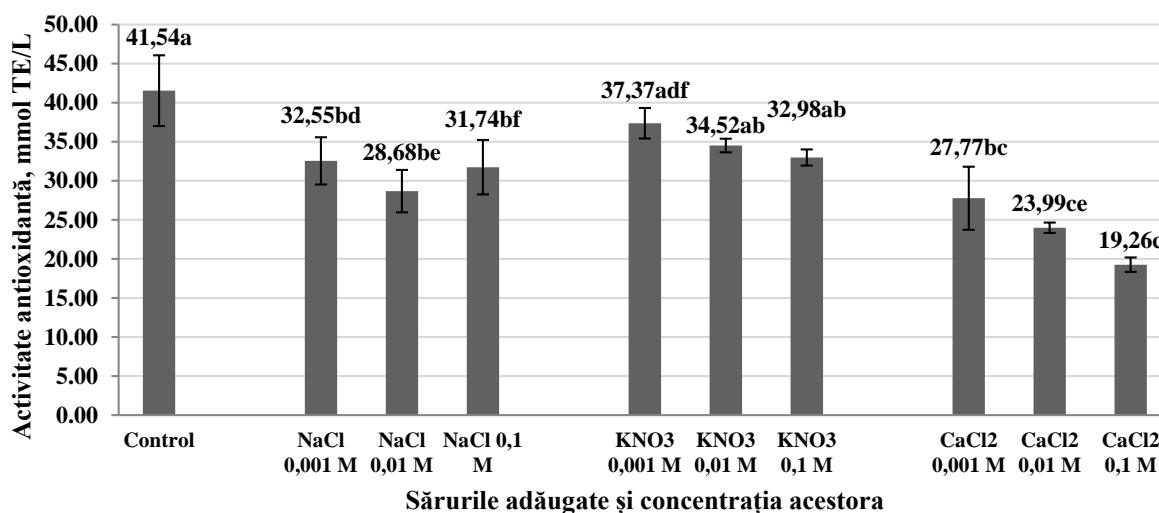
Figura 1.2b sumarizează rezultatele activității antioxidante în extractul de măceș după păstrarea la diferite temperaturi timp de două săptămâni. A fost calculată o diferență statistic semnificativă între valorile determinate pentru extractul păstrat la -2°C și cel menținut la 4°C . Studiul a arătat că păstrarea la 4°C este mai potrivită pentru menținerea activității antioxidante.



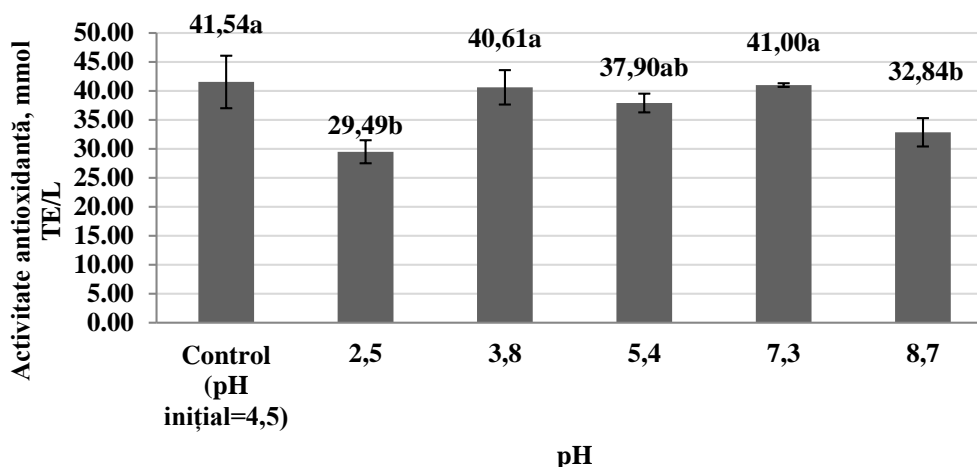
a)



b)



c)



d)

Figura 1.2 Activitatea antioxidantă a extractului de măceș după expunerea la diferite regimuri termice (a), condiții de depozitare (b), forță ionică (c), pH (d) (rezultatele sunt prezentate ca medie \pm abatere standard, diferite litere desemnează rezultate statistic diferite $p < 0,05$) [17,30].

În plus, nici temperatura camerei nu a afectat acest parametru la fel de mult ca temperatura sub 0°C. Această tendință ar putea fi explicată prin stabilitatea diferiților polifenoli la acțiunea temperaturii. Casati et al. [31] au cercetat influența păstrării asupra conținutului de polifenoli și a parametrilor de culoare în sucurile procesate de afine, soc și coacăze negre și au descoperit că atât concentrația de polifenoli, cât și calitatea culorii au scăzut în timp. Desigur, timpul de depozitare mai lung și mediile diferite de solvatare trebuie luate în considerare atunci când se compară rezultatele celor două studii. Mai mult, ar fi interesant să cercetăm stabilitatea diferitelor extracte preparate din fructe de pădure uscate după adăugarea lor în produse precum sucuri de fructe și fructe de pădure.

Figura 1.2c prezintă valorile activității antioxidante a extractului etanolic de măceș la diferite valori ale forței ionice urmare a adăugării diferitelor săruri utilizate ca aditivi în industria alimentară. Adaosul de nitrat de potasiu nu a produs modificări semnificative statistic în valoarea activității antioxidante, în timp ce celelalte două săruri – clorura de calciu și clorura de sodiu, au scăzut acest parametru. Cea mai drastică scădere a fost observată în extractul care conținea CaCl_2 la concentrația de 0,1 M. Clorura de calciu a micșorat, de asemenea, activitățile antioxidante ale extractelor de tescovină de struguri, aronia și varză roșie în studiile anterioare [26,27,32].

Figura 1.2d prezintă valorile activității antioxidante a extractului etanolic de măceș la diferite valori ale pH-ului. Doar cea mai acidă și cea mai alcalină valoare ale pH-ului, și anume pH=2,5 și pH=8,7, au produs un efect semnificativ statistic asupra activității antioxidante prin scăderea acestuia cu aproximativ 10 mmol TE/L și, respectiv, 9 mmol TE/L. Totuși, trebuie subliniat că într-o analiză statistică nesimultană, diferența dintre valoarea de control și cea pentru pH = 8,7 se apropie doar de pragul de semnificație cu $p = 0,06$. Valoarea acestui parametru nu a suferit modificări la valori ale pH-ului ușor acid și neutru. S-a raportat anterior că cel mai scăzut pH testat (2,5) a scăzut semnificativ activitatea antioxidantă a extractului de aronia (*Aronia melanocarpa*) [33]. Această modificare a activității antioxidante a fost observată în cazul extractelor etanolice de tescovină de struguri și aronia și a fost explicată prin capacitatea sporită de a dona electroni în urma deprotonării și stabilizării polifenolilor în soluții alcaline.

Este bine-cunoscut faptul că pentru diferite hidroxiflavone, comportamentul dependent de pH este legat de deprotonarea fragmentului hidroxil, rezultând o creștere a potențialului antioxidant odată cu apariția formelor deprotonate [34]. Având în vedere că mecanismul activității antioxidante de eliminare radicală a formei neutre a hidroxiflavonelor este în general considerat a fi donarea de ioni de hidrogen, aceasta implică nu numai facilitarea eliminării radicalilor, ci și modificări ale

mecanismului acțiunii antioxidante în procesul de deprotonare. Respectiv, se observă o scădere a activității antioxidante atunci când pH-ul trece la valori acide [15,33].

În Tabelul 1.5 sunt date valorile parametrilor CIELab ai extractului de măceș. Acestea arată că temperatura sub 0°C și anume -2°C precum și tratamentul termic prelungit chiar și la temperaturi nu prea ridicate, mai exact 40°C timp de 15 minute și 60°C timp de 15 minute, au crescut luminozitatea extractului.

Tabelul 1.5

Parametrii de culoare CIELab ai extractelor de măceș supuse la diferite regimuri termice [30]

Regim temperatură-dură	L*	a*	b*	C*	ΔE
Extract proaspăt	92,29±0,03 ^a	0,51±0,01 ^b	18,30±0,07 ^b	18,31±0,08 ^a	-
-2°C, 12 ore	95,93±0,10 ^b	-0,17±0,08 ^a	14,60±0,06 ^a	14,60±0,06 ^b	5,23±0,10 ^a
4°C, 12-24 ore	92,29±0,05 ^a	0,51±0,01 ^b	18,30±0,07 ^b	18,31±0,07 ^a	0,00±0,02 ^b
40°C, 15 min.	96,65±0,10 ^b	-0,32±0,09 ^a	14,10±0,07 ^a	14,10±0,07 ^b	6,11±0,11 ^a
60°C, 15 min.	96,08±0,36 ^b	-0,28±0,06 ^a	15,05±0,24 ^a	15,05±0,24 ^b	5,05±0,37 ^a
80°C, 15 min.	90,96±1,82 ^a	0,71±0,32 ^c	18,72±0,86 ^b	18,74±0,87 ^a	1,40±1,98 ^b
100°C, 2 min.	92,27±1,38 ^a	0,49±0,06 ^b	17,69±0,84 ^b	17,69±0,84 ^a	0,62±1,55 ^b

Notă: Rezultatele sunt prezentate ca medie±abateri standard, diferite litere desemnează rezultate diferite statistic $p < 0,05$. L*- luminozitate; a*- parametrul roșu/verde, b* - parametrul galben/ albastru, C*- cromaticitate, ΔE* - diferența totală de culoare.

Aceleași tratamente au dus și la degradarea pigmentilor roșii și la o evoluție a culorii spre tonuri verzui. Temperaturile sub 0°C, precum și expunerea timp de 15 minute la temperaturi de 40°C și 60°C au cauzat o pierdere a nuanței galbene. Toate aceste modificări ale extractelor menționate mai sus au produs o scădere a cromaticității – parametrul care descrie calitatea culorii, intensitatea sau lipsa de strălucire a acesteia. Unii specialiști o asociază cu saturația cu toate că există diferențe între aceste două atribute.

Cromaticitatea indică cât de aproape este culoarea de gri sau de nuanța pură [35]. Culorile care conțin pigmenți gri sunt descrise ca fiind mai puțin cromatice sau șterse, iar valorile numerice ale C* sunt mai mici decât cele ale nuanțelor pure. Prin urmare, rezultatele indică clar că culorile probelor supuse la -2° timp de 12 ore, la 40°C timp de 15 min și 60°C timp de 15 min au devenit mai terne, deși perceptibilitatea acestui fenomen de către consumator rămâne a fi evaluată. În mod interesant, valorile mai mari ale cromaticității corespund valorilor mai mari ale activităților antioxidante.

În Tabelul 1.6 sunt date rezultatele pentru parametrii CIELab ai extractelor de măceș păstrate pe parcursul a două săptămâni.

Tabelul 1.6

Parametrii de culoare CIELab ai extractului de măceș înainte și după păstrarea timp de două săptămâni la diferite temperaturi [30]

Temperatura și durata de păstrare	L*	a*	b*	C*	ΔE
Extract proaspăt	92,29±0,03 ^a	0,51±0,01 ^b	18,30±0,07 ^{bc}	18,31±0,08 ^a	-
-2°C, 2 săpt.	95,78±0,16 ^b	0,06±0,03 ^a	14,42±0,13 ^a	14,42±0,13 ^b	5,24±0,14 ^a
4°C, 2 săpt.	90,53±0,43 ^a	0,88±0,08 ^{cd}	19,08±0,02 ^c	18,31±0,07 ^a	1,96±0,41 ^b
25-30°C, 2 săpt.	94,83±0,05 ^b	1,23±0,01 ^d	19,26±0,01 ^c	19,30±0,01 ^c	2,90±0,06 ^c

Notă: Rezultatele sunt prezentate ca medie±abateri standard, diferite litere desemnează rezultate diferite statistic $p < 0,05$. L*- luminozitate; a*- parametrul roșu/verde, b* - parametrul galben/ albastru, C*- cromaticitate, ΔE* - diferența totală de culoare.

Rezultatele au arătat că temperaturile foarte scăzute, adică -2°C , precum și temperatura camerei, adică $25-30^{\circ}\text{C}$, pot afecta în mod semnificativ extractul prin creșterea luminozității sale și prin deplasarea culorii către tonuri mai roșii.

Păstrarea extractului la 4°C și la temperatura camerei a determinat schimbarea culorii sale spre tonuri mai roșii, pe când temperatura -2°C a provocat micșorarea parametrului roșu/verde (a^*) și deci intensificarea nuanței verzui. Depozitarea la -2°C a determinat, de asemenea, scăderea parametrului b^* , deci a nuanței galbene.

Cunja et al. au analizat parametrii CIELab ai fructelor de măceș la diferite stadii de maturitate și au observat, de asemenea, că nuanțele roșii și galbene au scăzut la îngheț, iar luminozitatea, pe de altă parte, a crescut [36]. Aparent, temperaturile negative au, într-adevăr, un efect negativ asupra pigmentilor măceșului. Din păcate, nu au fost identificate date despre pragul de perceptibilitate al schimbării culorii pentru extractul de măceș. Cu toate acestea, mai mulți autori au raportat un astfel de prag pentru culoarea vinului și anume $\Delta E^*=0,8...1$ raportat de Gonnet [37] și $\Delta E=3$ raportat de Martinez et al. [38].

Unele diferențe de culoare sunt evaluate diferit de ochiul uman în comparație cu evaluarea ΔE , chiar dacă calculul său se bazează pe simularea vederii în culori a ochiului uman [39]. Astfel, în studiile viitoare, ar fi utilă efectuarea analizei senzoriale a extractelor pentru a determina pragul de perceptibilitate și pentru a-l corela cu diferența totală a culorii ΔE^* .

Extractul de măceș este relativ stabil la diferite valori ale pH-ului, Tabelul 1.7. Cel mai semnificativ efect asupra valorii luminozității (L^*) a fost observat la $\text{pH}=5,4$ și $\text{pH}=8,7$.

Tabelul 1.7

Influența pH-ului asupra parametrilor CIELab ai extractului de măceș [14]

pH	L^*	a^*	b^*	C^*	ΔE^*
Control 2,5	$97,3 \pm 0,0^a$	$-0,1 \pm 0,0^a$	$6,0 \pm 0,0^a$	$6,0 \pm 0,0^a$	
pH=2,5	$98,1 \pm 0,1^a$	$-0,3 \pm 0,0^a$	$6,2 \pm 0,1^a$	$6,3 \pm 0,1^a$	$0,85 \pm 0,14^a$
Control 3,8	$96,0 \pm 0,1^a$	$-0,1 \pm 0,0^a$	$6,8 \pm 0,0^a$	$6,8 \pm 0,0^a$	
pH=3,8	$94,0 \pm 3,5^a$	$0,1 \pm 0,3^a$	$7,9 \pm 0,9^a$	$7,9 \pm 0,9^a$	$2,29 \pm 3,53^a$
Control 5,4	$95,9 \pm 0,2^a$	$-0,2 \pm 0,1^a$	$9,1 \pm 0,0^a$	$9,1 \pm 0,0^a$	
pH=5,4	$79,6 \pm 0,1^b$	$0,1 \pm 0,0^a$	$9,2 \pm 0,2^a$	$9,2 \pm 0,2^a$	$16,30 \pm 0,24^b$
Control 7,3	$95,9 \pm 0,2^a$	$-0,2 \pm 0,1^a$	$9,1 \pm 0,0^a$	$9,1 \pm 0,0^a$	
pH=7,3	$95,7 \pm 0,5^a$	$1,1 \pm 0,0^a$	$10,3 \pm 0,1^b$	$10,3 \pm 0,1^a$	$1,78 \pm 0,33^a$
Control 8,7	$96,9 \pm 0,1^a$	$-0,12 \pm 0,1^a$	$7,3 \pm 0,1^a$	$7,3 \pm 0,1^a$	
pH=8,7	$92,7 \pm 1,2^b$	$2,4 \pm 0,2^b$	$14,2 \pm 0,6^b$	$14,4 \pm 0,6^a$	$8,46 \pm 1,21^c$

Notă: Rezultatele sunt prezentate ca medie \pm abatere standard, diferite litere desemnează rezultate diferite statistic $p < 0,05$. L^* - luminozitate; a^* - parametrul roșu/verde, b^* - parametrul galben/ albastru, C^* - cromaticitate, ΔE^* - diferența totală de culoare.

La aceste valori ale pH-ului, culoarea extractelor s-a întunecat, iar luminozitatea s-a schimbat de la aproximativ 96 la aproximativ 80 și, respectiv, 93. Mai mult ca atât, la $\text{pH}=8,7$, nuanța roșie a extractului, exprimată prin parametrul roșu/verde (a^*), a crescut de la $-0,1$ la $2,4$. Aceeași valoare a pH-ului a afectat parametrul albastru/galben (b^*) prin creșterea nuanței galbene. Ca urmare, aceste modificări ale pH-ului ($5,4$ și $8,7$) au afectat foarte mult culoarea extractului, fenomen care se vede în valorile diferenței totale a culorii (ΔE^*).

În Tabelul 1.8 sunt prezentate rezultate parametrilor de culoare CIELab ai extractului de măceș după adăugarea diferitelor concentrații de săruri.

Toate sărurile au produs modificări semnificative ale parametrului roșu/verde (a^*) prin degradarea pigmentilor roșii și deplasarea culorii către tonuri mai verzui. Cea mai semnificativă schimbare a fost produsă de NaCl și CaCl_2 la toate concentrațiile adăugate.

Tabelul 1.8

Parametrii de culoare CIELab ai extractului de măceș după adăugarea diferitelor concentrații de săruri [14]

Săruri și concentrații	L*	a*	b*	C*	ΔE*
Control	92,42±0,03 ^a	0,51±0,01 ^d	18,30±0,07 ^d	18,30±0,07 ^a	-
NaCl 0,001 M	95,63±0,15 ^c	-0,25±0,02 ^b	14,78±0,26 ^{ab}	14,78±0,26 ^b	4,82±0,22 ^a
NaCl 0,01 M	95,95±0,24 ^c	-0,30±0,03 ^{ab}	14,86±0,30 ^b	14,87±0,30 ^b	18,36±0,31 ^b
NaCl 0,1 M	96,23±0,10 ^c	-0,35±0,02 ^a	14,62±0,12 ^{ab}	14,63±0,12 ^b	5,39±0,09 ^{ce}
KNO ₃ 0,001 M	95,97±0,20 ^c	-0,04±0,01 ^c	15,47±0,03 ^c	15,47±0,03 ^b	5,37±0,17 ^{ce}
KNO ₃ 0,01 M	95,04±0,13 ^c	-0,03±0,03 ^c	15,44±0,07 ^c	15,44±0,07 ^b	4,57±0,10 ^a
KNO ₃ 0,1 M	94,42±0,07 ^b	0,06±0,02 ^c	15,91±0,09 ^c	15,91±0,09 ^b	3,15±0,04 ^d
CaCl ₂ 0,001 M	95,97±0,20 ^c	-0,29±0,03 ^{ab}	14,32±0,06 ^a	14,33±0,06 ^b	5,03±0,17 ^{ae}
CaCl ₂ 0,01 M	95,70±0,34 ^c	-0,26±0,01 ^b	14,80±0,19 ^{ab}	14,80±0,19 ^b	4,86 ± 0,33 ^{ae}
CaCl ₂ , 0,1 M	96,02±0,08 ^c	-0,26±0,01 ^b	14,82±0,22 ^{ab}	14,82±0,22 ^b	5,07±0,16 ^{ace}

Notă: Rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard, diferite litere desemnează rezultate diferite statistic $p < 0,05$. L* - luminozitate; a* - parametrul roșu/verde, b* - parametrul galben/ albastru, C* - cromaticitate, ΔE* - diferența totală de culoare.

A fost, de asemenea, diminuată nuanța galbenă, fenomen demonstrat de scăderea parametrului albastru/galben (b*). Luminozitatea extractului a fost mărită în medie cu trei unități, în timp ce valorile cromaticității au scăzut cu trei unități.

1.3. Influența parametrilor tehnologici asupra indicilor de calitate și a parametrilor de textură a cărnii de bovină maturată prin uscare

Carnea a fost și este un produs indispensabil în alimentația umană, atât ca aliment în sine, cât și ca ingredient esențial în multe alte alimente, datorită compoziției sale chimice și valorii biologice valoroase [39-41]. Potrivit Organizației pentru Cooperare și Dezvoltare Economică (OCDE), producția mondială de carne de bovină în 2021 a crescut cu 4,8 milioane tone față de cantitatea din 2012, care s-a mărit cu 6,8%. Principalele producători pe piața cărnii de bovină sunt SUA, Brazilia și China, care asigură mai mult de 40% din producția mondială [42]. Producția de carne de bovină în țările Uniunii Europene în ultimul deceniu a scăzut ușor cu 1,5% oferind aproximativ 10% din producția mondială de carne de bovină [43].

Carnea este în mare parte țesutul muscular al unui animal, cu o compoziție chimică complexă [44-46].

Carnea de bovină are un conținut de proteine cuprins între 26% și 31% [47, 48], fiind principalul constituent al structurii cărnii [47]. Actina și miozina (proteinele miofibrilare reprezintă aproximativ 2%, proteinele sarcoplasmice solubile constituie aproximativ 6%, iar 2% este țesutul conjunctiv - collagen și elastina [49]. Collagenul diferă de alte proteine prin faptul că conține aminoacizii hidroxilizina și hidroxiprolina. Elastina, prezentă și în țesutul conjunctiv, are mai puțină hidroxilizină și hidroxiprolină. Astfel, conținutul proteic al cărnii bogată în țesut conjunctiv este mai mic decât cel al cărnii fără țesut conjunctiv. Prezența țesutului conjunctiv face ca produsul să fie mai dur și cu valoare nutritivă scăzută [44].

Carnea de bovină este apreciată pentru conținutul important de macronutrienți în asigurarea unei alimentații sănătoase și echilibrate. Conținutul de proteine, enzime proteolitice împreună cu viteza de contracție musculară (carne de bovină—contracție lentă) și tipul de metabolism (oxidativ pentru carnea de bovină) determină variația vitezei de maturare a tipului de țesut muscular. În timpul procesului de maturare, enzimele proprii ale cărnii contribuie la îmbunătățirea calității cărnii,

realizând frăgezirea cărnii prin acțiunea lor asupra sistemului miofibrilar și sarcoplasmatic. Calpaina și catepsina degradează în principal proteinele miofibrilare, contribuind la creșterea conținutului de proteine solubile. Unele catepsine (B, L, H) împreună cu enzimele sistemului multifuncțional (proteazom, prozom) slăbesc legăturile din țesutul conjunctiv [50].

Industria cărnii de bovină caută în mod constant noi modalități de a satisface cererea consumatorilor pentru produse de înaltă calitate. Gustul cărnii de bovină este descris ca o combinație a trei factori: frăgezime, aromă și suculență, iar umiditatea cărnii are un rol important în determinarea acestor factori. Combinația acestor factori permite consumatorului să perceapă gustul produsului [44, 51-53].

În acest context, pentru a obține caracteristici înalte de frăgezime, suculență și consistență, carnea de bovină poate fi supusă procesului de maturare. Maturarea cărnii este definită ca un proces care îmbunătățește în mod natural gustul și frăgezimea carcaselor sau părților acesteia la temperaturi de refrigerare [54].

În general, există două tehnici de maturare a cărnii de bovină: umedă și uscată, care au ca rezultat dezvoltarea aromei și a frăgezimii cărnii. Metodele de maturare umedă și prin uscare sunt aplicate pe scară largă în industria cărnii [55, 56]. Carnea de bovină maturată umed, este ambalată în vid și depozitată la temperaturi de 1–3 °C timp de câteva săptămâni. Durata tratamentului variază între 3 și 90 de zile [57].

Maturarea prin uscare este procesul de plasare a secțiunilor de carne de bovină neambalate într-o cameră de maturare cu parametri controlați timp de câteva săptămâni [58, 59]. Efectul cheie al acestui proces este concentrarea aromei care poate fi descrisă doar ca „carne de bovină maturată prin uscare” [55, 60, 61]. În timpul procesului de maturare prin uscare are loc descompunerea chimică a proteinelor și grăsimilor, ceea ce are ca rezultat formarea unei arome intense de nucă și carne, enzimele naturale ale cărnii de bovină descompun proteinele și țesutul conjunctiv din mușchi, ceea ce conduce la creșterea gradului de frăgezime a cărnii [60, 62, 63, 64].

Procesul de maturare prin uscare se desfășoară în camere de maturare cu parametri prestabiliți: temperatura de 1–3 °C și umiditate 70–85%, minim 21–28 de zile, fără a utiliza careva ambalaje de protecție. În acest proces, aroma și frăgezimea unică apar datorită modificărilor enzimatică și biochimice ale cărnii [54].

Scopul cercetării este de a studia influența etapelor procesului de maturare prin uscare asupra indicilor senzoriali, fizico-chimici și parametrilor de textura a cărnii de bovină.

Materiale și metode. Pentru analiză s-a utilizat carnea de bovină Simmental tăiată și feliată din carcasă: T-bones și Ribeye, proaspăt primită de la ferma locală, Ferma Bio Energy, Firlădeni, Hîncești, Republica Moldova, care îndeplinesc cerințele de calitate stabilite în HG 696 din 2010 privind aprobarea Regulamentului tehnic „Carne – materie primă. Producție, import și comercializare” [65]. Carnea de bovină a fost maturată prin uscare timp de 35 de zile în camera de maturare cu parametri controlați: temperatură (1 ± 1 °C), umiditate relativă ($80 \pm 5\%$) și viteza de circulație a aerului (0,5–2 m/s).

Analiza indicilor organoleptici și a profilului senzorial ai probelor de carne au fost analizate conform standardului ISO 6658:2017 [66] și Ruiz-Capillas et al. [67]. Conținutul de umiditate a fost determinat prin metoda gravimetrică conform ISO 1442:1997 [68]. Conținutul de grăsime a fost determinat prin metoda Soxhlet conform (ISO 1443:1973) [69]. Conținutul de proteine a fost determinat prin metoda Kjeldahl conform (ISO 937:1978) [70].

Conținutul de proteine solubile a fost determinat prin metoda descrisă de Joo et al. [71] și Ismail et al. [47]. Proteinele sarcoplasmice au fost extrase din 1 g de carne tocată folosind 20 mL soluție tampon fosfat de potasiu pH 7,2 prin omogenizare la 11000 rpm. Probele omogenizate au fost păstrate 20 de ore la temperatură de 4 °C și apoi centrifugate la 3000 rpm timp de 15 min (temperatura 4 °C). Supernatantul a fost filtrat prin hîrtie de filtru într-un balon cotate de 250 mL. Procesul de extracție a fost repetat de patru ori, iar conținutul balonului a fost adus la cotă cu soluție tampon pH 7,2. Ulterior concentrația de proteine a fost determinate prin metoda Kjeldahl.

Solubilitatea totală a proteinelor a fost determinată în mod similar în soluție de KI 1,1 M și soluție tampon de fosfat de potasiu, 0,1 M (pH 7,2).

Solubilitatea proteinei miofibrilare a fost calculată prin diferența dintre proteinele solubilitate totale și proteinele sarcoplasmice.

Conținutul de collagen total și collagen solubil a fost determinat conform ISO-3496:1994 [72] și Ismail et al. [47].

Capacitatea de reținere a apei a fost determinată conform [73]. Parametrii de textură (fermitatea, elasticitatea, coesivitatea, guminozitatea, masticabilitatea) au fost determinați cu utilizarea echipamentului Stable Micro Systems TA.HD plus C, UK [74]. Analiza mutual a datelor experimentale a fost realizată cu utilizarea MATLAB program (MathWorks, Inc., Natick, MA, USA), ceea ce permite să se stabilească influența dintre diversele mărimi măsurate în timpul încercărilor [75]. Analiza statistică a datelor s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft, Redmond, WA, USA) [76].

Rezultate și discuții. Procesul de maturare este unul dintre cele mai vechi metode folosite pentru a spori frăgezimea și gustul cărnii. Carnea este frăgezită de enzimele care produc proteoliza miofibrilelor și proteinelor țesutului conjunctiv. Efectul proteolitic al calpainei și al catepsinei este un factor determinant pentru fragezirea cărnii [77, 78]. În procesul de maturare, se știe că mecanismul care întetește gustul și aroma este cauzat de creșterea densității compușilor de aromă (acid stearic, linoleic, palmitic, acid oleic, glutamat, carnozina, inozin monofosfat) ale țesuturilor prin pierderea de apă [79, 80], iar mecanismul care face ca carnea să fie fragedă este cauzat de distorsiunea țesutului conjunctiv de către enzimele naturale din țesutul muscular [54, 81].

Indicatorii de calitate a cărnii de bovină (Tabelul 1.9) sunt afectați de factorii pre- și post-abatorizare și de factori genetici [82]. Palatabilitatea cărnii este influențată de aromă, suculență și frăgezime care afectează direct percepțiile vizuale ale consumatorilor, precum și indicatorii organoleptici [82-84].

Tabelul 1.9

Indicii senzoriali ai cărnii de bovină maturate prin uscare

Indicatori	Probe de carne				
	Carne de bovină proaspătă	M14	M21	M28	M35
Valoarea medie	4,15±0,05 ^a	4,43±0,05 ^b	4,80±0,04 ^{c,d}	4,92±0,05 ^{d,e}	5,00±0,00 ^e
Aspect	4,26±0,04 ^a	4,66±0,03 ^b	4,92±0,01 ^c	4,95±0,03 ^c	5,00±0,00 ^c
Culoare	4,30±0,04 ^a	4,57±0,04 ^b	4,88±0,03 ^c	4,92±0,03 ^{c,d}	5,00±0,00 ^d
Consistență	4,05±0,03 ^a	4,36±0,02 ^b	4,82±0,05 ^{c,d}	4,95±0,03 ^d	5,00±0,00 ^d
Aromă	4,00±0,01 ^a	4,13±0,03 ^b	4,57±0,01 ^c	4,84±0,02 ^d	5,00±0,00 ^e

Notă: (^{a-d}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). M14 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 14 zile; M21 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 21 de zile; M28 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 28 de zile; M35 - carne de bovină maturată prin uscare timp de 35 de zile.

Carnea de bovină maturată cu respectarea parametrilor propuși de temperatură, umiditate și viteză de circulație a aerului se caracterizează prin suprafața umedă, țesut muscular elastic, margini regulate, fără tăieturi adânci. Un parametru important de calitate este culoarea cărnii de bovină,

datorită influenței sale asupra deciziei de cumpărare și consum a consumatorului, precum și o caracteristică importantă în aprecierea gradului de maturare a cărnii [85]. Culoarea cărnii a variat în funcție de perioada de maturare, de la roșu deschis la carnea proaspătă (4,30 puncte) la roșu închis în cazul probei M35 (5,00 puncte). Intensitatea mirosului specific al cărnii de bovină a scăzut odată cu creșterea perioadei de maturare, iar după 35 de zile, acesta nu a mai fost perceput; totodată, sa intensificat aroma plăcută a cărnii maturate, iar scorul de apreciere a crescut pentru carnea maturată față de valoarea acordată cărnii proaspete, de la 4,00 la 5,00 puncte. Cele mai apreciate de grupul de degustatori au fost probele de carne de bovină maturată prin uscare timp de 28 și 35 de zile, caracterizate printr-o culoare roșie mai închisă și o aromă echilibrată, cu o consistență elastică, fermă. Procesul de maturare prin uscare implică schimbarea precursorilor de aromă și contribuie la concentrarea aromei cărnii maturate datorită acumulării de aminoacizi alifatici, peptide, inozine și zaharuri obținute din carbohidrați care dau gust dulce. Toate aceste substanțe nou formate, în special sub acțiunea enzimelor dependente de calciu, conferă cărnii maturate o aromă de nuci, unt și un gust ușor de ciuperci. Studiile au arătat că aroma cărnii se schimbă din a 14-a zi de maturare și s-a intensificat pe măsură ce perioada de maturare crește, Figura 1.3. Rezultate similare au fost descrise de autori în lucrările lor [60, 86, 87]. Cho et al. [88] au arătat că calitatea senzorială a cărnii de bovină proaspătă și maturată timp de 20, 40 și 60 de zile a crescut odată cu creșterea timpului de maturare. Maturarea timp de 60 de zile a arătat valori diferite ale frăgezimei cu aspecte de îmbunătățire (se observă modificări esențiale chiar și după primele 20 de zile de maturare), și intensificarea aromei, suculentei și acceptabilitate generală, în special la 40 și 60 de zile de maturare. Valori crescute pentru textură, gust și aromă au fost, de asemenea, obținute de Lee et al. [89] pentru carnea de bovină maturată timp de 21 de zile la temperatura de 2 °C.

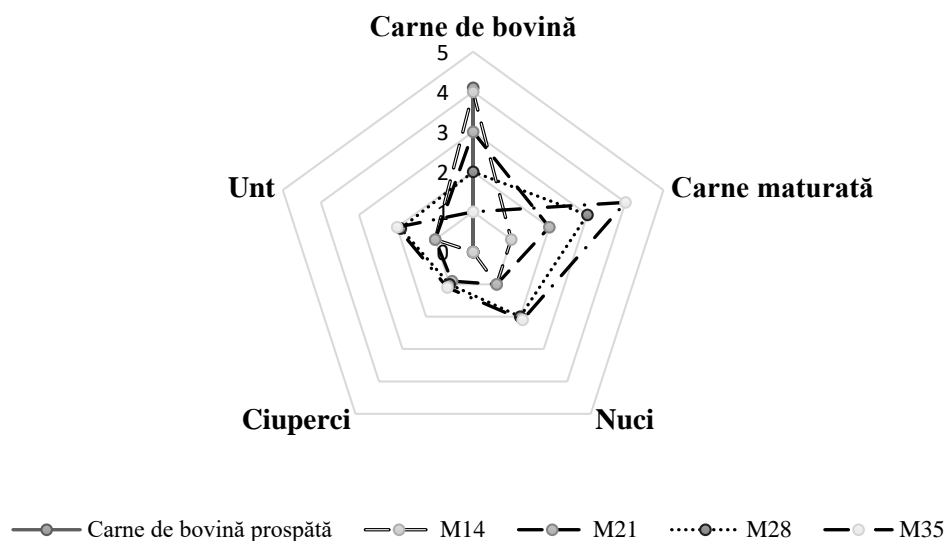


Figura 1.3 Evoluția profilului de aromă al cărnii de bovină maturată prin uscare.

Autorii susțin că îmbunătățirea calității senzoriale se datorează formării metaboliților asociați cu gustul, aromă și consistență (enumerată mai sus), care se formează în proces de maturare prin uscare și compuși care practic nu se formează sau se formează în cantități mici atunci când se folosesc alte metode de maturare a cărnii. Laster et al. [90] au clasificat carnea obținută prin maturare uscată ca produs premium. Kim et al. [91] au susținut că majoritatea metaboliților caracteristici pentru îmbunătățirea calității senzoriale a cărnii se formează în procesul de maturare prin uscare.

În perioada de maturare prin uscare a cărnii de bovină, conținutul de umiditate (Figura 1.4) a scăzut cu 6,30% după 21 de zile de maturare și cu 10,5% după 35 de zile. Scăderea umidității în timpul maturării prin uscare a cărnii este un proces normal, care poate ajunge până la 10% în primele 21 de zile de învechire, ceea ce permite o concentrare a componentelor de bază ale cărnii și

influențează mult formarea aromei specifice cărnii de bovină. Rezultate similare au fost obținute de Kahraman et al. și Cho et al. [54, 88]. Cho et al. [88] a arătat că acest moment depinde de capacitatea de contracție musculară, care este minimă la temperaturi scăzute, și de intensitatea deshidratării straturilor de la suprafață la începutul perioadei de maturare. În cazul formării unei cruste mai groase pe suprafața cărnii, pierderile de apă au fost mai mici, așa cum Smith et al. [92] au arătat în lucrarea lor.

Valoarea acidității este un indicator important în dirijarea evoluției transformărilor fizico-chimice ale cărnii în perioada de maturare. Cu toate acestea, aciditatea cărnii este exprimată de obicei prin valoarea pH-ului [93].

Valoarea pH-ului cărnii a crescut ușor, cu aproximativ 3% de la 5,50 la 5,66 pe parcursul a 35 de zile de maturare (Figura 1.5), valori care favorizează activarea calpainei prin eliberarea ionilor de Ca^{2+} din reticulul sarcoplasmatic și mitocondrii când nivelul de ATP (adenozin trifosfat) este practic zero. Aceste valori se încadrează, de asemenea, în intervalul de pH al catepsinelor, care degradează miozina și actina în țesutul muscular [50]. Mai mult, alte cercetări, cum ar fi Lee et al. [94] au arătat o creștere a valorii pH-ului (5,51–6,16, 5,72–5,94 pentru carnea obținută de la diferiți producători) în timpul maturării prin uscare timp de 63 de zile, iar Obuz et al. [95] au demonstrat că valoarea pH-ului cărnii maturate prin uscare a crescut în comparație cu carnea maturată umed pentru o perioadă similară de 23 de zile (5,47 vs. 5,45), posibil datorită formării compușilor azotați în procesul de proteoliză în timpul procesului de maturare.

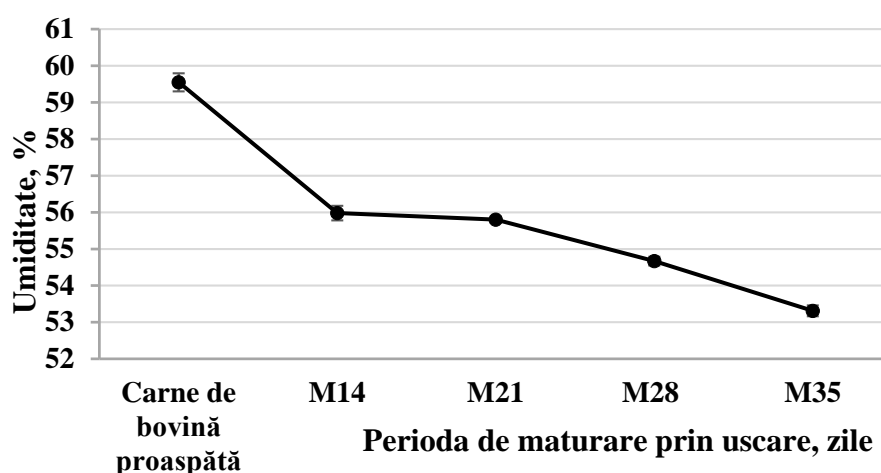


Figura 1.4 Evoluția conținutului de umiditate în carnea de bovină în perioada de maturare prin uscare.

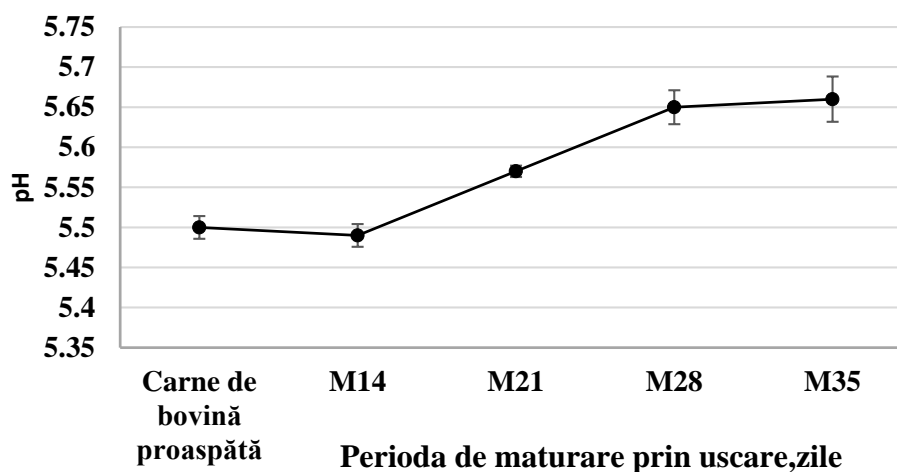


Figura 1.5 Valoarea pH-ului cărnii de bovină în perioada de maturare prin uscare.

Capacitatea de reținere a apei (WHC) este forța cu care proteinele din carne rețin o parte din propria apă și o parte din cea care este adăugată sub acțiunea unei forțe externe (presare, tăiere etc.) [96]. Pentru prelucrarea cărnii, se știe că WHC-ul cărnii proaspete influențează calitatea tehnologică a acesteia și eficiența prelucrării [97]. Dacă proteinele miofibrilare leagă suficientă apă, ele devin solubile în apă, iar solubilizarea proteinelor miofibrilare este esențială pentru formarea unei emulsii sau matrice pentru încapsularea grăsimii [98].

În țesutul muscular, WHC-ul proteinelor din carne este în general favorizat la un pH mai mare. Ca atare, această afirmație explică rezultatele obținute (Figura 1.6), care au indicat o creștere a WHC de 37,3% (14 și 21 de zile sunt cu creștere mai mare) odată cu creșterea perioadei de maturare și a valorii pH-ului.

Aceeași dependență a fost obținută de Lee et al. [94], unde WHC s-a modificat în funcție de valoarea pH-ului, având o tendință de creștere, și unde valoarea WHC a cărnii de bovină a fost mult influențată de parametrii procesului de maturare prin uscare (temperatură, umiditatea relativă și viteza de circulație a aerului).

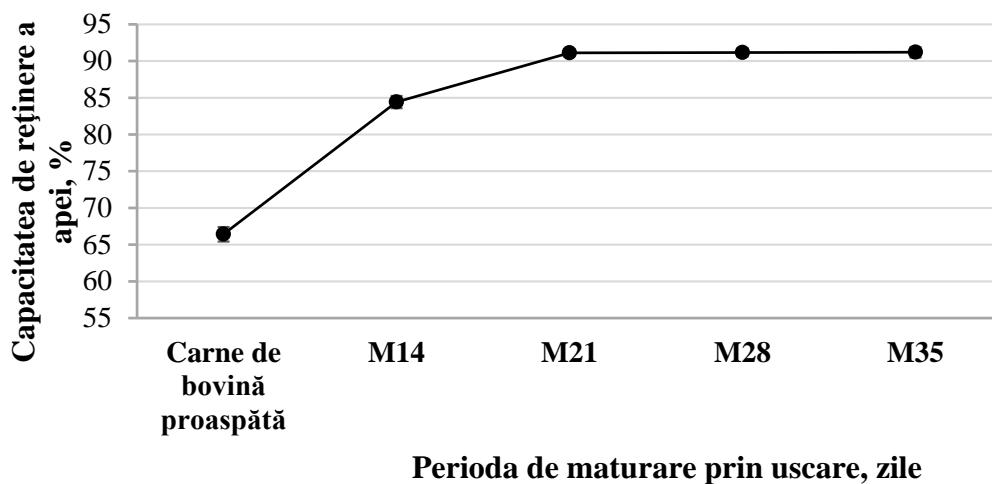


Figura 1.6. Valoarea capacității de reținere a apei a cărnii de bovină în perioada de maturare prin uscare

În timpul procesului de maturare prin uscare, compoziția chimică - grăsimi, proteine și collagen - a cărnii de bovină nu a suferit modificări esențiale, Tabelul 1.10. Modificările conținutului lor cantitativ au depins de scăderea conținutului de umiditate din produs, ipoteză susținută de alți autori [88]. Kim et al. [91] și Iida et al. [99] susțin că concentrația conținutului de proteine și grăsimi crește nesemnificativ din cauza scăderii conținutului de umiditate și că degradarea acestora în timpul maturării prin uscare contribuie la formarea gustului și aromei cărnii de bovină maturate.

Rezultatele obținute pentru conținutul de grăsime din carne au arătat o creștere de 48,4% pentru carnea maturată timp de 35 de zile. Condițiile de maturare și formarea crustei pe suprafața cărnii în timpul maturării protejează lipidele cărnii de procesele de oxidare, iar respectarea condițiilor sanitar-igiene din încăperile de maturare previn procesele nedorite de lipoliză. Grăsimea este cea mai variabilă componentă a cărnii. Este importantă pentru formarea substanțelor de aromă, texturii și suculenței. De asemenea, afectează perioada de valabilitate a produsului [55, 63, 91, 99].

Lee et al. [94], pentru probele de carne de bovină obținute de la diferiți producători, au arătat valori în creștere pentru conținutul de grăsime: pentru proba A - o creștere de 27,5% în 21 de zile de maturare prin uscare; iar pentru proba C, o creștere de 45,2% în 28 de zile. Cho et al. [88], pentru probele de carne de bovină maturată prin uscare timp de 60 de zile la o temperatură de 2 °C și o umiditate relativă a aerului de 85%, fără monitorizarea vitezei de circulație a aerului, au arătat o creștere a conținutului de grăsime de aproape 20%, ceea ce a fost posibil datorită scăderii nesemnificative a conținutului de umiditate (aproximativ 4%).

Conținutul total de colagen în procesul de maturare prin uscare, a crescut aproximativ cu 26,8%, iar conținutul de colagen solubil a crescut de aproape 3 ori. Această creștere s-a datorat acțiunii glicozidazelor lizozomale care facilitează acțiunea catepsinelor în degradarea substanței fundamentale a țesutului conjunctiv și a collagenazei. Dintre proteinazele metalice, collagenaza interstițială determină slăbirea fibrelor și fibrilelor de colagen intramuscular (din perimisium și endomisium), crescând cantitatea de colagen solubil [100].

Cho et al. [88], au arătat o scădere nesemnificativă a conținutului total de colagen pentru probele de carne de bovină care au fost maturate prin uscare timp de 60 de zile la o temperatură de 2 °C și o umiditate relativă a aerului de 85%, datorită scăderii nesemnificative a conținutului de umiditate. Colle et al. [101], au arătat că nu au existat diferențe majore între cantitatea de colagen total și colagen solubil în timpul maturării prin uscare a cărnii de bovină, posibil pentru că studiul a fost efectuat pe carne de bovină maturată pentru un timp mai scurt (14 zile).

Tabelul 1.10

Indicii fizico-chimici ai cărnii de bovină maturate prin uscare

Indicatori	Probe de carne				
	Carne de bovină proaspătă	M14	M21	M28	M35
Grăsimi, %	6,40± 0,20 ^a	8,56± 0,07 ^b	9,02± 0,18 ^{b,c}	9,34± 0,21 ^c	9,50± 0,12 ^c
Colagen total, %	0,410± 0,010 ^a	0,470± 0,006 ^b	0,480± 0,005 ^b	0,520± 0,004 ^c	0,520± 0,006 ^c
Colagen solubil, %	0,050± 0,004 ^a	0,110± 0,006 ^b	0,120± 0,005 ^{b,c}	0,120± 0,003 ^{b,c}	0,130± 0,002 ^c
Proteine, %	24,64± 0,07 ^d	23,78± 0,36 ^{c,d}	23,59± 0,45 ^{b,c,d}	22,99± 0,34 ^{a,b,c}	22,79± 0,36 ^a
Proteine solubile, %	2,61± 0,02 ^a	2,98± 0,05 ^b	2,99± 0,01 ^b	3,00± 0,01 ^b	3,01± 0,004 ^b
Proteine sarcoplasmice, %	1,22± 0,02 ^a	1,59± 0,06 ^b	1,68± 0,05 ^{b,c}	1,79± 0,03 ^c	1,99± 0,02 ^d
Proteine miofibrilare, %	1,39± 0,03 ^d	1,38± 0,04 ^{c,d}	1,32± 0,03 ^c	1,10± 0,03 ^{a,b}	1,02± 0,02 ^a

Nota: (^{a-d}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). M14 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 14 zile; M21 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 21 de zile; M28 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 28 de zile; M35 - carne de bovină maturată prin uscare timp de 35 de zile.

Mai mult, conținutul de proteine solubile și colagen solubil din carnea maturată ar putea fi influențat de factori de variație ai procesul de maturare: factori legați de specie și animal (în cadrul aceleiași specii: vârstă, sex, rasă, stare de îngrășare); factori legați de tipul de mușchi și anume, fibrele musculare în tip II (contractie rapidă/metabolism glicolitic) și tip I (contractie lentă/metabolism oxidativ) [50, 102].

Proteina este componenta de baza a cărnii și a produselor din carne, din punct de vedere al valorii nutritive. Funcțiile proteinelor din carne sunt nutriția, textura, culoarea și WHC. În perioada de maturare prin uscare, cantitatea totală de proteine s-a modificat neesențial, scăzând cu

aproximativ 7,50%, datorită creșterii conținutului total de substanță uscată din carne, ceea ce este similar cu rezultatele obținute de alți autori [88, 91, 102]. Kim et al. [102], au obținut o ușoară creștere a conținutului de proteine din carnea de bovină maturată prin uscare (temperatura de 1°C, viteza de circulație a aerului de 0,5 m/s, 85% umiditate relativă a aerului, 30 de zile de maturare prin uscare), cu aproximativ 1%. Cho et al. [88] au arătat o creștere a conținutului de proteine de 5-6% pe parcursul a 60 de zile de maturare prin uscare, iar Lee et al. [94], a demonstrat o creștere a conținutului de proteine de 4,0-7,5% atunci când carnea de bovină a fost maturată prin uscare timp de 42 de zile.

Conținutul total de proteine solubile crește în timpul maturării prin uscare datorită activității proteazelor endogene prezente în carne [97]. Condițiile procesului de maturare (valoarea pH-ului, eliberarea ionilor de Ca^{2+} din reticulul sarcoplasmatic) favorizează activitatea enzimelor proprii cărnii, în special calpaina și catepsinele, care determină degradarea proteinelor în peptide [50]. În acest fel, proporția de calpaina liberă activată crește de la 15 la 97% din conținutul total de calpaine. Calpainele libere fac carnea fragedă prin acțiunea lor asupra sistemului miofibrilar și sarcoplasmatic. Pe măsură ce pH-ul scade, activitatea proteolitică a calpainei scade cu un minim la pH ~ 5,5 [53]. Catepsinele (proteazele lizozomale) sunt localizate în lizozomi și au activitate maximă la pH = 4–6 [50].

Prin urmare, valorile pH-ului cărnii în perioada de maturare (pH 5,5–5,66) favorizează activitatea calpainei și catepsinelor contribuind la solubilizarea proteinelor sarcoplasmatică și miofibrilare. Conținutul de proteine solubile variază în limitele de 2,61% (carne de bovină proaspătă), 2,98% (M14), 2,99% (M21), 3,0% (M28) și 3,01% (M35). În timpul procesului de maturare prin uscare, s-a înregistrat o creștere de 15,30% pentru proteinele solubile totale, o creștere de 63,1% pentru proteinele sarcoplasmatică (cea mai mare creștere fiind observată în perioada de maturare de 28 și 35 de zile) și o scădere constantă a proteinelor miofibrilare de 26,6%. Toldra [103], a raportat că intensitatea lanțului de miozină (16 până la 27,5 kDa greutate moleculară) a probelor de proteine de carne de bovină maturată prin uscare a fost mai mare decât în proba de control și în carnea maturată umed. Claeys et al. [104], au raportat că modelele de separare a proteinelor prin SDS-PAGE (electroforeză pe gel de dodecil sulfat de sodiu-poliacrilamidă) au afișat un interval de proteine de 3 până la 17 kDa în carnea de bovină maturată.

Proteinele sarcoplasmatică denaturate (solubilizate) produc structuri poroase între miofilamentele denaturate, ceea ce are ca rezultat o matrice asemănătoare gelului care contribuie la o mai bună retenție a apei în structura cărnii. Cercetările efectuate de [47] privind capacitatea de reținere a apei în carne, chiar și după tratament termic, au arătat că s-a creat o corelație liniară puternică între conținutul de apă și proteinele miofibrilare și sarcoplasmatică solubile. Rezultatele au sugerat că aceste proteine pot influența pierderea de apă. Alți cercetători au raportat că procesul de deshidratare și degradare chimică a proteinelor și grăsimilor în timpul procesului de maturare prin uscare conferă cărnii o aromă intensă de nucă și carne de bovină, îmbunătățindu-i gustul și aroma [88], similar rezultatelor observate în lucrarea dată.

Parametrii de textură sunt un atribut complex, caracterizat printr-un număr mare de indicatori care depind de diverși factori, cum ar fi compoziția chimică, structura, diferite componente musculare, în special țesuturi miofibrilare și conjunctive, proprietăți fizice, metode de prelucrare, formă și altele [83, 105, 106]. Pentru a evalua caracteristicile specifice ale texturii, se efectuează diferite măsurători pe carne proaspătă sau maturată, în special pentru a determina frăgezimea, coezivitatea, fermitatea și elasticitatea.

În mai multe studii au fost raportate modificări în frăgezimea cărnii de bovină crudă [107, 108], iar după 24 de ore post-mortem, s-a observat o creștere a frăgezimii ca urmare a degradării enzimatică a țesutului muscular. Această degradare este cauzată de enzimele proteolitice și pH, cantitatea și gradul de reticulare a țesutului conjunctiv și specia animalului.

În Tabelul 1.11 este prezentată dinamica modificării parametrilor de textură a cărnii de bovină în timpul procesului de maturare prin uscare.

Fermitatea cărnii este influențată în principal de conținutul de proteine și apă. Colagenul este identificat ca un factor determinant al diferențelor în valorile parametrilor de textură a cărnii.

Moleculele de colagen sunt legate între ele prin legături intermoleculare care contribuie la formarea structurii mușchiului [109]. În timpul maturării, solubilizarea colagenului a redus fermitatea cărnii. Weston et al. și Ripoll et al. [109, 110], au sugerat că carnea crudă este mai dură din cauza lichidului vâscos dintre fibre și mănunchiuri de fibre, iar, la carnea maturată, fermitatea este scăzută din cauza modificărilor proteinelor sarcoplasmice. În studiul de față, fermitatea a scăzut în primele 14 zile de maturare cu 68,57%, 21 zile - 79,10%, 28 zile - 80,50% și la sfârșitul perioadei de maturare prin uscare cu 85,90%. Aceste modificări ale structurii cărnii au condus la creșterea elasticității cărnii în timpul maturării [110], o creștere mai mică s-a observat în primele 21 de zile de maturare de circa 6,7%, o valoare dublă fiind observat la sfârșitul procesului de maturare prin uscare - 13,75%.

Masticabilitatea este legată de fermitate, elasticitate și coezivitate, iar valorile masticabilității au scăzut la carnea supusă procesului de maturare prin uscare timp de 21 de zile cu 82,78%, 28 de zile - 83,70% și 35 de zile - 88,57%. Guminozitatea este legată de fermitate și coezivitate, iar valorile guminozității au scăzut la carnea de bovină maturată cu 83,86% în primele 21 de zile, aproximativ 85% în 28 de zile și 89,95% în 35 de zile.

Tabelul 1.11

Dinamica modificării parametrilor de textura a cărnii de bovină în timpul procesului de maturare prin uscare (rezultatele sunt prezentate ca medii ± abatere standard)

Parametrii de textură	Probe de carne				
	Carne de bovină proaspătă	M14	M21	M28	M35
Fermitate, g	1592,55± 48,11 ^c	500,53± 13,75 ^b	331,58± 34,87 ^b	310,77± 40,12 ^b	224,12± 32,98 ^a
Coezivitate, %	0,520± 0,006 ^d	0,426± 0,008 ^c	0,403± 0,008 ^b	0,400± 0,007 ^b	0,371± 0,009 ^a
Elasticitate, %	0,705± 0,004 ^a	0,745± 0,007 ^b	0,752± 0,006 ^b	0,766± 0,002 ^c	0,802± 0,001 ^d
Guminozitate, g	828,13± 28,56 ^c	231,22± 21,98 ^b	133,63± 10,24 ^a	124,31± 4,12 ^a	83,15± 1,89 ^a
Masticabilitate, g	583,83± 12,04 ^c	158,85± 10,47 ^b	100,48± 13,54 ^a	95,21± 11,57 ^a	66,68± 4,23 ^a

Nota: (^{a-d}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). M14 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 14 zile; M21 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 21 de zile; M28 — carne de bovină maturată prin uscare timp de 28 de zile; M35 - carne de bovină maturată prin uscare timp de 35 de zile.

În timpul maturării, coezivitatea cărnii a scăzut cu 28,65% în timpul perioadei de maturare prin uscare și, prin urmare, rezistența legăturii interne a cărnii s-au slăbit din cauza solubilizării proteinelor, ceea ce ar putea fi motivul structurii sale fragile. Un model similar a fost observat de [111-113]. Rezultate similare au fost obținute de Lee et al. [94], unde în timpul maturării prin uscare timp de 63 de zile, fermitatea a scăzut de la 19,4 la 34,70%, elasticitatea a crescut neesențial, guminozitatea a scăzut cu maximum 49,5%, masticabilitatea a scăzut cu 80% și coezivitatea a scăzut cu 27%. Mai mult, rezultate similare au fost prezentate de Maqsood et al. [97], în lucrarea lor.

Textura cărnii de bovină maturată poate fi măsurată și exprimată prin parametrii Warner-Bratzler Shear Force (WBSF). Mai mulți autori au arătat că WBSF a cărnii de bovină maturată prin uscare a scăzut semnificativ odată cu creșterea perioadei de maturare, proces care se datorează și degradării/solubilizării proteinelor din carne sub influența diverșilor factori/acțiuni a enzimelor proprii cărnii [95, 102]. Astfel, folosind această metodă, Obuz et al. [95] a obținut o scădere a WBSF de 12–14%, iar Kim et al. [102] a obținut o scădere de 23%.

Variațiile parametrilor organoleptici și fizico-chimici apar simultan în timpul maturării prin uscare și al depozitării. Pentru a evalua măsura influenței timpului de păstrare asupra caracteristicilor texturii, cu impact semnificativ asupra percepției consumatorului, a fost aplicată

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

metoda analizei mutuale a informațiilor. Analiza informațiilor mutuale a fost aplicată în studiul influenței diferitelor concentrații de pulbere de măceș și făină de cătină asupra parametrilor fizico-chimici și organoleptici ai turtei dulce și a pâinii de grâu [114, 115]. Tabelul 1.12 prezintă analiza informațiilor mutual cu privire la influența indicatorilor fizico-chimici asupra parametrilor profilului texturii (fermitate, coezivitate, elasticitate, guminozitate și masticabilitate) la carnea de bovină maturată prin uscare timp de 35 de zile.

Se observă că fermitatea este influențată în mare măsură de conținutul de proteine solubile (informații mutuale 0,999 biți), conținutul de grăsime (0,943 biți), conținutul de colagen solubil (0,921 biți) și WHC (0,907 biți). Conținutul total de proteine și aciditatea activă influențează în mod egal fermitatea cărnii (0,822 biți). Fermitatea este, de asemenea, influențată în mod egal de conținutul de proteine sarcoplasmice și de conținutul total de colagen (0,822 biți). Conținutul de proteine miofibrilare are cea mai mică influență asupra fermității cărnii maturate prin uscare (0,625 biți).

Tabelul 1.12

Analiza informațiilor mutuale privind influența indicatorilor fizico-chimici asupra profilului parametrilor de textură

Indicatori fizico-chimici	Parametrii de textură				
	Fermitate	Coezivitate	Elasticitate	Guminozitate	Masticabilitate
Conținut de umiditate	0,864	0,853	0,982	0,950	0,938
Conținutul total de proteine	0,822	0,892	0,999	0,914	0,899
Conținut de proteine solubile	0,999	0,678	0,757	0,903	0,973
Conținut de proteine sarcoplasmice	0,822	0,892	0,999	0,914	0,899
Conținut de proteine miofibrilare	0,625	0,999	0,840	0,737	0,718
Conținut de grăsime	0,943	0,804	0,917	0,999	0,999
Conținut total de colagen	0,822	0,892	0,999	0,914	0,899
Conținut de colagen solubil	0,921	0,812	0,937	0,992	0,992
Capacitate de reținere a apei	0,907	0,691	0,825	0,919	0,939
Aciditate titrabilă	0,822	0,892	0,998	0,914	0,899

În cazul coezivității, conținutul de proteine miofibrilare influențează acest parametru în cea mai mare măsură (0,999 biți). Conținutul total de proteine, conținutul de proteine sarcoplasmice și conținutul total de colagen influențează în mod egal coezivitatea cărnii maturate (0,892 biți). WHC influențează coezivitatea într-o măsură mai mică, valoarea analizei mutuale fiind de (0,691 biți).

În mod similar, rezultatele analizei informațiilor mutuale pentru elasticitate, unde factorii de influență sunt și indicatorii fizico-chimici de calitate a cărnii care se modifică pe parcursul a 35 de zile. Elasticitatea se dovedește a fi influențată cel mai puternic și în mod egal de conținutul total de proteine, conținutul de proteine sarcoplasmice și conținutul de proteină miofibrilară (0,999 biți). Acest parametru de textură este, de asemenea, puternic influențat de aciditatea activă (0,998 biți), conținutul de umiditate (0,982 biți), conținutul de colagen solubil (0,937 biți) și conținutul de grăsime (0,917 biți). Conținutul de proteine solubile are cea mai mică influență asupra elasticității cărnii maturate prin uscare (0,757).

În cazul guminozității, conținutul de grăsime și conținutul de colagen solubil au o influență dominantă (respectiv, 0,999 biți și 0,992 biți), urmat de conținutul de umiditate (0,950 biți). Conținutul total de proteine, conținutul de proteine sarcoplasmice, aciditatea activă și conținutul total de colagen influențează în mod egal guminozitatea cărnii maturate (0,914 biți). Ca și în cazul

fermității, conținutul de proteine miofibrilare are cea mai mică influență asupra guminozității cărnii maturate prin uscare (0,737 biți).

Masticabilitatea este influențată în mare măsură de conținutul de grăsime (0,999 biți), conținutul de collagen solubil (0,992 biți) și conținutul de proteine solubile (0,973 biți), urmat de WHC (0,939 biți) și conținutul de umiditate (0,938 biți). Acest parametru este influențat în mod egal de conținutul total de proteine, conținutul de proteine sarcoplasmice, aciditatea activă și conținutul total de collagen (0,899 biți). Ca și în cazul fermității și guminozității, conținutul de proteine miofibrilare are cea mai mică influență asupra masticabilității cărnii maturate prin uscare (0,718 biți).

Concluzii. Activitatea antioxidantă a extractelor de măceș și scoruș a fost stabilă după ce extractul etanolic a fost supus la diferite tratamente termice, în timp ce temperatura optimă de depozitare testată a fost de 4 °C atât pentru activitatea antioxidantă, cât și pentru culoare. Cu toate acestea, tratamentul la 100 °C timp de două minute a produs modificări semnificative ale parametrilor de culoare în extractul de scoruș, care se manifestă ca o pierdere a calității culorii exprimată ca modificare a cromaticității. Păstrarea la temperaturi sub 0°C, precum și la temperatura camerei, adică 25-30 °C, pot afecta în mod semnificativ culoarea extractului de măceș prin creșterea luminozității sale și prin schimbarea culorii spre tonuri mai roșietice.

Clorura de sodiu, nitratul de potasiu și clorura de calciu au avut un efect minor, dar totuși semnificativ asupra activității antioxidante a extractului de scoruș, în funcție de concentrația adăugată. Efectul lor asupra culorii extractului de scoruș a fost mare indiferent de concentrație, iar aceste efecte ar trebui luate în considerare atunci când sărurile respective sunt folosite în alimente.

Prezența CaCl₂ și NaCl a scăzut valoarea activității antioxidante, în timp ce KNO₃ nu a produs nicio modificare în cazul extractului de măceș. Mai mult, toate sărurile au produs modificări semnificative ale parametrului roșu/verde (a*) și au modificat culoarea spre tonuri mai verzui. De asemenea, aceste săruri au modificat culoarea spre nuanțe mai galbene.

Activitatea antioxidantă a extractului de scoruș a fost stabilă în diferite medii de pH, cu toate acestea s-a observat o tendință de scădere pentru valorile acide, în timp ce în mediul alcalin – acest parametru a crescut ușor. Valorile pH-ului mai mari de 7 au produs și modificări importante ale culorii prin deplasarea acesteia către tonuri mai roșii. În schimb, scăderea pH-ului la 2,5 a micșorat activitatea antioxidantă cu aproximativ 10 mmol TE/L în extractul de măceș, în timp ce valoarea luminozității (L*) a fost scăzută de la aproximativ 96 la aproximativ 80 la pH = 5,4. În plus, la pH = 3,8, tonul roșu al extractului a fost îmbunătățit. Cea mai alcalină valoare testată (8,7), de asemenea, a micșorat semnificativ activitatea antioxidantă, astfel acest extract nu este stabil la valori extreme de pH.

În timpul maturării prin uscare a cărnii de bovină, s-a observat o scădere a umidității în primele 21 de zile, ceea ce a permis concentrarea conținutului de grăsimi, proteine totale și collagen total. Procesul de maturare prin uscare a influențat valoarea pH-ului cărnii, care, în a doua parte a procesului (14–35 zile), a crescut de la 5,49 la 5,66. Aceste valori au favorizat considerabil capacitatea de reținere a apei (cu 37,33%) și au indus activarea enzimelor proprii cărnii (calpaină, catepsină, collagenază), cu impact pozitiv asupra procesului de solubilizare a proteinelor din carne și a collagenului în timpul maturării prin uscare a cărnii, ceea ce a contribuit la îmbunătățirea profilului parametrilor de textură a cărnii de bovină.

Pentru a evidenția influența indicatorilor fizico-chimici asupra profilului parametrilor de textură (fermitate, coezivitate, elasticitate, guminozitate și masticabilitate) asupra cărnii de bovină maturată prin uscare timp de 35 de zile, a fost aplicată analiza informațiilor mutuale.

S-a identificat că fermitatea cărnii este influențată în mare măsură de conținutul de proteine solubile, grăsimi, collagen solubil și capacitatea de reținere a apei. Conținutul total de proteine, conținutul de proteine sarcoplasmice, conținutul de collagen și aciditatea activă au o influență moderată, în timp ce conținutul de proteine miofibrilare are o influență mai mică asupra fermității cărnii de bovină maturată prin uscare timp de 35 de zile.

Conținutul de proteine miofibrilare este factorul predominant în aprecierea coezivității cărnii de bovină maturată, în timp ce influența altor factori poate fi considerată moderată. Elasticitatea

este influențată în egală măsură de conținutul total de proteine, conținutul de proteine sarcoplasmice și miofibrilare, precum și de aciditatea activă, umiditatea, conținutul de colagen solubil și conținutul de grăsimi. Masticabilitatea și guminozitatea sunt influențate în principal de conținutul de grăsimi, proteine solubile și colagen solubil, urmate de capacitatea de reținere a apei și umiditate. Conținutul de proteine miofibrilare are o influență minoră.

Rezultatele obținute permit optimizarea procesului tehnologic de maturare prin uscare a carnii de bovină în vederea obținerii unui produs cu profil senzorial preferat de consumator.

Bibliografie

1. Industry Report: Natural Food Colors On The Rise. Disponibil online: <https://foodinstitute.com/focus/industry-report-natural-food-colors-on-the-rise/> (accesat la 01.10.2023)/
2. Jellies & Gummies Market Size, Share & Trends Analysis Report By Flavor (Cherry, Berries), By Distribution Channel (Store Based, Non-store Based), By Region, And Segment Forecasts, 2019 - 2025. Disponibil online: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/jellies-gummies-market/segmentation> (accesat la 01.10.2023).
3. Czyzowska, A.; Klewicka, E.; Pogorzelski, E.; Nowak, A. (2015). Polyphenols, vitamin C and antioxidant activity in wines from *Rosa canina* L. and *Rosa rugosa* Thunb. *Journal of Food Composition and Analysis* 2015, 39, 62-68.
4. Lattanzio, F.; Greco, E.; Carretta, D.; Cervellati, R.; Govoni, P.; Speroni, E. In vivo anti-inflammatory effect of *Rosa canina* L. extract. *Journal of Ethnopharmacology* 2011, 137, 880-885.
5. Ozturk Yilmaz, S.; Erclisi, S. Antibacterial and antioxidant activity of fruits of some rose species from Turkey. *Rom. Biotechnol. Lett.* 2011, 16, 6407-6411.
6. Rushforth, K. Collins wildlife trust guide trees: a photographic guide to the trees of Britain and Europe. HarperCollins, London, UK, 1999, 256.
7. Mlcek, J.; Rop, O.; Jurikova, T.; Sochor, M. F.; Balla, S.; Baron, M. Bioactive compounds in sweet rowanberry fruits of interspecific Rowan crosses. *Central European Journal of Biology* 2014, 9 (11), 1078-1086.
8. Bogatyrev, N. R.; Bogatyreva, O. A. Permaculture and TRIZ – Methodologies for Cross-Pollination between Biology and Engineering. *Procedia Engineering* 2015, 131, 644-650.
9. May Kruger, E. Options for Sustainability in Building and Energy: A South African Permaculture Case Study. *Energy Procedia* 2015, 83, 544-554.
10. Aladedunye, F.; Matthaus, B. Phenolic extracts from *Sorbus aucuparia* (L.) and *Malus baccata* (L.) berries: Antioxidant activity and performance in rapeseed oil during frying and storage. *Food Chemistry* 2014, 159, pp. 273-281.
11. Klimczak, I.; Malecka, M.; Szlachta, M.; Gliszczynska-Swiglo, A. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *Journal of Food Composition and Analysis* 2007, 20 (3-4), 313-322.
12. Vizireanu, C. Procedee de conservare folosite în industria alimentară. Disponibil online: <http://www.agir.ro/buletine/32.pdf> (accesat la 3.04.2023).
13. Re, R.; Pellegrini, N.; Proteggente, A.; Pannala, A.; Yang, M.; Rice-Evans, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine* 1999, 26, 1231-1237.
14. Cristea, E. Regimuri tehnologice pentru asigurarea potențialului antioxidant al unor produse horticoale la păstrare și prelucrare. Teza de doctor. Technical University of Moldova, Chișinău, RM, 2018.
15. Cristea, E.; Ghendov-Mosanu, A.; Patras, A.; Socaciu, C.; Pinte, A.; Tudor, C.; Sturza, R. The Influence of Temperature, Storage Conditions, pH, and Ionic Strength on the Antioxidant Activity and Color Parameters of Rowan Berry Extracts. *Molecules* 2021, 26 (13), 3786.
16. Cristea, E.; Sturza, R.; Jauregi, P.; Niculau, M.; Ghendov-Moșanu, A.; Patras, A.. Influence of pH and ionic strength on the color parameters and antioxidant properties of an ethanolic red grape marc extract. *Journal of Food Biochemistry* 2018, 43 (4), e12788.

17. Ghendov-Moşanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Niculaua, M. Rose Hips, a Valuable Source of Antioxidants to Improve Gingerbread Characteristics. *Molecules* 2020, 25 (23), 5659.
18. Valadon, L. R.; Mummery, R. S. Carotenoids of Rowan Berries. *Annals of Botany* 1972, 36 (3), 471-474.
19. Yungyuen, W.; Ma, G.; Zhang, L.; Futamura, M.; Tabuchi, M.; Yamawaki, M. Regulation of carotenoid metabolism in response to different temperatures in citrus juice sacs in vitro. *Scientia Horticulturae* 2018, 238, 384-390.
20. Sanchez, C.; Baranda, A. B.; Martinez de Marañon, I. The effect of high pressure and high temperature processing on carotenoids and chlorophylls content in some vegetables. *Food Chemistry* 2014, 163, 37-45.
21. Dias, M. G.; Camões, M. F.; Oliveira, L. Carotenoid stability in fruits, vegetables and working standards - effect of storage temperature and time. *Food Chemistry* 2014, 156, 37-41.
22. Woodall, A. A.; Lee, S. W.; Weesie, R. J.; Jackson, M. J.; Britton, G. Oxidation of carotenoids by free radicals: relationship between structure and reactivity. *Biochim Biophys Acta* 1997, 1336 (1), 33-42.
23. Haas, K.; Obernberger, J.; Zehetner, E.; Kiesslich, A.; Volkert, M.; Jaeger, H. Impact of powder particle structure on the oxidation stability and color of encapsulated crystalline and emulsified carotenoids in carrot concentrate powders. *Journal of Food Engineering* 2019, 263, 398-408.
24. Bell, T.; Almazad, R.; Graf, B. A. Effect of pH on the chemical stability of carotenoids in juice. *Proceedings of the Nutrition Society* 2016, 75, E94.
25. Melendez-Martinez, A. J.; Vicario, I. M.; Heredia, F. J. Stability of Carotenoids in Pigment Foods. *Arch Latinoam Nutr* 2004, 54 (2), 209-215.
26. Cristea, E.; Sturza, R.; Patraş, A. The influence of temperature and time on the stability of the antioxidant activity and colour parameters of grape marc ethanolic extract. *The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle VI – Food Technology* 2015, 39 (2), 96-104.
27. Cristea, E. The influence of thermal treatments on the antioxidant activity and colour of the chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extract. *International Journal of Food Studies* 2016, 5, 224-231.
28. Patras, A.; Brunton, N. P.; Da Pieve, S.; Butler, F. Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2009, 10, 308-313.
29. Patras, A.; Brunton, N.P.; Da Pieve, S.; Downey, G. Effect of thermal and high pressure processing on antioxidant activity and instrumental colour of tomato and carrot purées. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2009, 10, 16-22.
30. Cristea, E. The influence of temperature and time on the antioxidant activity and color parameters of dog-rose (*Rosa Canina*) ethanolic extract. *Journals, Reviews and Scientific Publications from University of Bacau* 2016, 17 (2), 189-197.
31. Casati, C. B.; Sanchez, V.; Baeza, R.; Magnani, N.; Evelson, P.; Zamora, M. C. Relationships between colour parameters, phenolic content and sensory changes of processed blueberry, elderberry and blackcurrant commercial juices. *International Journal of Food Science & Technology* 2012, 47 (8), 1728-1736.
32. Patras, A. Stability and colour evaluation of red cabbage waste hydroethanolic extract in presence of different food additives or ingredients. *Food Chemistry* 2019, 275, 539-548.
33. Ghendov-Moşanu, A.; Cristea, E.; Sturza, R.; Niculaua, M.; Patras, A. Synthetic dye's substitution with chokeberry extract in jelly candies. *Journal of Food Science and Technology* 2020, 57, 4383-4394.
34. Lemanska, K.; Szymusiak, H.; Tyrakowska, B.; Zielinski, R.; Soffers, A.E.; Rietjens, I.M. The influence of pH on antioxidant properties and the mechanism of antioxidant action of hydroxyflavones. *Free Radical Biology & Medicine* 2001, 31, 869-881.
35. Understanding Color. Disponibil online: <https://www.rgbworld.com/>; <https://www.rgbworld.com/color.html> (accesat la 12.04.2023).

36. Cunja, V.; Mikulic-Petkovek, M.; Zupan, A.; Stampar, F.; Schmitzer, V. Frost decreases content of sugars, ascorbic acid and some quercetin glycosides but stimulates selected carotenes in *Rosa canina* hips. *Journal of Plant Physiology* 2015, 178, pp. 55-63.
37. Gonnet, J. F. Colour effect of co-pigmentation of anthocyanin revisited-3. A further description using CIELab differences and assessment of matched colours using the CMC model. *Food Chemistry* 2001, 75, 473-485.
38. Martinez, J. A.; Melgosa, M.; Perez, M. M.; Hita, E.; Neguerela, A. I. Note. Visual and Instrumental Color Evaluation in Red Wines. *Food Science and Technology International* 2011, 439-444.
39. Lo Faro, E.; Salerno, T.; Montevercchi, G.; Fava, P. Mitigation of Acrylamide Content in Biscuits through Combined Physical and Chemical Strategies. *Foods* 2022, 11, 2343.
40. De Smet, S.; Vossen, E. Meat: The balance between nutrition and health. A review. *Meat Sci.* 2016, 120, 145–156.
41. Pereira, P.M.; Vicente, A.F. Meat nutritional composition and nutritive role in the human diet. *Meat Sci.* 2013, 93, 586–592.
42. Becker, T. Defining meat quality. In *Meat Processing. Improving Quality*; Kerry, J., Kerry, J., Ledward, D., Eds.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2002; 464p.
43. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). Disponibil online: <https://data.oecd.org> (accesat la 1.04.2022).
44. EUROSTAT. Disponibil online: <https://ec.europa.eu> (accessed la 2 aprilie 2023).
45. Soren, N.M. *Methods for nutritional quality analysis of meat*. In: *Meat Quality Analysis Advanced Evaluation Methods, Techniques, and Technologies*, 1st ed.; Biswas, A.K., Mandal, P., Eds.; Academic Press: London, UK, 2020, 21–36.
46. Listrat, A.; Lebret, B.; Louveau, I.; Astruc, T.; Bonnet, M.; Lefaucheur, L.; Picard, B.; Bugeon, J. How Muscle Structure and Composition Influence Meat and Flesh Quality. *Sci. World J.* 2016, 2016, 3182746.
47. Scollan, N.; Hocquette, J.-F.; Nuernberg, K.; Dannenberger, D.; Richardson, I.; Moloney, A. Innovations in beef production systems that enhance the nutritional and health value of beef lipids and their relationship with meat quality. *Meat Sci.* 2006, 74, 17–33.
48. Ismail, I.; Hwang, Y.-H.; Bakhsh, A.; Joo, S.-T. The alternative approach of low temperature-long time cooking on bovine semitendinosus meat quality. *Asian-Australas J. Anim. Sci.* 2019, 32, 282–289.
49. Hocquette, J.-F.; Ellies-Oury, M.-P.; Lherm, M.; Pineau, C.; Deblitz, C.; Farmer, L. Current situation and future prospects for beef production in Europe-A review. *Asian-Australas. J. Anim. Sci.* 2018, 31, 1017–1035.
50. Bender, A. *Meat and Meat Products in Human Nutrition in the Developing World*. In: *Food and Nutrition Paper*; FAO: Rome, Italy, 1992; p. 53.
51. Banu, C.; Alexe, P.; Vizireanu, C. *Procesarea industrial a cărnii*; Tehnica: Bucuresti, România, 2003; p. 642.
52. Trbovich, V. The Effects of Sous Vide Cooking on Tenderness and Protein Concentration in Young Fed Beef and Cow Semitendinosus Muscles. Master Thesis. The Ohio State University, Columbus, OH, USA, 2017.
53. Corbin, C.H.; O'Quinn, T.G.; Garmyn, A.J.; Legako, J.F.; Hunt, M.R.; Dinh, T.T.N.; Rathmann, R.J.; Brooks, J.C.; Miller, M.F. Sensory evaluation of tender beef strip loin steaks of varying marbling levels and quality treatments. *Meat Sci.* 2015, 100, 24–31.
54. Brooks, J.C.; Belew, J.B.; Griffin, B.D.; Gwartney, D.L.; Hale, D.S.; Henning, W.R.; Johnson, D.D.; Morgan, J.B.; Parrish, F.C., Jr.; Reagan, J.O. National beef tenderness survey-1998. *J. Anim. Sci.* 2000, 78, 1852–1860.
55. Kahraman, H.A.; Gurbuz, U. Aging Applications on Beef Meat. *MANAS J. Eng.* 2018, 6, 7–13.
56. Campbell, R.E.; Hunt, M.C.; Levis, P.; Chambers, E. Dry-aging effects on palatability of beef longissimus muscle. *J. Food Sci.* 2001, 66, 196–199.

57. Kemp, C.M.; Sensky, P.L.; Bardsley, R.G.; Buttery, P.J.; Parr, T. Tenderness—An enzymatic view. *Meat Sci.* 2010, 84, 248–256.
58. Colle, M.J.; Richard, R.P.; Killinger, K.M.; Bohlscheid, J.C.; Gray, A.R.; Loucks, W.I.; Doumit, M.E. Influence of extended aging on beef quality characteristics and sensory perception of steaks from the biceps femoris and semimembranosus. *Meat Sci.* 2016, 119, 110–117.
59. Ahnstrom, M.L.; Seyfert, M.; Hunt, M.C.; Johnson, D.E. Dry aging of beef in a bag highly permeable to water vapor. *Meat Sci.* 2006, 73, 674–679.
60. Stenström, H.; Li, X.; Hunt, M.C.; Lundström, K. Consumer preference and effect of correct or misleading information after aging beef longissimus muscle using vacuum, dry aging, or a dry aging bag. *Meat Sci.* 2014, 96, 661–666.
61. Dashdorj, D.; Tripathi, V.K.; Cho, S.; Kim, Y.; Hwang, I. Dry aging of beef; Review. *J. Anim. Sci. Technol.* 2016, 58, 20.
62. Savell, J.W. Dry-Aging of Beef, Executive Summary; National Cattlemen’s Beef Association: Texas, USA, 2008; p. 16.
63. Lee, H.J.; Choe, J.; Kim, K.T. 2017. Analysis of low-marbled Hanwoo cow meat aged with different dry-aging methods. *Asian-Australas. J. Anim. Sci.* 2017, 30, 1733–1738.
64. Schroeder, J.W.; Cramer, D.A.; Bowling, R.A.; Cook, C.A. Palatability, shelf life and chemical differences between forage-and grain-finished beef. *Sci. J. Anim. Sci.* 1980, 5, 852–859.
65. Miller, M.F.; Davis, G.W.; Ramsey, C.B. Effect of subprimal fabrication and packaging methods on palatability and retail case life of loin steaks from lean beef. *J. Food Sci.* 1985, 50, 1544–1560.
66. HG No. 696 from 04-08-2010 pentru aprobarea Cerințelor privind producerea, importul și plasarea pe piață a cărnii - materie primă. Disponibil online: <http://lex.justice.md/index.php?action=view&view=doc&id=335616>.
67. ISO 6658:2017; Sensory Analysis—Methodology—General Guidance. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2017. Disponibil online: <https://www.iso.org/standard/65519.html>.
68. Ruiz-Capillas, C.; Herrero, A.M.; Pintado, T.; Delgado-Pando, G. Sensory Analysis and Consumer Research in New Meat Products Development. *Foods* 2021, 10(2), 429.
69. ISO 1442:1997; Meat and Meat Products—Determination of Moisture Content (Reference Method). International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1997.
70. ISO 1443:1973; Meat and Meat Products—Determination of Total Fat Content. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1973.
71. ISO 937:1978; Meat and Meat Products—Determination of Nitrogen Content (Reference Method). International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1978.
72. Joo, S.T.; Kaufman, R.G.; Kim, B.C.; Park, G.B. The relationship of sarcoplasmic and myofibrillar protein solubility to colour and water-holding capacity in porcine longissimus muscle. *Meat Sci.* 1999, 52, 291–297.
73. ISO 3496:1994; Meat and Meat Products—Determination of Hydroxyproline Content. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1994.
74. Sen, A.R.; Naveena, B.M.; Muthukumar, M.; Vaithyanathan, S. Colour, myoglobin denaturation and storage stability of raw and cooked mutton chops at different end point cooking temperature. *J. Food Sci. Technol.* 2014, 51, 970–975.
75. Overview of Texture Profile Analysis. Disponibil online: <https://texturetechnologies.com/resources/texture-profile-analysis#tpa-measurements>.
76. Batina, L.; Gierlichs, B.; Prouff, E.; Rivain, M.; Standaert, F.-X.; Veyrat-Charvillon, N. Mutual Information Analysis: A Comprehensive Study. *J. Cryptol.* 2011, 24, 269–291.
77. Bulgaru, V.; Popescu, L.; Netreba, N.; Ghendov-Moșanu, A.; Sturza, R. Assessment of Quality Indices and Their Influence on the Texture Profile in the Dry-Aging Process of Beef. *Foods* 2022, 11, 1526.

78. Maqsood, S.; Abushelaibi, A.; Manheem, K.; Kadim, I.T. Characterisation of the lipid and protein fraction of fresh camel meat and the associated changes during refrigerated storage. *J. Food Compos. Anal.* 2015, 41, 212–220.
79. Huff-Lonergan, E.; Zhang, W.; Lonergan, S.M. Biochemistry of postmortem muscle, Lessons on mechanisms of meat tenderization. *Meat Sci.* 2010, 86, 184–195.
80. Feiner, G. *Meat Products Handbook Practical Science and Technology*, 1st ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2006; 648p.
81. Kim, M.; Choe, J.; Lee, H.J.; Yoon, Y.; Yoon, S.; Jo, C. Effects of aging and aging method on physicochemical and sensory traits of different beef cuts. *Food Sci. Anim. Resour.* 2019, 39, 54–64.
82. Nishimura, T. Role of extracellular matrix in development of skeletal muscle and postmortem aging of meat. *Meat Sci.* 2015, 109, 48–55.
83. Warner, R.; Greenwood, P.; Pethick, D.; Ferguson, D. Genetic and environmental effects on meat quality. *Meat Sci.* 2010, 86, 171–183.
84. Koohmaraie, M.; Geesink, G. Contribution of postmortem muscle biochemistry to the delivery of consistent meat quality with particular focus on the calpain system. *Meat Sci.* 2006, 74, 34–43.
85. Ustuner, H.; Arrdicli, S.; Arslan, O. Determination of the alterations in quality parameters and consumer preference of dry-aged beef based on different periods of ageing using a purposive incubator. *J. Hell. Vet. Med. Soc.* 2021, 72, 2669–2676.
86. Ardici, S. Impact of Genetic and Postmortem Mechanisms on Beef Colour Parameters. Uludag Univ. *J. Fac. Vet. Med.* 2018, 37, 49–59.
87. Perry, N. Dry aging beef. *Inter. J. Gastron. Food Sci.* 2012, 1, 78–80.
88. Spanier, A.M.; Flores, M.; McMilli, K.W.; Bidne, T.D. The effect of post-mortem aging on meat flavor quality in Brangus beef. Correlation of treatments, sensory, instrumental and chemical descriptors. *Food Chem.* 1997, 59, 531–538.
89. Cho, S.; Kang, S.M.; Kim, Y.S.; Kim, Y.C.; Van Ba, H.; Seo, H.W.; Lee, E.M.; Seong, P.N.; Kim, J.H. Comparison of Drying Yield, Meat Quality, Oxidation Stability and Sensory Properties of Bone-in Shell Loin Cut by Different Dry-aging Conditions. *Korean J. Food Sci. Anim. Resour.* 2018, 38, 1131–1143.
90. Lee, C.W.; Lee, S.H.; Min, Y.; Lee, S.; Jo, C.; Jung, S. Quality improvement of strip loin from Hanwoo with low quality grade by dry aging. *Korean J. Food Nutr.* 2015, 28, 415–421.
91. Laster, M.A.; Smith, R.D.; Nicholson, K.L.; Nicholson, J.D.W.; Harris, K.B.; Miller, R.K.; Griffin, D.B.; Savell, J.W. Dry versus wet aging of beef: Retail cutting yields and consumer sensory attribute evaluations of steaks from ribeyes, strip loins, and top sirloins from two quality grade groups. *Meat Sci.* 2008, 80, 795–804.
92. Kim, Y.H.B.; Kemp, R.; Samuelsson, L.M. Effects of dry-aging on meat quality attributes and metabolite profiles of beef loins. *Meat Sci.* 2016, 111, 168–176.
93. Smith, A.M.; Harris, K.B.; Griffin, D.B.; Miller, R.K.; Kerth, C.R.; Savell, J.W. Retail yields and palatability evaluations of individual muscles from wet-aged and dry-aged beef ribeyes and top sirloin butts that were merchandised innovatively. *Meat Sci.* 2014, 97, 21–26.
94. Page, J.; Wulf, D.; Schwotzer, T. A survey of beef muscle color and pH. *J. Anim. Sci.* 2001, 79, 678–687.
95. Lee, H.; Jang, M.; Park, S.; Jeong, J.; Shim, Y.; Kim, J. Determination of Indicators for Dry Aged Beef Quality. *Food Sci. Anim. Resour.* 2019, 39, 934–942.
96. Obuz, E.; Akkaya, L.; Gök, V.; Dikeman, M.E. Effects of blade tenderization, aging method and aging time on meat quality characteristics of Longissimus lumborum steaks from cull Holstein cows. *Meat Sci.* 2014, 96, 1227–1232.
97. Alexe, P. *Transformarea animalului viu în carne*; Mirtun: Bucuresti, Romania, 2000.
98. Maqsood, S.; Manheem, K.; Gani, A.; Abushelaibi, A. Degradation of myofibrillar, sarcoplasmic and connective tissue proteins by plant proteolytic enzymes and their impact on camel meat tenderness. *J. Food Sci. Technol.* 2018, 55, 3427–3438.

99. Mudalal, S.; Babini, E.; Cavani, C.; Petracchi, M. Quantity and functionality of protein fractions in chicken breast fillets affected by white striping. *Poult. Sci. J.* 2014, 93, 2108–2116.
100. Iida, F.; Miyazaki, Y.; Tsuyuki, R.; Kato, K.; Egusa, A.; Ogoshi, H.; Nishimura, T. Changes in taste compounds, breaking properties, and sensory attributes during dry aging of beef from Japanese black cattle. *Meat Sci.* 2016, 112, 46–51.
101. Banu, C.; Ionescu, A.; Bahrim, G.; Dorin, S.S.; Vizireanu, C. *Biochimia, Microbiologia și Parazitologia cărnii*; AGIR: Bucuresti, Romania, 2006.
102. Colle, M.J.; Richard, R.P.; Killinger, K.M.; Bohlscheid, J.C.; Gray, A.R.; Loucks, W.I.; Day, R.N.; Cochran, A.S.; Nasados, J.A.; Doumit, M.E. Influence of extended aging on beef quality characteristics and sensory perception of steaks from the gluteus medius and longissimus lumborum. *Meat Sci.* 2015, 110, 32–39.
103. Kim, J.H.; Kim, T.K.; Shin, D.M.; Kim, H.W.; Kim, Y.B.; Choi, Y.S. Comparative effects of dry-aging and wet-aging on physico-chemical properties and digestibility of Hanwoo beef. *Asian-Australas J. Anim. Sci.* 2020, 33, 501–505.
104. Toldra, F. Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry-cured meat products. *Meat Sci.* 1998, 49S, 101–110.
105. Claeys, E.; De Smet, S.; Balcaen, A.; Raes, K.; Demeyer, D. Quantification of fresh meat peptides by SDS–PAGE in relation to ageing time and taste intensity. *Meat Sci.* 2004, 67, 281–288.
106. Szczesniak, A.S. Texture is a sensory property. *Food Qual. Prefer.* 2002, 13, 215–225.
107. Campo, M.M.; Santolaria, P.; Sañudo, C.; Lepetit, J.J.; Olleta, L.; Panea, B.; Albertí, P. Assessment of breed type and ageing time effects on beef meat quality using two different texture devices. *Meat Sci.* 2000, 55, 371–378.
108. Zhang, S.X.; Farouk, M.M.; Young, O.A.; Wieliczko, K.J.; Podmore, C. Functional stability of frozen normal and high pH beef. *Meat Sci.* 2005, 69, 765–772.
109. Olivera, D.F.; Bambicha, R.; Laporte, G.; Cárdenas, F.C.; Mestorino, N. Kinetics of colour and texture changes of beef during storage. *J. Food Sci. Technol.* 2013, 50, 821–825.
110. Weston, A.R.; Rogers, R.W.; Althen, T.G. Review: The Role of Collagen in Meat Tenderness. *Prof. Anim. Sci.* 2002, 18, 107–111.
111. Ripoll, G.; Alcalde, M.J.; Córdoba, M.G.; Casquete, R.; Argüello, A.; Ruiz-Moyano, S.; Panea, B. Influence of the Use of Milk Replacers and pH on the Texture Profiles of Raw and Cooked Meat of Suckling Kids. *Foods* 2019, 8, 589.
112. Vasanthi, C.; Venkataramanujam, V.; Dushyanthan, K. Effect of cooking temperature and time on the physico-chemical, histological and sensory properties of female carabeef (buffalo). *Meat Sci.* 2007, 76, 274–280.
113. Pematilleke, N.; Kaur, M.; Adhikari, B.; Torley, P.J. Relationship between instrumental and sensory texture profile of beef semitendinosus muscles with different textures. *J. Texture Stud.* 2022, 53, 232–241.
114. Bao, G.; Zhang, L.; Sun, B.; Xie, P.; Wang, L.; Niu, J.; Ma, J. The Correlation Research on Yak Meat Texture Profile Analysis (Tpa) And Freshness Parameters During Refrigerated Storage. *MOJ Food Process. Technol.* 2015, 1, 00020.
115. Ghendov-Moșanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Niculaua, M. Rose hips, a valuable source of antioxidants to improve gingerbread characteristics. *Molecules* 2020, 25, 5659.
116. Ghendov-Moșanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Padureanu, S.; Deseatnicova, O.; Turculet, N.; Boestean, O.; Niculaua, M. Potential Application of Hippophae Rhamnoides in Wheat Bread Production. *Molecules* 2020, 25, 1272.

CAPITOLUL II. STABILIZAREA PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE ȘI ACTIVITĂȚII BIOLOGICE A SUBSTANȚELOR BIOLOGIC ACTIVE DIN COMPOZIȚII ALIMENTARE

Iuliana SANDU, Alexandra SAVCENCO, Alexei BAERLE, Pavel TATAROV, Artur MACARI

2.1. Stabilizarea gustului și culorii miezului de nuci prin defenolizarea peliculei

Miezul de nucă este o sursă de nutrienți și compuși biologic activi: fibre, vitamine liposolubile (E, B₃, B₅, B₆), macroelemente (K, P, Mg, Cu). Toate acestea determină o valoare biologică ridicată a miezului proaspăt [1,2]. Miezul de nucă conține până la 20 % de lipide polinesaturate cu o activitate biologică recunoscută, cum ar fi acidul linoleic (ω_6) și acidul linolenic (ω_3), fitosteroli și biopolimeri, cărora de asemenea li se atribuie activitatea biologică [3, 4]. Miezul de nucă este acoperit cu peliculă, numită câteodată și „film” – peliculă subțire ligninoasă, bogată în substanțe fenolice, în special, în galotanine (derivații acidului galic, C₆-C₁), naftoli și naftochinone (C₆-C₄) [5, 6]. Acești compuși manifestă activitate antioxidantă pronunțată și protejează compușii bioactivi din țesuturile lipidice ale miezului de degradarea oxidativă [7, 8].

În timpul expunerii la lumină, pelicula miezului de nucă își schimbă culoarea și compoziția chimică [9]. Acest proces probabil protejează lipidele de distrugerea cauzată de acțiunea luminii. În timpul depozitării, miezul de nucă își schimbă aspectul: culoarea devine maro închis, iar gustul se transformă în amar. Aceste transformări nedorite sunt provocate de compușii fenolici ai peliculei. Acestea interacționează cu oxigenul molecular din aer, suferind oxidare ireversibilă. Ca exemplu, poate servi o transformare a unui produs incolor hidroxijuglonei (1,4,5-trihidroxi-naftalină) în juglonă brun-roșietică (5-hidroxi-1,4-naftochinonă) [5, 10], Figura 2.1.

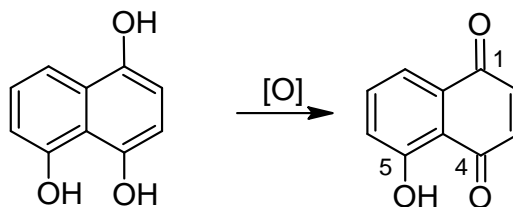


Figura 2.1 Schema oxidării polifenolilor în chinone.

Peliculele brune oxidate provoacă adevărate senzații de amărăciune și așteptările de gust amar pentru potențialii consumatori [11]. Astfel, extracția polifenolilor și naftochinonelor din pelicula miezului de nucă va permite îmbunătățirea calității acestora. Scopul investigațiilor noastre a fost determinarea compoziției polifenolice și naftochinonice a peliculei miezului de nucă și evaluarea influenței extracției substanțelor fenolice (defenolizării) asupra aspectului și gustului miezului de nuci.

Materiale și metode. Depozitarea și prelucrarea nucilor. Au fost folosite fructele de nucă din soiul „Călăraș”, achiziționate în 2018-2022 de la Întreprinderea de Stat pentru Silvicultura „Iargara”. Greutatea unui singur fruct de nuc fără mezocarp a fost cuprinsă între $16,7 \pm 2,3$ g. Nucile au fost păstrate întregi în saci de bumbac la temperatura camerei de 22 ± 2 °C, la umiditate relativă de 60 ± 5 %, la întuneric [9], timp de 15-30 luni. Preferențial a fost utilizat miezul întreg, sau fragmentele în forma de jumătăți și de sferturi.

Defenolizarea peliculei miezului. Extractanți: Etanol de 96 % de calitate alimentară, („Kvint”, Moldova), acid citric de calitate alimentară („Condiprod-Prom”, Moldova), hidroxid de sodiu „pro analize” („Stanchem”, Polonia), reactiv Folin-Ciocalteu („Ecochimie”, Moldova), poligalacturonază oenologică („Laffort”, Franța). În scopul de a obține informații despre influența

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

directă și interacțiunile combinate a fost realizat un experiment factorial complet binivellar, trifactorial, EFC 2³ [12]. Au fost studiate: influența factorilor de extracție și modificarea calității miezului de nucă, codificați cum ar fi: etanol (X₁, min. 10 %, max. 25 % (v)), NaOH (X₂, min. 0,005 %, max. 0,020 %) și poligalacturonază (X₃, min. 0,004 %, max. 0,010 %).

Au fost preparate soluții apă-etanol conținând 10 % (nivelul inferior) și 25 % (nivelul superior) de etanol (factorul X₁). Eșantioanele de 100 mL din aceste soluții au fost distribuite în vase închise ermetic cu un volum de 150 mL. Cantitățile corespunzătoare de NaOH (factorul X₂) și de enzimă (factorul X₃) au fost adăugate direct în aceleași recipiente.

Mostre de miez de nucă, a câte 25,00 ± 0,03 g care conțineau doar jumătăți și sferturi de miez, au fost tratate cu soluțiile respective. Probele au fost menținute în soluțiile-model timp de 24 de ore la o temperatură de 22,0 ± 1,0 °C. Extractele obținute au fost filtrate imediat în condiții identice, fiind estimate și vitezele de filtrare (V_f).

Conținut total de polifenoli (PPh) în extractele obținute a fost determinat cu ajutorul reagentului Folin-Ciocalteu [13].

Miezul de nucă, prelucrat prin extracție, a fost spălat cu soluție 0,2 % de acid citric timp de 15 minute, apoi uscat la întuneric la temperatura camerei, și supus analizelor senzoriale.

Analiza spectrală și senzorială. Spectrele extractelor puternic diluate au fost înregistrate la un spectrofotometru DR 5000 în intervalul de 200...1000 nm, folosind celulă de cuarț cu lungime de 10 mm. Absorbția integrală, I_D, care caracterizează suma substanțelor extrase cu absorbție activă în regiunea spectrală studiată, a fost, de asemenea, luată în considerare. Nucile procesate au fost analizate de un grup din cinci experți. Degustătorii au apreciat aspectul general (culoarea) și gustul nucilor prelucrate, atribuind mostrelor un punctaj în sistem din 5 puncte.

Interpretările statistice. Pentru interpretarea statistică a ecuațiilor de regresie, a fost ales nivelul de încredere $P = 0,95$. Fiabilitatea modelelor matematice liniare și exponențiale a fost estimată prin valorile R². Intervalul de încredere al rezultatelor analizelor senzoriale a fost apreciat după „regula a 3σ”: $X = \bar{X} \pm 3\sigma$.

Alegerea factorilor de influență. Studiile privind compoziția chimică a miezului de nuci se bazează pe cantitatea totală a componentelor din miezul întreg [1, 4]. Cu toate acestea, în unele surse sunt discutate compoziția chimică a peliculei, datele experimentale cu privire la separarea și identificarea compușilor din peliculă [5, 6].

Scopul studiului în cauză constă în aprecierea parametrilor procesului de extracție a compușilor hidrosolubili din pelicula miezului de nucă. Extractele pot fi folosite pentru determinarea cantității de polifenoli și naftochinone, de asemenea, pentru estimarea impactului procesului de extracție a acestor compuși asupra formării culorii, gustului și calității miezului de nucă. Diferiți factori pot influența procesul de extracție în mod independent și în combinație.

Se cunoaște, că substanțele fenolice sunt foarte sensibile la valoarea pH, formând săruri-fenolați într-un mediu moderat alcalin [14]. În același timp, cantitățile semnificative de substanțe cu caracter alcalin la temperaturi ridicate pot expune lipidele din miezul de nucă la un proces absolut nedorit de saponificare - hidroliza cu formarea sărurilor acizilor grași. De aceea procesele de prelucrare a miezului de nucă trebuie să fie realizate în medii cu bazicitate redusă, ori timpul de contact a soluțiilor bazice cu lipidele din miez trebuie să fie redus.

Enzimele pectolitice sunt utilizate pe scară largă în vinificație pentru a îmbunătăți extracția coloranților din materiile prime care sunt bogate în pectine, de exemplu, din pielea de struguri [15]. Prin urmare, acestea ar trebui să acționeze în mod similar la extracția polifenolilor și naftochinonelor din pelicula miezului de nucă în fază hidro-alcoolică. Intervalul studiat de concentrații ale enzimei pectolitice (factorul X₃) a fost ales în conformitate cu recomandările producătorului de enzimă care au fost elaborate pentru tehnologiile din vinificație.

Matricea de planificare pentru experimentul trifactorial complet și valorile replicilor sistemului sunt prezentate în Tabelul 2.1.

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Aspectul exterior al extractelor obținute s-a corelat în mod clar cu designul unor factori de influență din matricea de planificare. Culoarea brună (B) și galbenă (G) a extractelor obținute (Tabelul 2.1) au corespuns valorilor maxime (+) și minime (-) ale factorului NaOH, corelații fiind confirmate și cu spectre UV-Vis, Figura 2.2.

Tabelul 2.1

Matricea planului în coordonate codificate și reale, rezultate (răspunsuri) de extracție a compușilor fenolici din pelicula miezului de nucă

N	Factori						Replici							
	X ₁ EtOH (%v)	X ₂ NaOH (%m)	X ₃ Enzime (%m)	Culoare, transparența	V _f	I	A ₍₁₎	A ₍₂₎	PPh ₍₁₎	PPh ₍₂₎				
1	+	25	+	0,020	+	0,010	B	+	1,5	381,5	0,042	0,041	0,405	0,413
2	+	25	+	0,020	-	0,004	B	-	2,0	380,6	0,039	0,039	0,400	0,408
3	+	25	-	0,005	+	0,010	G	+	4,0	359,7	0,021	0,020	0,414	0,409
4	+	25	-	0,005	-	0,004	G	-	4,0	353,4	0,024	0,023	0,370	0,378
5	-	10	+	0,020	+	0,010	B	+	3,0	375,4	0,041	0,040	0,516	0,503
6	-	10	+	0,020	-	0,004	B	-	4,0	379,5	0,042	0,041	0,524	0,515
7	-	10	-	0,005	+	0,010	G	+	4,5	356,9	0,020	0,019	0,582	0,594
8	-	10	-	0,005	-	0,004	G	-	3,0	347,3	0,023	0,022	0,497	0,502

Notă: EtOH – etanol, V_f – viteza de filtrare, mL/min; I – integrala de absorbție în interval de 200...600 nm; A₍₁₎, A₍₂₎ - absorbanțe la 450 nm, două replici independente, (1) și (2); PPh - conținut total de polifenoli, mg/mL; B – culoarea brună, G – culoarea galbenă.

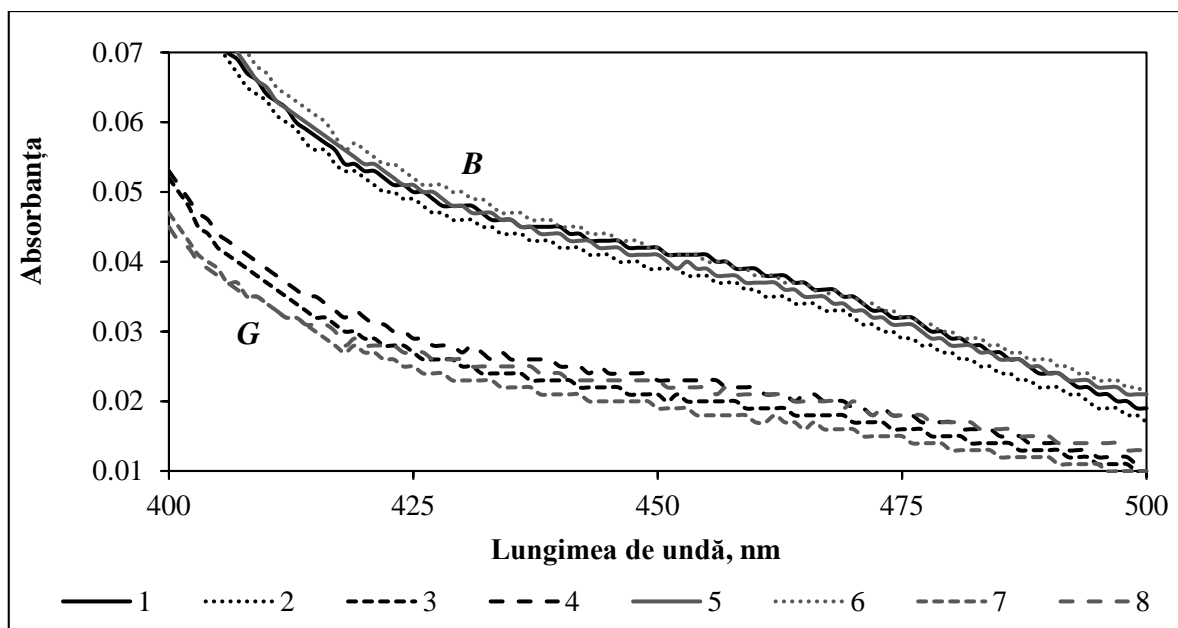


Figura 2.2 Fragmente din spectrele extractelor în domeniul vizibil:

B - extracte brune (1, 2, 5, 6); G - extracte galbene (3, 4, 7, 8).

Opacitatea sau claritatea extractelor corespunde în mod direct cantității administrate de enzimă pectolitică. Extractele sunt mai transparente atunci, când valorile X₃ sunt maxime (+).

Această observație corelează cu efectul de emulsionare, care a fost constatat în cazul produselor cu un conținut ridicat de pectină metoxilată, caracteristic pentru nuci [16]. Astfel, efectul enzimei poate fi explicat prin faptul, că aceasta are o acțiune directă asupra hidrolizei parțiale a substanțelor pectice, care sunt extrase din peliculă împreună cu polifenolii. Deoarece claritatea extractului atestă lipsa de impurități coloidale vizibile, putem concluziona că prezența

componentului pectolitic enzimatic contribuie la obținerea unor extracte de polifenoli și naftochinone cu proprietăți tehnologice mai bune, decât în lipsa enzimei. Alte corelații directe și evidente între valorile prestabilite ale factorilor de influență și replicile măsurate nu au fost observate. De aceea, datele obținute au fost supuse unei analize de regresie. Parametrul de semnificație (eroarea absolută) a coeficienților de regresie, $\Delta\beta$, a fost determinat pentru nivelul de semnificație $P = 0,95$. Au fost obținute patru ecuații de regresie, care descriu starea fizico-chimică și proprietățile tehnologice ale extractelor. Aceste ecuații caracterizează: V_f - viteza de filtrare a extractelor; A_{450} - densitatea optică la $\lambda = 450$ nm; I_D - integrala spectrului UV-Vis al extractelor diluate în intervalul de lungimi de undă 200...1000 nm; PPh - valoarea concentrației totale a polifenolilor din extractele obținute.

- **Viteza de filtrare a extractului, V_f , mL/min:**

$$V_f = 3,25 X_0 - 0,38X_1 - 0,62X_2 - 0,50X_{12} - 0,38X_{23} ; \Delta\beta = 0,31, \quad (2.1)$$

unde: X_{12} este factorul sinergic (de superadiție) de coinfluență a etanolului și a NaOH, iar X_{23} este factorul sinergic al influenței comune a NaOH și a poligalacturonazei.

Viteza de filtrare a extractului depinde de compoziția sa chimică, de temperatură și de asemenea, de prezența impurităților fine coloidale. Aceste impurități sunt capabile să blocheze porii filtrului. Ecuația 2.1 arată, că toți factorii semnificativi contribuie la scăderea vitezei de filtrare a extractului. Această influență negativă a alcoolului asupra vitezei de filtrare poate fi explicată prin scăderea densității extractului, dar și prin schimbarea stării de fază a biopolimerilor în prezența etanolului. Trebuie remarcat faptul, că această influență în procesele tehnologice industriale poate fi schimbată prin filtrare la presiuni înalte.

Influența negativă a NaOH a fost cea mai semnificativă. Scăderea vitezei de filtrare a extractului în mediile bazice se poate produce din cauza creșterii vâscozității extractului. În mod neașteptat, influența factorului X_3 (enzima) asupra vitezei de filtrare a extractului, exprimată în Ecuația 2.1, s-a dovedit a fi nulă. Cu toate acestea, poligalacturonaza crește transparența extractului, îmbunătățind astfel calitatea acestuia.

- **Integrala densității optice în domeniul lungimilor de undă analizate, I_D :**

$$I_D = 367X_0 + 2X_1 + 12X_2 + 2X_3 + 2X_{23} ; \Delta\beta = 1, \quad (2.2)$$

unde: X_{23} este un factor de influență sinergică a NaOH și a enzimei pectolitice.

Absorbția integrală, I_D , reprezintă suma densităților optice ale soluției în intervalul înregistrat al spectrului UV-Vis (200-1000 nm). Astfel, valoarea I_D se corelează într-o oarecare măsură cu cantitatea sumară a tuturor componentelor extractului, care manifestă lumina de absorbție în regiunea spectrului studiat. Acest răspuns este influențat în mod pozitiv de toți factorii producători de matrice, în special de NaOH, pentru care $\beta_2 = 12$. În această ecuație observăm influența pozitivă a enzimei pectolitice, exprimată prin valoarea semnificativă a factorilor β_3 și β_{23} . Aceste valori confirmă rolul benefic al enzimei pectolitice pentru extragerea substanțelor biologice active din pelicula miezului de nucă.

- **Densitatea optică (absorbanța) a extractului la $\lambda = 450$ nm, A_{450} :**

$$A_{450} = 0,0311X_0 + 0,0096X_2 + 0,0009X_{23} ; \Delta\beta = 0,0006 \quad (2.3)$$

Ecuația 2.3 cuantifică culoarea formelor chinonice, din extractele obținute. Conform Ecuației 2.3, impactul factorului X_2 asupra culorilor extractului este maximal și pozitiv.

Coeficientul de regresie β_2 , egal cu 0,0096, depășește de 16 ori valoarea lui $\Delta\beta = 0,0006$. În acest caz impactul factorilor direcți X_1 și X_3 au fost ne semnificativi.

- **Cantitatea de polifenoli, determinată prin metoda Folin-Ciocalteu, PPh**

$$PPh = 0,46 - 0,06X_1 + 0,02X_3 + 0,01X_{12} - 0,02X_{23} + 0,01X_{123} ; \Delta\beta = 0,01 \quad (2.4)$$

Ecuția 2.4 arată că extracția polifenolilor este influențată negativ de creșterea concentrației de alcool. În același timp, NaOH nu influențează în mod semnificativ extracția polifenolilor. Influența pozitivă moderată și semnificativă din punct de vedere statistic a enzimei, este exprimată prin valoarea coeficientului $\beta_3 = 0,02$, care depășește de două ori valoarea coeficientului $\Delta\beta = 0,01$.

Îmbunătățirea calității nucilor prelucrate și analiza senzorială. Acumularea substanțelor oxidate în pelicula contribuie la scăderea aprecierii senzoriale a nucilor de către consumatori [11]. De aceea, eliminarea fenolilor și naftochinonelor oferă o posibilitate de refacere a aspectului natural al miezului de nucă proaspăt. Ecuțiile de regresie 2.1-2.4 pot fi utilizate pentru a optimiza calitatea senzorială a nucilor în mod programat și cuantificat. În baza Ecuțiilor 2.1-2.4, au fost determinate condițiile optime de procesare a nucilor, utilizând testul „experimentul de ascensiune a treptelor”, („step climb experiment”, SCE) [12].

Experiențele enumerate, notate ca N_{SCE} , au fost efectuate în continuitatea numerotării matricei de planificare EFC, care include 8 experiențe independente (Tabelul 2.1). Planul de optimizare a extracției a inclus scăderea treptată a concentrațiilor de etanol și NaOH și creșterea concentrațiilor de poligalacturonază din extract cu valorile respective de „urcare pe trepte”, ΔX_{SCE} , Tabelul 2.2. Experiența $N_{SCE} = 9$ nu a fost realizată din motivul, că această se află aproape de centrul X_0 .

Tabelul 2.2

Matricea de planificare și rezultatele optimizării (SCE) a calității senzoriale a miezului în funcție de condițiile de extracție

Factor	Centru X_0	Pasul ΔX_{SCE}	Condiții și replici în N_{SCE}			
			10	11	12	13
Alcool, %	17,5	-2,5	12,5	10,0	7,5	5,0
NaOH, %	0,0150	-0,0025	0,0100	0,0075	0,0050	0,0025
Enzimă, %	0,007	0,001	0,009	0,010	0,011	0,012
Culoarea suprafeței miezului defenolizat			Brună	Brună	Galbenă	Galbenă
Părerea consolidată a degustatorilor			Amar	Bun	Bun	Acru
Nota medie în scara din 5 puncte			$4,0 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,3$

Nucile, prelucrate în condițiile experiențelor $N_{SCE} = 10$ și $N_{SCE} = 11$, rămân întunecate. Culorile mai plăcute, deschise, au fost obținute în cadrul experiențelor $N_{SCE} = 12$ și $N_{SCE} = 13$, Figura 2.3. Gusturile eșantioanelor $N_{SCE} = 10$ și $N_{SCE} = 11$ au provocat numeroase comentarii de dezaprobare din partea experților. În cele din urmă, probele de miez de nucă, obținute în $N_{SCE} = 12$ și $N_{SCE} = 13$ au obținut punctaje înalte de la majoritatea experților.

Proba cea mai reușită din toate punctele de vedere a fost cea obținută în condițiile experienței $N_{SCE} = 12$. Reieșind din esența metodei de optimizare „step climb” („ascensiunii abrupte”), aceste condiții de defenolizare, ori, de extracție a componentelor, care determină gustul amar al miezului de nucă, pot fi considerate „aproape optime” pentru îmbunătățirea calității miezului.

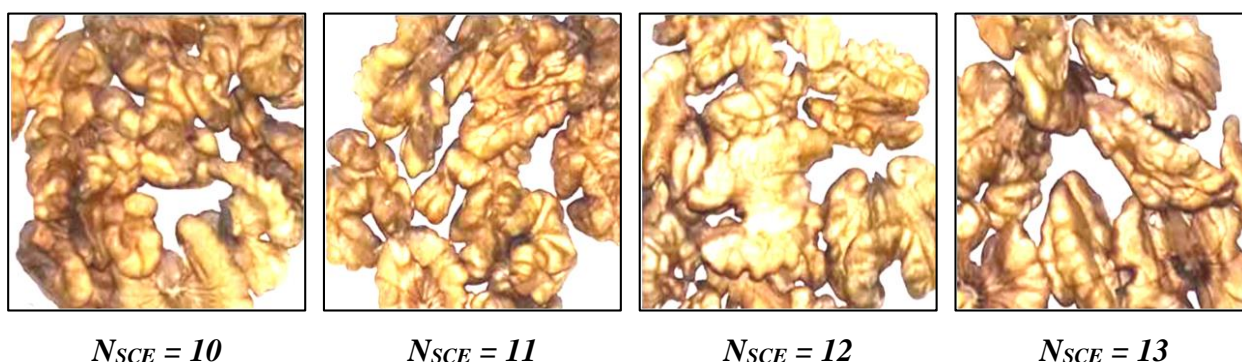


Figura 2.3 Aspectul exterior al miezului de nuci după extracție în condițiile „experimentului de urcare în trepte”.

În timpul experiențelor de defenolizare, s-a desprinderea parțială a peliculei de miez, din cauza umflării vizibile a acestuia. Miezurile de nucă, supuse la prelucrare prin extracție, au fost cântărite imediat după decantarea extractului, fiind uscate la aer timp de 24 de ore la temperatura camerei.

Măsurările gravimetrice au arătat modificări liniare ale hidratării probelor în cadrul SCE, atingând valorile maxime la $N_{SCE} = 13$, Figura 2.4. Ca urmare a umflării nucilor, a avut loc o eliberare parțială a peliculei. Acest rezultat poate fi considerat ca un indicator al scăderii calității nucilor.

Acest fapt se datorează scăderii liniare a concentrației de etanol în extractele respective. Anterior, s-a menționat, că procesul de hidratare a nucilor are loc timp de 4 ore, dintre care cele mai eficiente sunt primele 2 ore [17].

Pentru a îmbunătăți tehnologia de prelucrare a nucilor este important să se evite sau să se reducă la minimum hidratarea nucilor și, în același timp, să se accelereze procesul de extracție a polifenolilor și naftochinonelor din peliculă.

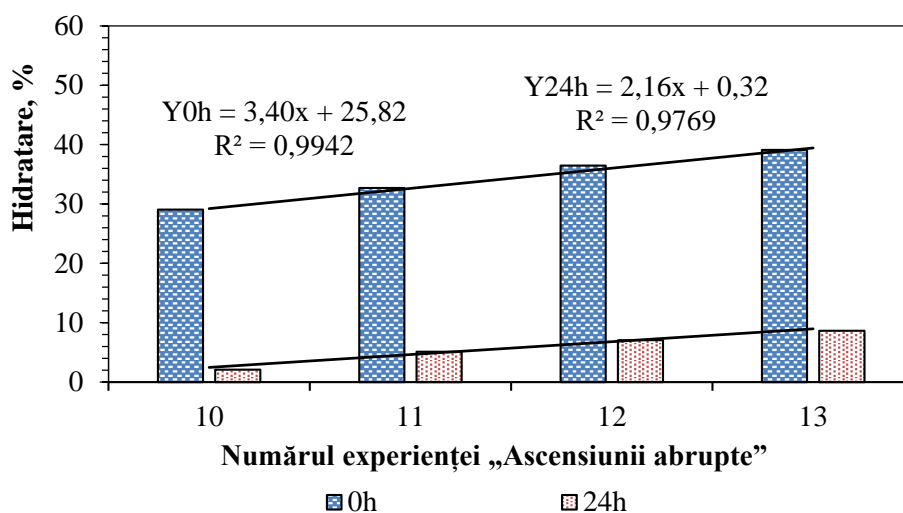


Figura 2.4 Gradului de hidratare a nucilor în funcție de numărul de experiență de optimizare.

Uscarea nucilor prelucrate necesită timp și efort suplimentar. Prin urmare, am recurs la repetatele extracții ale nucilor care corespund condițiilor experienței de optimizare $N_{SCE} = 12$. Spectrele de absorbție UV-Vis rezultate diferă considerabil de cele obținute în cazul extracțiilor pe termen lung. Spectrul primului extract conține vârfuri bine determinate la 256, 290 și 410 nm, Figura 2.5.

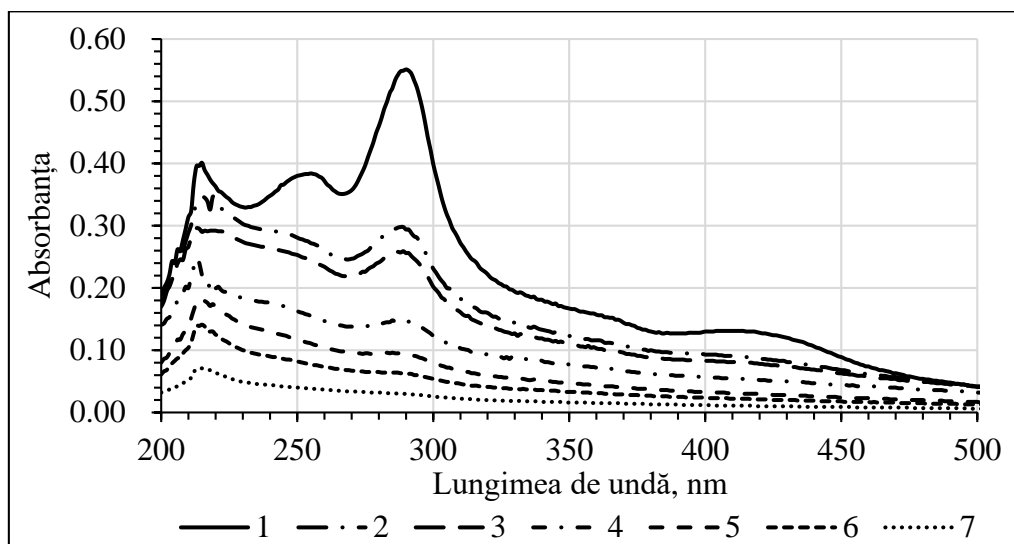


Figura 2.5 Spectrele UV-Vis ale extracțiilor repetate 1-8 din aceeași probă de nuci.

Următoarele spectre ale extracțiilor consecutive sunt mai sărace în vârfuri. La al doilea și al treilea extracție, vârfurile de la 256 și 410 nm se manifestă doar ca umeri slabi. După a patra extracție, acești umeri dispar complet. Considerăm, că formele oxidate - substanțe care și-au îndeplinit deja rolul fiziologic, sunt extrase în primul rând, însă substanțele neoxidate, care rămân încă în rezervă, sunt extrase mai greu. Sistemul integrat de absorbție a extractelor în intervalul studiat corespunde unei valori liniare model, care este confirmată de o valoare ridicată a credibilității aproximației, $R^2 = 0,9849$, Figura 2.6. Astfel, putem concluziona că conținutul global de substanțe extrase scade, de asemenea, lent și în mod liniar. Extracția componentelor peliculelor poate fi foarte dificilă din cauza atașamentului peliculei la țesutul lipidic al miezului.

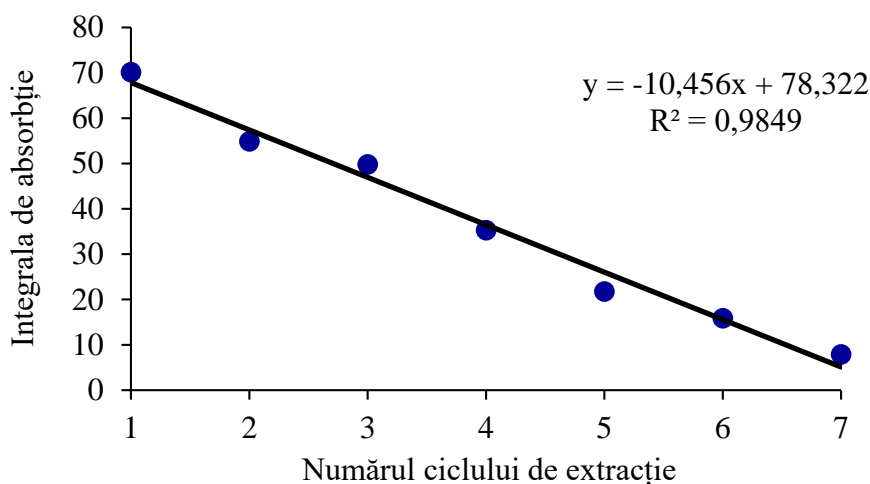


Figura 2.6 Modelul liniar integral de absorbție a luminii.

Modificări ale compoziției extractului. Spectrele de absorbție electronică permit interpretarea principalelor componente ale extractelor din pelicula miezului de nucă. În special, semnalele la 250 nm și 410 nm pot fi atribuite juglonei și altor naftochinone [18,19]. Semnalul la 290 nm corespunde absorbției polifenolilor, în special a unor derivați ai acidului galic [10] Poate fi observat, că valorile de absorbție satisfac trendului exponențialul descrescător al modelelor matematice, valorile R^2 respective fiind ridicate, Figura 2.7.

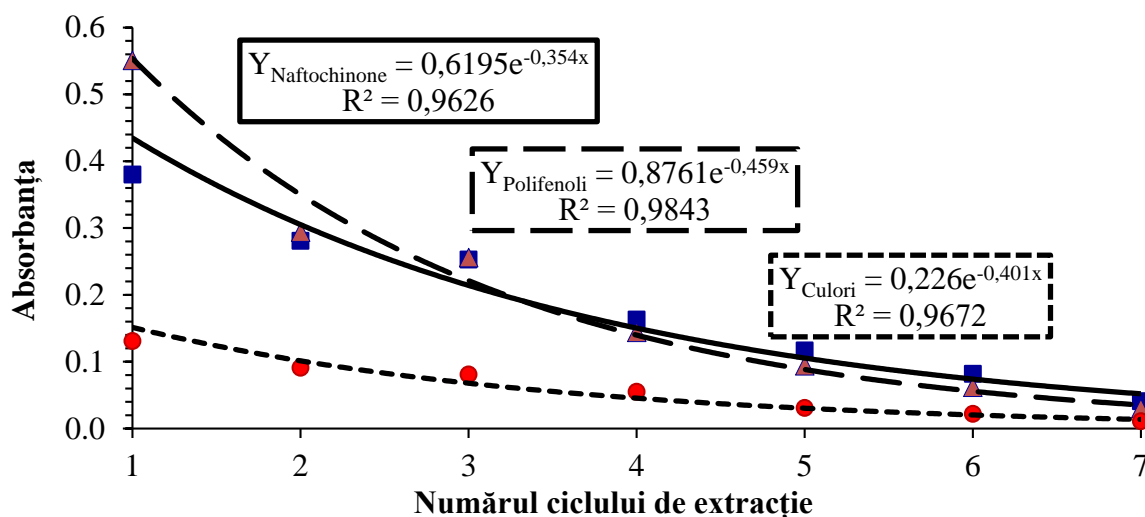


Figura 2.7 Spectre UV-Vis ale extracțiilor consecutive, modelul exponențial.

Intensitatea culorii extractelor este exprimată cantitativ prin absorbția luminii în domeniul vizibil. Deoarece atât polifenolii, cât și naftochinonele sunt responsabile de formarea culorii și gustului miezului de nucă, se poate observa că cantitatea de polifenoli și de naftochinone din peliculă scade exponențial, respectiv, în același mod **crește** calitatea senzorială a miezului defenolizat. Îmbunătățirea calității miezului are loc datorită scăderii intensității culorii și a diminuării gustului amar, cauzat de naftochinone.

În același timp, natura exponențială a curbelor prezentate în figura 6, demonstrează că sunt necesare circa 7...8 cicluri de extracție pentru eliminarea completă a polifenolilor și naftochinonelor din pelicula miezului de nucă.

Modelul de extractorului cilindric rotitor. Miezul nucilor are o formă foarte complexă, care influențează considerabil volumul spațiului „liber” în partida de nuci, supusă extracției. De aceea noi am presupus, că volumul reactorului (extractorului) influențează extracția substanțelor colorate de pe suprafața miezului. Cunoașterea acestei dependențe este necesară pentru studii reproductibile a proceselor de extracție a substanțelor biologice active în laborator. Evident, că volumul propriu al extractorului va influența gradul de umplere a acestui reactor. Pentru reducerea costului cercetărilor (utilizării materiei prime și solvenților) este necesară cunoașterea volumului minim de reactor de formă cilindrică, după atingerea căruia influența dimensiunii reactorului asupra eficienței de extracție poate fi considerată constantă.

Folosind paharele Berzellius de diferite volume nominale, a fost calculat gradul lor de „umplere” cu miez de nucă, U , exprimat în procente. Au fost construită curbă $U = f(V)$, care, conform procedurilor standard de analiza matematică din Excel, corespunde cel mai îndeaproape modelului polinomial de tip $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$, Figura 2.8. Corectitudinea modelului obținut este confirmată de valoarea ridicată a credibilității aproximației $R^2 = 0,9996$.

Ecuatie de gradul 3, dar mai ales – aranjarea punctelor experimentale, după care aceasta ecuație a fost construită – demonstrează, că gradul de umplere a unui extractor cilindric cu jumătăți de nuci depinde neliniar de volumul reactorului. Gradul constant de umplere a reactorului de laborator, prin urmare, reproductibilitatea rezultatelor, obținute în acest reactor, pe scara mai mare (industrială), poate fi obținută numai pentru reactoarele de laborator cu $V \geq 750 \text{ cm}^3$. În acest caz, „umplerea” reactorului va constitui $U = 48 \pm 2 \%$, iar ponderea spațiului liber, care poate fi ocupat de extractant, va constitui $L = 52 \pm 2 \%$ din volumul reactorului.

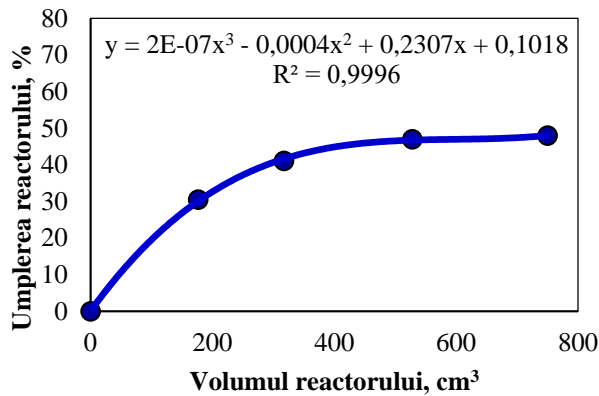


Figura 2.8 Umplerea reactorului cu miez în funcție de volum, model matematic.

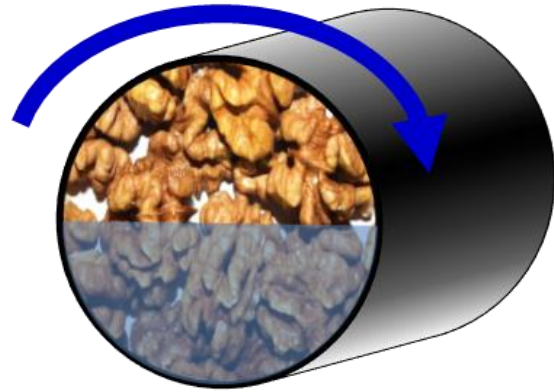


Figura 2.9 Schema de extracție a nucilor într-un reactor cilindric rotator orizontal.

Pentru a micșora consumul extractantului, am propus să efectuăm extracția, folosind un reactor cilindric rotativ, situat orizontal, Figura 2.9. În acest caz volumul extractantului poate fi micșorat de 2 ori, și va constitui $26,0 \pm 1,5\%$ din volumul reactorului cilindric rotativ cu $V \geq 750 \text{ cm}^3$. La o rotație deplină a extractorului cilindric astfel umplut, se asigură contactul perfect între suprafața neregulată a nucilor și extractantul în întreg volum al reactorului.

Utilizând matrice de tip EFF 2^{3-1} (experimentul factorial fracționat binivellar trifactorial), au fost obținute compoziții de extractanți, în care au fost realizate următoarele valori ale factorilor de influență:

- Factor X_1 – concentrația volumetrică a alcoolului etilic: $X_{1(-)} = 5\%$, $X_{1(+)} = 15\%$
- Factor X_2 – concentrația carbonatului de sodiu anhidru, Na_2CO_3 : $X_{2(-)} = 1,0\%$, $X_{2(+)} = 3,0\%$
- Factor $X_3 = X_{12}$ – concentrația enzimei: $X_{1(-)} = 0,02\%$, $X_{1(+)} = 0,08\%$

Extracția nucilor a avut loc în extractor cilindric, umplut cu nucii, și „semiumplut” cu extractant, la viteza rotațiilor 30 rot/min timp de 3 minute. Experiențele au fost realizate în două repetări (seriile **A** și **B**). În Figura 2.10 sunt prezentate spectrele extractelor 1-4 pentru seria **A**.

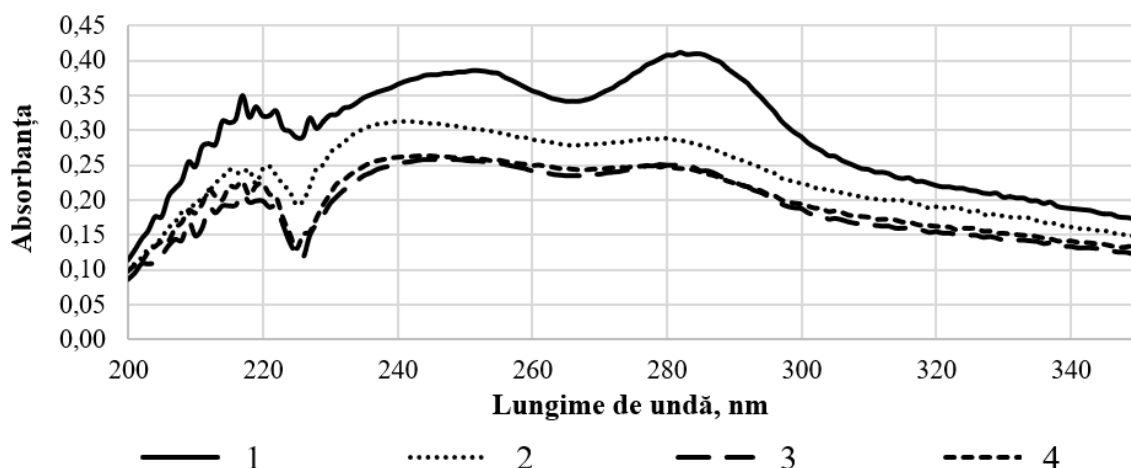


Figura 2.10 Spectrele electronice ale extractelor 1-4 din pelicula, conform planului EFF 2^{3-1} .

Spectrele electronice, prezentate în Figura 2.10 conțin câte două picuri reprezentative. Absorbția la 240-250 nm poate fi atribuită naftochinonelor, în special juglonei. Absorbția în regiunea 275-285 nm aparține substanțelor fenolice [19].

Au fost elaborate ecuațiile de regresie, care cuantifică influența factorilor X_1 (etanol), X_2 (Na_2CO_3), X_3 (enzima pectolitică) asupra extracției naftochinonelor (Ecuația 2.5, $A_{250\text{nm}}$) și a polifenolilor (ecuația 2.6, $A_{280\text{nm}}$):

$$A_{250\text{nm}} = 0,313X_0 + 0,021X_1 - 0,006X_2 + 0,010X_3 \quad (2.5)$$

$$A_{280\text{nm}} = 0,313X_0 + 0,026X_1 - 0,002X_2 + 0,011X_3 \quad (2.6)$$

Unii compuși biologic activi identificați în pelicula miezului de nucă. Pentru a identifica substanțele care cauzează înnegrirea treptată a miezului de nucă, polifenolii din pelicula miezului de nuci din soiul „Cogâlniceanu” au fost separați prin extracție exhaustivă asistată cu ultrasunete. Pentru identificarea polifenolilor extrași, a fost utilizat sistemul HPLC „Agilent 1200” cu detector de masă cu un singur cuadрупol și cu detector de masă cu diodă (Diode Array Detector - DAD).

Separarea compușilor extrași a fost realizată cu ajutorul coloanei C18 „Eclipse XDB”, 4,6×150 mm, dimensiunea particulelor 5 μm, utilizând gradientul fazelor mobile A și B la 25 °C, cu un debit de 0,5 mL/min. Faza A: apă cu 0,1 % acid acetic; Faza B: acetonitril cu 0,1 % acid acetic. Spectrele UV-Vis au fost înregistrate în intervalul 200...600 nm.

Cromatogramele au fost analizate la lungimile de undă $\lambda_1 = 280\text{nm}$ și $\lambda_2 = 360\text{nm}$.

Tabelul 2.3

Compușii fenolici, identificați în extractul din pelicula miezului de nuci utilizând metoda HPLC/MS

R_t , min	λ_{max} , nm	HM^+ , m/z	Compus identificat	ω , %
3,44	230	501	2,3-Hexahidroxidifenaloil-glucoză	17,9 ± 1,1
3,84	230	339	Acid 2,3-Hexahidroxidifenilic	2,6 ± 0,7
4,50	250	485	Digaloil-glucoză	6,4 ± 2,0
9,63	250	332	Galoil-glucoză	3,6 ± 1,3
11,30	280	579	Procianidină dimer	20,5 ± 2,5
12,62	280	291	Catehină	17,2 ± 2,4
13,16	280	291	Epicatehină	8,2 ± 1,4
14,25	250	941, 924	Pentagaloil glucoză	7,9 ± 1,7
14,99	280, 360	936	Casuarictină	8,2 ± 3,0
16,22	280, 360	303	Acid elagic	7,6 ± 2,1

Eliminarea eficientă a polifenolilor și naftochinonelor din miezul de nucă se realizează în mediu bazic, NaOH $0,005 \pm 0,001$ %, cu cantități moderate de alcool etilic $7,5 \pm 1,5$ %. Prezența enzimei pectolitice poligalacturonază, $0,011 \pm 0,001$ %, contribuie semnificativ la extracția substanțelor colorate din peliculă. Rolul enzimei constă în destabilizarea și hidroliza matricei biopolimerice a peliculei.

Modificările calității miezului în timpul extracției sunt puternic influențate de procesele de hidratare și de îmbibare. În mod evident, gradul de hidratare crește pe măsură ce cantitatea de alcool etilic din extract scade. Hidratarea, însoțită de creșterea volumului, dar și de distrugerea matricei biopolimerice, contribuie la extragerea substanțelor colorate și la desprinderea peliculei de pe suprafața miezului. Formele colorate și oxidate ale componentelor peliculei sunt extrase cu eficiență descrescătoare conform modelelor exponențiale: $Y = Ae^{kx}$, $k \in (-0,40 \pm 0,06)$.

Extracția consecutivă a substanțelor fenolice și a naftochinonelor, efectuată la temperatura camerei, contribuie la îmbunătățirea semnificativă a aspectului exterior (culoare) și a gustului miezului de nucă prelucrat.

S-a demonstrat, că eficiența umplerii reactorului cilindric de laborator depinde considerabil de volumul reactorului. Gradul de umplere a extractorului cilindric se supune funcției polinomiale de ordinul 3. Funcția stabilește valoarea volumului optim al extractorului cilindric, $V_{\text{optim}} = 750 \text{ cm}^3$, la care gradul de umplere atinge valorile maxime, $U_{\text{max}} = 48 \pm 2 \%$, respectiv, nucile și extractantul se utilizează în mod cel mai rațional. Pentru un extractor cilindric rotativ (reactor), umplut cu jumătăți și sferturi de nuci, având $V_{\text{reactor}} \geq 750 \text{ cm}^3$ și situat în mod orizontal, volumul extractantului nu poate fi mai mic de $26,0 \pm 1,5 \%$ din volumul reactorului. Extracția substanțelor fenolice colorate și incolore, efectuată în extractor cilindric orizontal rotativ, se accelerează sub influența alcoolului și a enzimei pectolitice, și este influențată negativ de concentrația bazei din compoziția extractantului în domeniul studiat al concentrațiilor.

Extracția preventivă a polifenolilor biologice activi în stare neoxidată din miez înainte de prelucrarea tehnologică a acestuia ar putea îmbunătăți în mod semnificativ calitatea unor „deșeuri” alimentare atât de valoroase precum ar fi turta, obținută din miez de nucă.

2.2. Protecția activității biologice a semințelor prin acoperirea cu compoziții comestibile biopolimerice

Biopolimeri de origine animală și vegetală își găsesc aplicația pe scară largă în industria alimentară, fiind destul de accesibile, și ușor procesabile tehnologic. Valorificarea biopolimerilor (de exemplu, polizaharidelor de tipul amidonului sau celulozei) din sursele naturale este o etapă semnificativă care contribuie la rezolvarea problemelor majore de mediu. Avantajul principal al biopolimerilor constă în biodegradarea acestora în condiții aerobe, realizată într-un mediu larg de temperaturi, flux de aer și umiditate suficientă.

Pelicula subțire din biopolimeri comestibili prezintă un strat de grosimea micrometrilor din materialul, care acoperă semințe, fructe sau alte alimente, în general, un obiect biologic, manifestând un efect de barieră împotriva factorilor distructivi fizici și chimici ai mediului ambiant.

Pelicula din biopolimeri, creată pe suprafața unor alimente, de fapt, imită rolul protector al peliculelor biopolimerice naturale, Figura 2.10a. Pelicule din biopolimeri se consumă împreună cu alimentele, respectiv, trebuie să corespundă condițiilor de siguranță și igienă alimentară.

Rolul biologic al polizaharidelor formatoare de mucus din semințele de *Linum* (Figura 2.11b) este de a proteja endospermul uleios de cantități mici de apă, dar și de a reține și de a doza cantități mari de apă în timpul germinării. Polizaharidele principale ale semințelor de in sunt arabinoxilan și arabinogalactan.

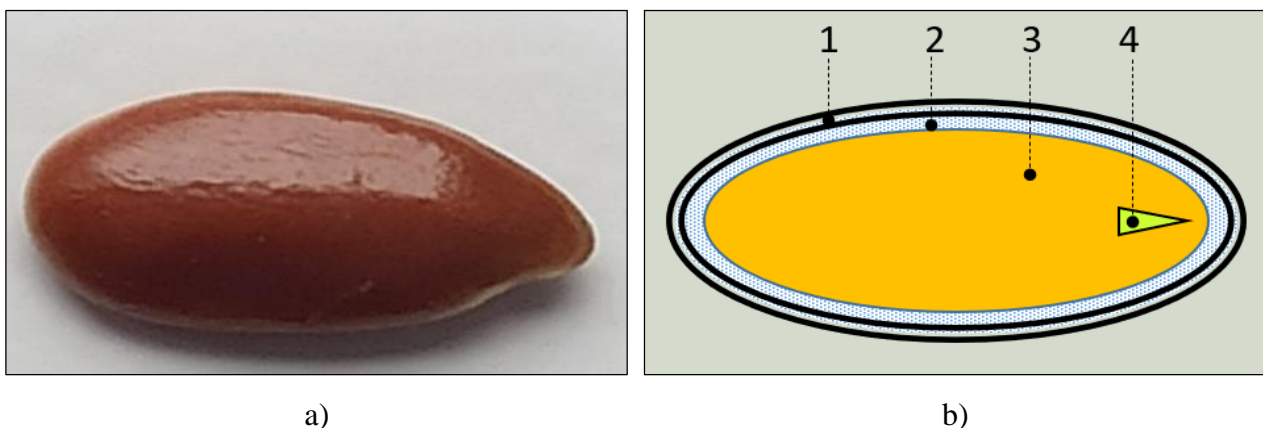


Figura 2.11 Sămânță de in (mărire liniară 12 ori) (a); structura seminței de in (b):
1 – cuticulă lignificată, 2 – polizaharidele hidrofiele de mucus (arabinoxilan, arabinogalactan),
3 – endospermul proteic/uleios, 4 – germenul.

Arabinoxilanul este polimerul xilozei cu ramuri laterale scurte de 1...2 unități de arabinoză. Această structură este foarte asemănătoare cu structura dendrimerilor – molecule asemănătoare ariciului, capabile să prindă alți compuși în cavitățile lor mari prin mecanismul incluziunii moleculare. Spre deosebire de dendrimeri, arabinoxilanul și arabinogalactanul sunt macromolecule cu structură asemănătoare sârmei ghimpatе, care sunt, capabile să formeze cavități mari, Figura 2.12.

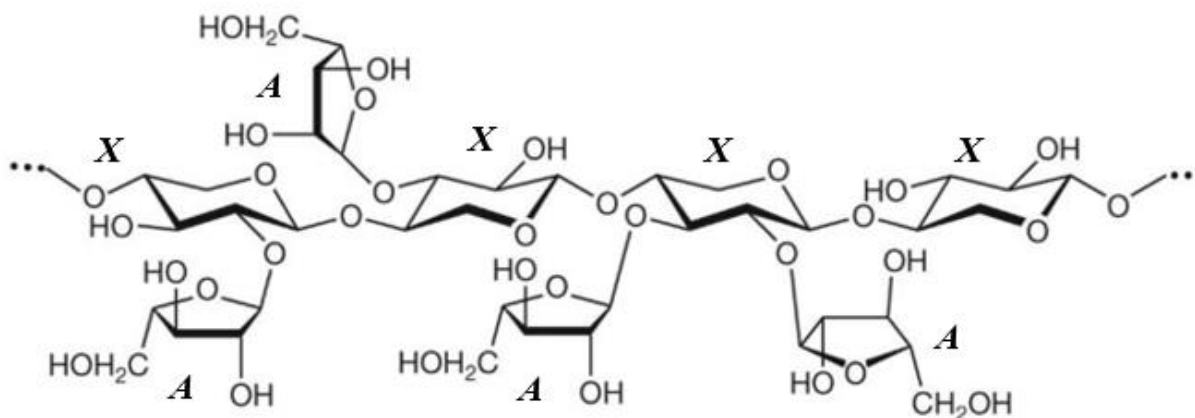


Figura 2.12 Structura arabinoxilanului: lanțul din resturi policondensate de xiloză, X, grefat cu resturi de arabinoză, A : { ... X(A) – X(A) – X(A)₂ – X ... }.

Multe tehnologii de producere a alimentelor necesită aditivi cu capacitate mare de reținere a apei. Așadar, turtă, obținută la presarea semințelor de in, este o sursă foarte importantă a acestor aditivi. Presarea tradițională la rece a uleiului duce inevitabil la un contact intens și la amestecarea țesuturilor semințelor și la captarea diferiților compuși instabili de către biopolimeri. Susținem, că extracția preventivă a arabinoxilanului/arabinogalactanului dintr-o sămânță întreagă ori abia zdrobită reprezintă o modalitate de a obține muco-polizaharide în stare destul de pură, fără lipide și proteine în calitate de balast, care destabilizează aspectul și funcționalitatea polizaharidelor respective. Din acest punct de vedere, pentru utilizarea eficientă a tuturor compușilor din semințe de in, uleiul trebuie presat doar după extracția polizaharidelor.

Efectele naturale protectoare ale peliculelor din polizaharide pot fi folosite pentru protecția lipidelor în cadrul sistemelor, care nu au un astfel strat de peliculă. Astfel, ideea utilizării peliculelor protectoare din biopolimeri a fost sugerată de natură.

Peliculele comestibile din biopolimeri cu efectele protectoare în compoziția produselor alimentare contribuie la normalizarea conținutului de substanțe aromatice și umidității, la scăderea intensității proceselor de respirație semințelor, fructelor și legumelor, acoperite cu pelicule protectoare biodegradabile [20]. După unele surse actuale, se constată acțiunea lor pronunțată împotriva radiațiilor de lumină, care este similară cu acțiunea anti-UV ale materialelor polimerice compozite [21].

Materialele biopolimerice, obținute prin prelucrarea polimerilor naturali, cum ar fi polizaharidele, proteinele, trigliceridele (uleiurile vegetale) polimerizate, reziduuri fibroase din diferite produse agricole, pe lângă faptul că sunt biodegradabile, pot avea un rol considerabil în rezolvarea problemelor de mediu. Biosinteza cu ajutorul culturilor bacteriene ale materialelor biodegradabile duce la obținerea materialelor asemănătoare cu cele de origine vegetală (de tipul poliesterilor, polizaharidelor). Aceste materiale de asemenea pot fi obținute prin procedeele chimice din surse naturale regenerabile.

Materiale și metode. Au fost utilizate jumătăți și sferturi de miez de nuci de soiul „Călărăși”. Înainte de a fi acoperite cu pelicule comestibile, nucile au fost supuse procesului de defenolizare [22, 23] cu unele modificări, folosind metoda extracției cu utilizarea soluției care conține: etanol 15 %, carbonat de sodiu 0,5 % și enzima pectolitică oenologică galacturonază

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

(„Laffort”, Franța) – 0,02 %. Rolul enzimelor pectolitice constă în favorizarea extracției substanțelor biologice active din matrice polimerică a peliculei prin destabilizarea hemicelulozelor acesteia.

Miezul defenolizat a fost supus uscării la întuneric la temperatura camerei, până la atingerea umidității constante. Apoi a urmat procesul de acoperire cu compoziții biopolimerice și analizele organoleptice a produsului, adică, a miezului acoperit.

Pentru acoperirea miezului cu diferite compoziții biopolimerice, au fost utilizat ca agenți: soluție pectină 2 % în apă, compozițiile pectina cu clorură de calciu anhidră (a câte 2 %, arabinoxilan + pectină (a câte 2 %), arabinoxilan + pectină + clorură de calciu.

Proba martor și toate probele obținute ale nucilor procesate au fost apreciate de un grup competent, alcătuit din cinci experți. Au fost analizate aspectul general (culoarea peliculei și a miezului de nucă) și gustul nucilor, acoperite cu pelicule biopolimerice.

Rezultate și discuții. O etapă preliminară importantă pentru acoperirea miezului cu pelicule protectoare este defenolizarea. Controlul eficienței procesului de defenolizare se efectuează spectrofotometric. Valorile absorbantilor la 410 nm și la 250 nm se atribuie, respectiv, juglonei și diferitor naftochinone [24, 25]. Absorbanta la 290 nm corespunde polifenolilor biologici activi, în special, gallatilor glucozidați [26].

Procesul de acoperire cu compoziții din biopolimeri include câteva etape:

1. Tratarea cu soluții ori compoziții complexe din arabinoxilan și pectină;
2. Uscarea miezului la temperatura de 38...40 °C cu un jet de aer cald, în decurs de 7...8 minute;
3. Pulverizarea nucilor uscate cu soluție de clorură de calciu (în caz necesar).
4. Uscare în condiții similare punctului 2.

Etapetele menționate se realizează minim de trei ori până la obținerea produsului. Spectrele extractelor ale miezului acoperit demonstrează efectul protector a peliculelor respective în comparație cu proba de control, care nu a fost acoperită cu compoziții polimerice, Figura 2.13.

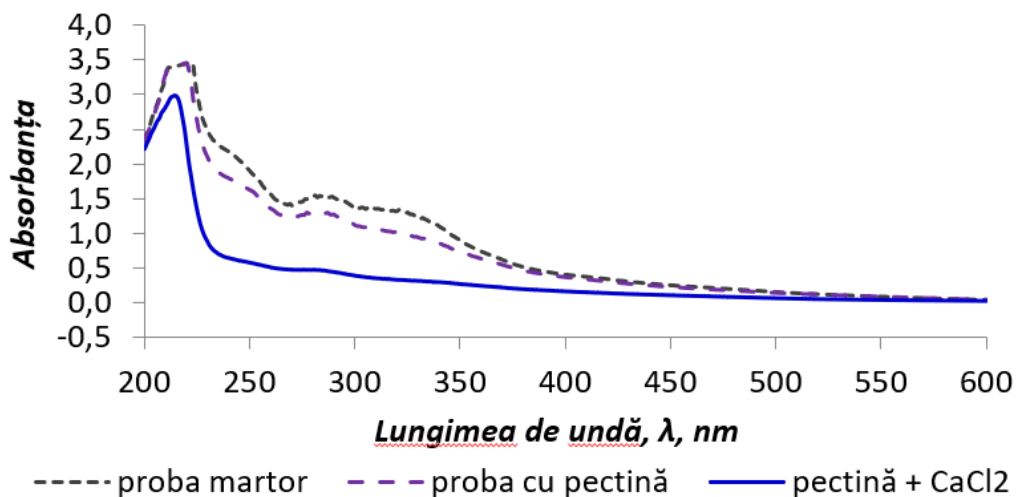


Figura 2.13 Spectrele extractelor din nucile acoperite cu compoziții biopolimerice.

Determinarea grosimii peliculelor pe suprafața nucilor este aproape imposibilă, deoarece nu se cunoaște suprafața exactă a miezului. De aceea pentru determinarea parametrilor fizico-mecanici ai peliculelor (densitatea și grosimea), aceste pelicule au fost formate la suprafața lamelelor de portobiect, care pot fi măsurate cu exactitate, Figura 2.14. Considerăm, că parametrii obținuți din Tabelul 2.4 vor fi identici pentru cazul formării peliculelor pe suprafața nucilor în aceleași condiții de acoperire cu straturi biopolimerice.

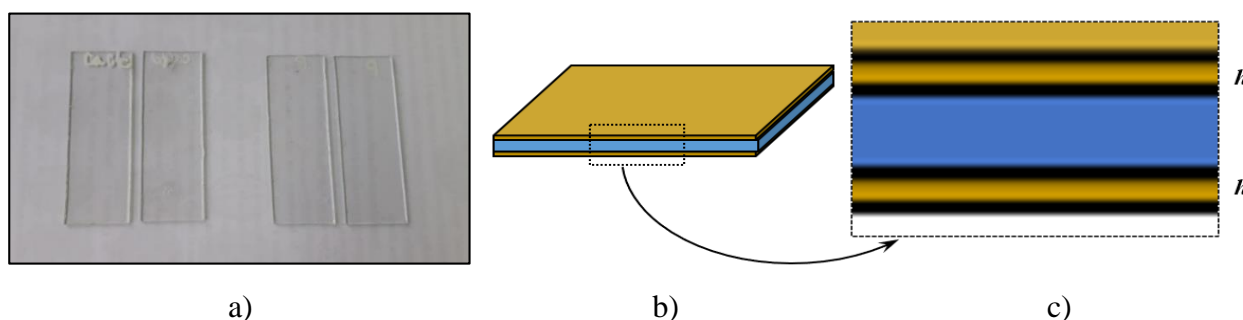


Figura 2.14 Plăci de port obiect, acoperite cu pelicule din compoziții (a); schema lamelei acoperite cu strat compozit vizualizat (b); secțiune transversală (mărită ilustrativ) (c).

Tabelul 2.4

Parametrii fizici ai straturilor biopolimerice

Parametrii peliculelor	Pectină + CaCl ₂	Pectină	Pectină + Arabinoxilan + CaCl ₂	Pectină + Arabinoxilan
S, cm ²	80,6	78,0	79,5	79,5
Δm, g	0,006	0,003	0,006	0,003
h, microni	9,5	4,9	9,6	4,8

Nota: S – suprafața lamelei, Δm – creșterea de masă a lamelei după depunerea peliculei, h – grosimea peliculei.

Păstrarea (depozitarea) nucilor în perioada de timp între recoltare și procesare este o cerință importantă pentru atingerea unui rezultat corespunzător, inclusiv în cadrul procesului de acoperire a miezului de nuci cu pelicule din polimeri biodegradabili.

Condițiile de depozitare a nucilor trebuie să asigure conformitatea lor cu stipulările Codex Alimentarius CAC / RCP 6-1972.

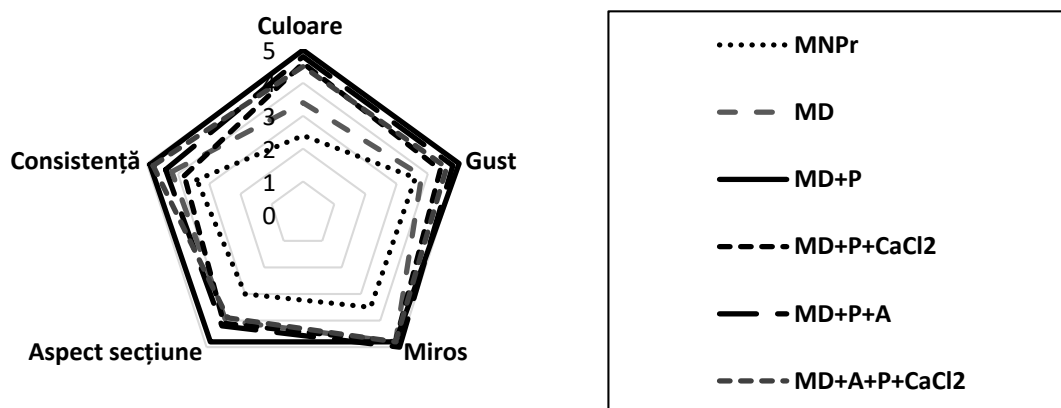


Figura 2.15 Profilul senzorial a probelor de nuci acoperite cu biopolimeri: MNPr - miez neprelucrat; MD - miez defenolizat; MD+P - miez defenolizat + pectina; MD+P+CaCl₂ - miez defenolizat + pectina + CaCl₂; MD+P+A – miez defenolizat + pectina+ arabinoxilan; MD+P+A+CaCl₂ – miez defenolizat + pectina + arabinoxilan + CaCl₂.

Analiza senzorială a demonstrat, că probele prelucrate cu biopolimeri au un aspect și culoare caracteristică miezului natural și sunt bine apreciate după miros și gust, Figura 2.15.

Proba **MD+P** (miezul defenolizat acoperit cu pelicula din pectină curată) a obținut un punctaj maximal. Proba a fost apreciată înalt pentru aspectul, culoarea, precum și gustul fără unele senzații străine, corespunzător miezului natural de nucă.

2.3. Studiarea influenței factorilor tehnologici asupra stabilității coloranților naturali în sisteme-model alimentare

Coloranți alimentari, sintetici și naturali, posedă capacitatea de a îmbunătăți aspectul și calitățile comerciale ale produselor alimentare. Păstrarea culorii proprii ale materiilor vegetale în timpul procesării lor în produse alimentare, respectiv, asigurarea calității senzoriale ale alimentelor, prezintă o sarcină importantă. Produsele alimentare se suplimentează cu coloranți în scopul restabilirii culorii naturale, modificate în rău pe parcursul procesării, ambalării, păstrării și comercializării. Coloranții alimentari se utilizează și pentru a mări atractivitatea și vânzările ale unor produse incolore. În afară de impactul direct asupra aspectului alimentelor, coloranții, fiind biologic activi datorită structurii lor nesaturate, prezintă un factor important pentru asigurarea funcționalității alimentelor. În legătura cu reactivitatea chimică înaltă a coloranților naturali, este nevoie de cunoașterea influenței factorilor tehnologici asupra stabilității lor în sisteme alimentare.

Materiale și metode. Determinarea culorii probelor prin metoda analizei digitalizate Red-Green-Blue (RGB). Determinarea și digitalizarea culorii probelor în stare solidă (uscată) se efectuează cu utilizarea metodei CIELab [27, 28]. Totodată, determinarea nuanței exacte a culorii probelor în starea umedă reprezintă unele greutăți, care impun utilizarea altei metode, bazate pe determinarea codului RGB (Red:Green:Blue = Roșu:Verde:Albastru), în care intensitatea componentei respective este redată de trei byte de informație [29]. Imaginile probelor se prelucrează cu ajutorul aplicației, care determină codurile RGB ale pixelilor alese [30]. Pentru a reduce din neomogenitatea inevitabilă a culorii, codurile RGB au fost înregistrate în trei puncte, situate echidistant. Media aritmetică, calculată pentru fiecare byte, se rotunjește doar la un număr întreg, dat fiind faptul, că codul RGB este format din numere întregi.

Analiza HPLC a compusului cartamină. Pentru identificarea cromatografică și aprecierea stabilității cartaminei, eluția s-a efectuat izocratic cu amestec H₂O (59) : MeCN (30) : MeOH (10) : CF₃COOH (1). Cromatogramele s-au analizat la 520 și 404 nm, care corespund absorbției a cartaminei roșii și a deoxiglucalconelor galbene.

Stabilitatea complexului cartamină-celuloza (CCC) în stare umedă : influența temperaturii pH-ului și timpului. Descompunerea completă a cartaminei în soluție apoasă la temperaturi > 50 °C are loc în 1-3 ore. S-a raportat, că degradarea cartaminei în mediul apos duce la formarea unui produs galben neidentificat definitiv, probabil, o chalconă [31]. Dispariția cartaminei în hainele de bumbac, expuse factorilor agresivi, s-a observat după 500-1500 ore.

Degradarea cartaminei se observă prin scăderea densității optice la 520 nm. În același timp, brațul la 404 nm, vizibil în spectrele UV-Vis a cartaminei, se transformă într-un vârf pronunțat, Figura 2.16. Un vârf similar cu $\lambda_{\max} = 404$ nm este observat și pentru precursorul biochimic al cartaminei, precartamina, care conține două fragmente separate de chinochalconă, fiecare cu 8 perechi de electroni conjugate.

După cum a fost menționat, cartamină în soluție este extrem de instabilă și degradează imediat după extracția din CCC. Degradarea rapidă a cartaminei în soluții apoase face dificilă evaluarea extracției acesteia din celuloză direct prin absorbția la 520 nm. Spectrele UV ale extractelor arată prezența formelor descompuse și nedescompuse în funcție de factori fizici, Figura 2.17.

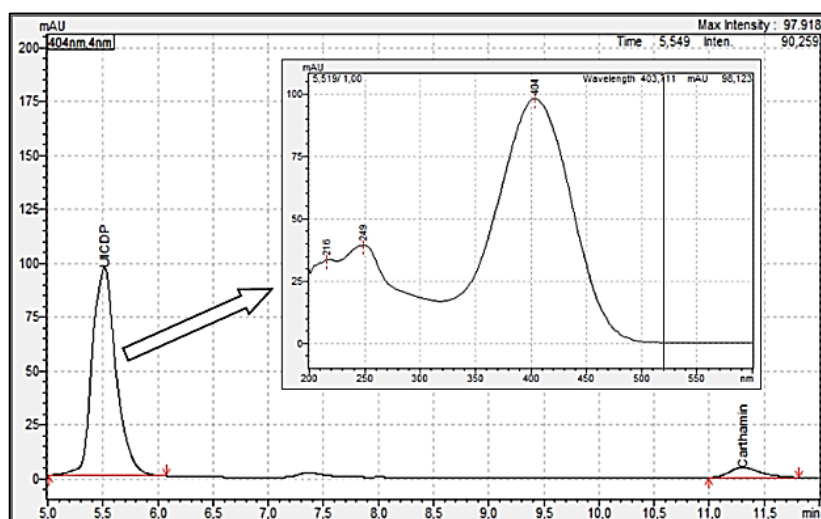


Figura 2.16 Spectrul UV-Vis/PDA a chalconei – produsului de descompunere a cartaminei.

Prezența unui vârf de absorbție a produsului de degradare a cartaminei la 404 nm face posibilă utilizarea unui punct izobestic determinat experimental la 462 nm și calcularea cantității totale de cartamină, extrase din CCC. De asemenea, trebuie luată în considerație absorbția suplimentară, cauzată de prezența nanoparticulelor de celuloză, care se manifestă prin absorbția la 600 nm. La această lungime de undă nici cartamina, nici produsul neidentificat de degradare al cartaminei, nu absoarbe lumina.

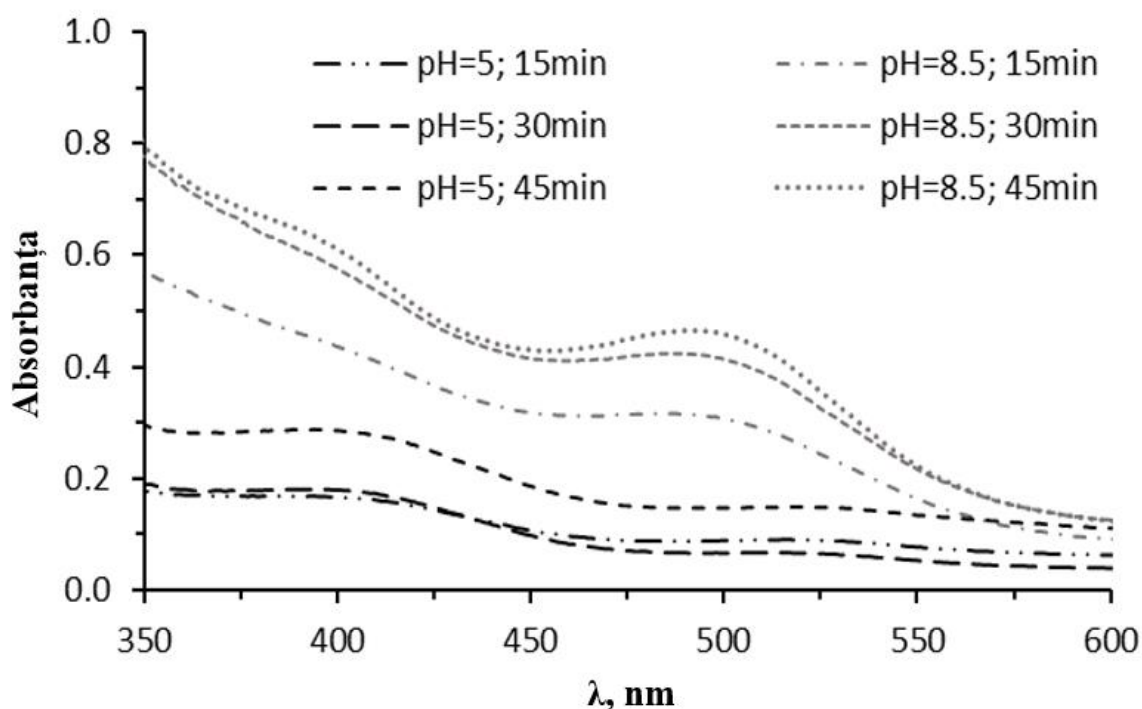


Figura 2.17 Spectrele ale extractelor la 50 °C din complexul cartamina-celuloză.

Stabilitatea culorii complexului cartamină-celuloză în intervalul de temperatură de la 60 °C la 70 °C prezintă cel mai mare interes din punctul de vedere al utilizării ulterioare a acestuia în alimente, în special în produsele lactate, astfel că procesul de pasteurizare se realizează în regimuri de temperatură similare.

Tabelul 2.5

Stabilitatea Complexului Cartamină-Celuloză, S_{CCC}, %, în rezultatul simulării tratamentelor tehnologice în sisteme-model

Temperatura, °C	Durata, min	pH = 3,9	pH = 5,0	pH = 8,5
50	15	96,1 ± 0,5	93,8 ± 0,8	58,6 ± 4,8
	30	94,6 ± 0,7	92,1 ± 1,0	46,6 ± 6,3
	45	94,0 ± 0,7	89,9 ± 1,2	42,3 ± 6,8
Temperatura, °C	Durata, min	pH = 4,0	pH = 5,0	pH = 6,0
60	15	94,6 ± 0,7	91,8 ± 1,0	84,3 ± 1,9
	30	93,4 ± 0,8	90,8 ± 1,1	72,0 ± 2,1
	45	89,3 ± 1,3	79,0 ± 2,5	88,8 ± 1,3
70	15	93,8 ± 0,8	89,7 ± 1,3	77,0 ± 2,7
	30	92,7 ± 0,9	88,9 ± 1,3	-
	45	92,1 ± 1,0	87,8 ± 1,5	72,8 ± 3,2

Din datele prezentate în Tabelul 2.5, rezultă că CCC este destul de stabil (S_{CCC} este mai mare de 90%) la valorile pH-ului de 5,0 și mai mici, la temperaturi de 50-60 °C, în interval de 30 de minute. Extracția cartaminei din faza de celuloză în soluție în condiții statice la pH > 5,0 este mult mai exprimată în interval de 15 minute chiar la temperatura de 50 °C.

Din analiza Tabelului 2.5 poate fi făcută concluzie, că pentru utilizarea tehnologică a complexului cartamina-celuloza în calitate de colorant alimentar, pH-ul produsului nu trebuie să depășească 5,0, iar pre-procesarea poate avea loc la temperaturi de 60-70°C și nu trebuie să dureze mai mult de 30 de minute.

Particularitățile profilului RGB ale soluției de cartamina și a complexului cartamina-celuloză în starea umedă (îmbibată). Studiul comparativ al stabilității și profilului RGB, a demonstrat, că cartamina se comportă diferit în soluție și în faza celulozei microcristaline la aceleași valori ale pH. Astfel, la pH > 6, cartamina absorbită pe celuloză capătă culoarea violetă; la același pH soluțiile cartaminei au diferite nuanțe portocalii.

În cadrul sistemelor alimentare practic întotdeauna este prezentă o cantitate mare de apă. Din această cauză prezintă interes studierea comparativă a culorii cartaminei în soluție și a CCC în forma umedă. Vizual, soluțiile apoase ale cartaminei au patru zone de culoare: portocaliu, portocaliu-roz, roz și bej, Tabelul 2.6.

Datele digitalizării culorii arată, că valoarea componentei Verde (G, green) scade semnificativ în intervalul pH = 3-6, împreună cu creșterea valorilor ale componentelor Roșu (R, Red) și Albastru (B, Blue). Profilurile RGB ale soluțiilor de cartamină, evident, corelează bine cu spectrele lor de absorbție în regiunea vizibilă.

Probele umede ale CCC au fost obținute prin introducerea mostrelor complexului uscat (0,1g) în soluții cu pH-ul respectiv, agitarea ușoară timp de 15 minute, clătirea cu aceeași soluție-model și filtrare. Mostrele umede au fost imediat supuse analizei RGB, Tabelul 2.6.

În intervalul pH 1...5, probele proaspăt filtrate ale complexului în stare umedă au o culoare magenta adâncă. La pH 6...9, complexul capătă culoarea coacăzelor negre, care este total absentă în gama culorilor a soluțiilor de cartamină. Am presupus, că o astfel de „anomalie” poate fi explicată prin influența semnificativă a celulozei asupra stării grupurilor cromofore și asupra structurii moleculei de cartamină în ansamblu.

Tranziția lină (moale) a culorii cartaminei de la roșu la portocaliu în intervalul de pH de la 6 la 10 în soluții apoase se explică prin influența complexă a tautomerismului ceto-enolic, dar și de conversia fenolului în fenolați, care la rândul său, suferă tautomerism fenol-chinonic, îndeosebi în medii alcaline [14].

Tabelul 2.6

**Valorile RGB (digitalizate) și aspectul vizual al
soluțiilor de cartamină și a complexului cartamină-celuloză umed**

pH	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Cartamina în soluții apoase										
<R>	232	233	229	234	241	240	232	230	228	224
<G>	176	165	167	161	143	133	130	137	147	176
	84	102	118	123	141	141	136	139	135	128
Culoare	Oranj	Oranj-roz			Roz				Bej	
Complexul umed cartamina-celuloză după prelucrare cu carbonat-citrat, HCl										
<R>	144	97	86	82	89	136	132	123	135	128
<G>	90	41	20	19	21	14	6	8	7	11
	139	79	59	62	65	37	31	29	36	39
Culoare	Oranj	Purpurie				Magenta				

Datorită grupărilor de p-hidroxifenil, atașate la pozițiile 9 și 9' ale cartaminei (Figura 2.18a), care pot fi considerate analogi ai moleculei de p-crezol, am emis ipoteza unei corelații între pH-ul teoretic (rezultat din transformările p-crezolului) și cel experimental corespunzător tranziției culorii, a cartaminei. Grupa hidroxi- a para-crezolului este analogică cu grupările 13-hidroxi ale cartaminei. Conform teoriei indicatorilor, intervalul de tranziție de culoare (ITC) în funcție de pH poate fi estimat prin ecuația $\text{pH}_{\text{ITC}} = \text{pK}_a \pm 1$. Pentru para-crezol, $\text{pK}_a = 10,2$, pH_{ITC} constituie 9,2...11,2 unități de pH. Acest ITC teoretic corelează cu schimbarea experimentală a culorii soluției de cartamină în portocaliu la $\text{pH} = 10$ și cu decolorarea sa pronunțată în faza de celuloză.

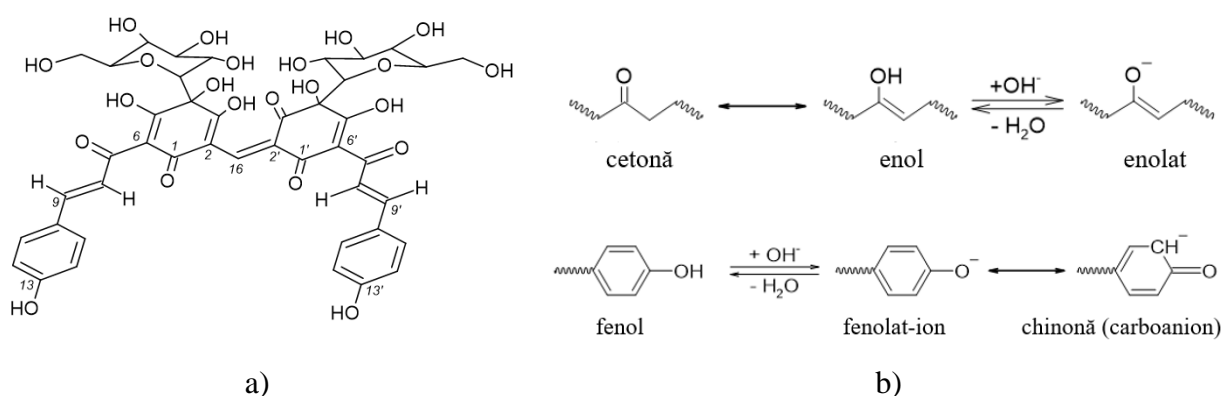


Figura 2.18 Structura chalconei cartamina (a).

Mecanisme presumabile de destabilizarea structurii și culorii în mediul bazic (b).

Mecanismul de stabilizare a cartaminei în faza celulozei. Spre deosebire de cartamina anhidră ($M = 910$), structura moleculei de cartamină hidratată ($M = 928$) asigură posibilități de rotație liberă a grupărilor chinochalconice în mediu apos în jurul carbonului (^{16}C), Figura 2.19.

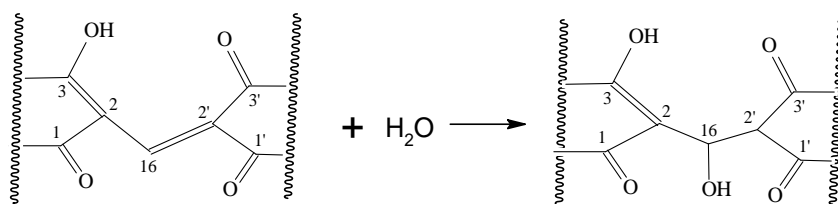


Figura 2.19 Schema procesului de hidratare a cartaminei anhidre roșii ($M = 910\text{g/mol}$) cu formarea hidrocartaminei galbene ($M = 928\text{g/mol}$)

Stabilitatea înaltă a CCC a permis să formulăm ipoteza, precum că complexarea cartaminei pe celuloză împiedică descompunerea hidrocartaminei, Figura 2.20.

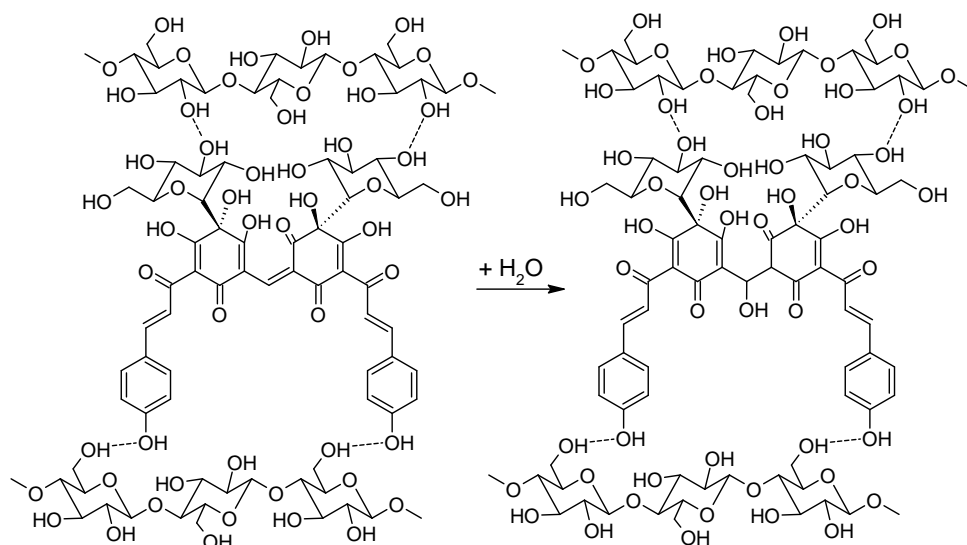


Figura 2.20 Mecanismul blocării rotirii hidrocartaminei la complexare cu celuloză.

Ipoteza despre efectul puternic al celulozei asupra stării cromoforilor a cartaminei de asemenea găsește confirmări prin analiza spectrelor FTIR, Figura 2.21. În spectrul FTIR al CCC, apar benzile noi la 2340 cm^{-1} și 2360 cm^{-1} , care nu se observă nici în spectrele de celuloză, nici în spectrele de cartamină pură în formă de pulbere. Deși în momentul de față, aceste două benzi neobișnuite nu au fost legate de noi de niciun grup funcțional specific, ele indică o interacțiune puternică între celuloză și cartamină și de aceea pot fi interpretate ca argument în favoarea formării complexului cartamină-celuloză (CCC).

În afară de benzi noi la 2340 și 2360 cm^{-1} , în spectrele FTIR se observă efecte informative în regiunea frecvențelor, caracteristice grupurilor -OH . Spectrul celulozei conține o bandă largă la 3330 cm^{-1} , atribuită legăturilor de hidrogen ale celulozei [32, 33]. În același timp, spectrul FTIR al CCC în această regiune practic coincide cu spectrul cartaminei pure. Acest efect poate fi explicat prin micșorarea ponderii legăturilor de hidrogen între macromoleculele de celuloză datorită formării legăturilor de hidrogen între cartamină și macromolecule de celuloză. Cu alte cuvinte, cartamina rearanjează legăturile de hidrogen intermoleculare ale celulozei pe sine însăși.

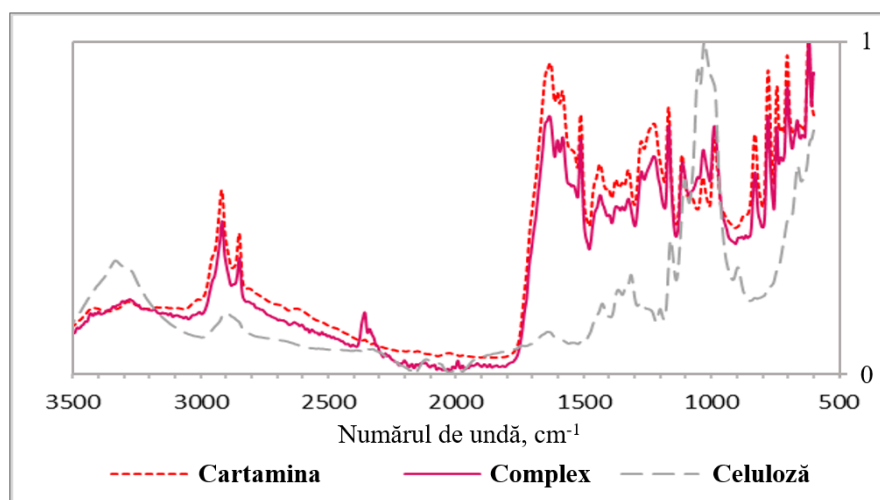


Figura 2.21 Spectrele FTIR-ATR normalizate în coordonatele adimensionale 0-1 ale pulberilor uscate de Cartamină, Complexul Celuloză-Cartamină și Celuloză.

Această observație duce la concluzia, că molecula de cartamină este fixată rigid pe celuloză și, prin urmare, își pierde capacitatea de rotație internă liberă, ceea ce îi afectează proprietățile cromoforului. „Înghetarea” rotației libere a moleculei de cartamină, respectiv, scăderea posibilităților de modificarea structurii cromoforului, ar trebui să conducă la modificările raportului RGB a luminii absorbite și reflectate, precum și la dispariția semitonurilor. Acest lucru se observă întocmai la analiza digitală a culorii mostrelor CCC, prelucrate cu soluții-model la diferit pH, Tabelul 2.6.

Comportamentul „rezervat” al profilului RGB al CCC în comparație cu cartamină pură, corelează cu datele, raportate de alți cercetători, privind faptul, că soluțiile de zahăr asigură o creștere semnificativă a stabilității cartaminei.

Rolul stabilizator al zaharurilor în ambele cazuri de asemenea poate fi explicat datorită influenței lor importante asupra scăderii activității apei în sistem. Activitățile măsurate ale apei, a_w , în probele de celuloză, cartamină și CCC, aflate 24 de ore în aceleași condiții de temperatură și presiune, și înregistrate concomitent, au fost: $a_w(\text{celuloză}) = 0,522 \pm 0,002$, $a_w(\text{cartamină}) = 0,503 \pm 0,002$, $a_w(\text{CCC}) = 0,527 \pm 0,002$. Relație $a_w(\text{CCC}) > a_w(\text{celuloză}) > a_w(\text{cartamina})$ confirmă rearanjarea legăturilor de hidrogen la formarea unui complex între celuloză și cartamină.

Stabilitatea coloranților CCC și a Galben Alimentar din Șofrănel, YFDS, în stare uscată. Prezintă interes, din punct de vedere a protecției produselor alimentare de inoculare cu microorganisme, rezistența coloranților în procesul de sterilizare. A fost necesară determinarea experimentală a stabilității coloranților în formă de pulbere la diferite temperaturi, Tabelul 2.7.

Mostrele de CCC a câte 0,1 g au fost plasate în fiole din polietilenă și supuse termostatării în condiții indicate în etuvă electrică. Apoi probele încălzite au fost trecute imediat în starea de soluție prin extracție cartaminei din faza celulozei cu soluție Na_2CO_3 în rezultatul căreia cartamină din stare solidă trece în stare lichidă, coluarea oranj, dar care permite analiza probelor prin metoda HPLC izocratică.

Tabelul 2.7

Influența temperaturii și timpului asupra cantității și a raportului izomerilor cartaminei, extrase din Complexul Cartamină-Celuloză

Denumirea izomerului	Temperatura, °C	Timpul, min	λ_{max} , nm	Rt, min	Area, u.c.	Area, %
Izocartamina	20	0	515/413/651	5,909	47395	1,895
Cartamina			519/459/228	8,407	2453185	98,105
Izocartamina	70	15	514/230/199	5,909	42803	1,784
Cartamina			519/459/230	8,409	2356287	98,216
Izocartamina	70	45	520/262/409	5,904	48148	1,888
Cartamina			519/458/227	8,4	2501651	98,112
Izocartamina	85	10	518/239/410	5,905	42719	1,746
Cartamina			520/459/244	8,404	2403567	98,254
Izocartamina	85	30	517/409/662	5,91	49775	2,028
Cartamina			520/458/229	8,405	2405042	97,972
Izocartamina	100	5	520/221/414	5,91	39480	1,642
Cartamina			519/458/231	8,407	2365001	98,358
Izocartamina	100	15	516/409/297	5,91	47778	1,948
Cartamina			519/459/229	8,408	2404771	98,052

Rezultatele cercetărilor au demonstrat, că degradarea cartaminei în starea uscată în componența complexului cu celuloză (CCC), sub influența temperaturilor, extreme pentru existența microorganismelor, este nesemnificativă. A fost demonstrat, că trecerea cartaminei în alți izomeri (izocartamina) este influențată nu atât de temperatură, cât de durata procesului de tratare termică.

Influența radiațiilor ultraviolete asupra stabilității coloranților. Un factor foarte important pentru depozitarea corespunzătoare a produsului alimentar este alegerea ambalajului potrivit. Stabilitatea a coloranților față de razele luminii pot influența semnificativ durata de păstrare a acestuia și capacitatea lui de colorare. Pentru studiul stabilității coloranților în stare solidă (sub formă de pulbere), și în soluție, a fost aprobată o metoda nouă.

Esența metodei de determinare accelerată a stabilității coloranților se bazează pe expunerea mostrelor de coloranți la radiații ultraviolete intense sub lămpi UV de puterea nominală 30 W, la puterea experimentală de iluminare 100 lx. Iradierea probelor a fost realizată sumar timp de patru ore.

În calitate de probele martor s-au utilizat probele coloranților YFDS („Yellow Food Dye from Safflower” – Galben Alimentar din Șofrănel) și CCC (Complexul Cartamina-Celuloză) în stare solidă, care nu au fost supuse acțiunii intenționate ale radiațiilor ultraviolete.

Pentru analiza cromatografică a degradărilor posibile a colorantului YFDS, probele a câte 0,1 g de colorant în stare solidă au fost dizolvate în apă distilată, s-a agitat timp de 5 minute și au fost supuse filtrării prin membrană din PTFE și studiate prin metoda descrisă detaliat [34].

La mostrele CCC și CCC-UV cu masa de 0,25 g s-au adăugat 10 mL apă distilată și s-a lăsat în repaus timp de 2 ore la temperatura de 18-20 °C cu agitare intermitentă.

Ulterior soluția a fost supusă decantării și procesului de filtrare prin membrana – PTFE cu diametrul porilor 0,22 microni.

Probele cu masa 0,1 g de CCC și CCC-UV au fost introduse în 5 mL soluție carbonat de sodiu (Na_2CO_3) de 1 %. Probele au fost agitate intens timp de 5 minute și filtrate prin filtru direct în fiolă pentru injecții cromatografice. Soluțiile obținute au fost studiate prin metoda [35].

După cum a arătat experiența, adăugarea acidului citric nu este categoric necesară, dacă cromatografierea are loc imediat după prepararea probei. În cazul în care extractul de cartamină nu a fost cromatografiat deodată, în acesta s-au adăugat cristale de acid citric.

Tabelul 2.8

Influența radiațiilor ultraviolete asupra colorantului galben

Proba	Calconă	$\lambda(\text{max}), \text{nm}$	Rt	Area	Area, %
YFDS	HSYA	403/677/755/647/730	18,25	623985	35,342
	Neidentificat	409/329/677/646/747	18,83	104648	5,927
	Precartamin	411/665/636/607	19,98	575297	32,584
	AHSYB	203/411/652/676/538	22,99	461657	26,147
YFDS-UV	HSYA	403/754/783/708/647	18,24	648992	36,557
	Neidentificat	409/329/752/677/647	18,83	97142	5,472
	Precartamin	409/677/645/578	19,97	546886	30,806
	AHSYB	203/410/652/677/578	21,99	482250	27,165

Notă: YFDS – Yellow Food Dye from Safflower, YFDS-UV – YFDS supus iradierii cu UV, HSYA – Hydroxisafflor Yellow A, AHSYB – Anhydrosafflor Yellow B.

Datele, prezentate în Tabelul 2.8, arată, că componenții calconici a colorantului YFDS practic nu suferă descompunere la iradierea cu fluxul razelor UV.

Tabelul 2.9

Influența radiațiilor ultraviolete asupra CCC

Proba analizată	Denumirea compusului	$\lambda(\text{max}), \text{nm}$	Rt, min	Area, unit. conv.	Area, %
CCC	Izocartamina	513/415/260/669/637	6,13	8894	2,659
	Cartamina	519/458/197/309/226	8,84	325578	97,341
CCC-UV	Izocartamina	194/522/222/248/674	6,13	15068	5,203
	Cartamina	520/458/195/308/227	8,84	274557	94,797

Notă: CCC – Complexul Cartamină-Celuloză, CCC-UV – complexul, supus iradierii cu UV.

Spre deosebire de colorantul YFDS, colorantul roșu CCC suferă unele transformări esențiale, exprimate prin transformarea cartaminei în izocartamină la iradierea cu UV, Tabelul 2.9.

Concluzii. S-a demonstrat posibilitatea aplicării peliculelor pe bază de pectină și alți biopolimeri pe suprafața sistemelor model și a miezului de nucă. Soluțiile vâscoase de biopolimeri nu provoacă îmbibarea semnificativă a nucilor, adică, după aplicarea peliculelor protectoare nu este critic necesară operația suplimentară îndelungată de uscare.

Compozițiile pectină-arabinoxilan, pectină-arabilnoxilan-CaCl₂ blochează accesul la suprafața miezului de nucă a factorilor distructivi (apă lichidă, vapori, microorganismele, oxigen, raze ultraviolete). Rezultatele obținute pot fi folosite pentru elaborarea procedurilor tehnologice de protecție a miezului defenolizat de nucă împotriva oxidării compușilor biologic activi. Acoperirea miezului cu compoziții biopolimerice îmbunătățește calitatea și valoarea nutrițională a miezului și, în perspectivă, gustul alimentelor, care pot fi produse direct din miez. Fiind aplicată împreună cu procedeul de defenolizare, acoperirea miezului va prelungi durata de păstrare a calităților organoleptice ale miezului.

Mecanismul stabilizării complexului cartamină-celuloză, CCC, implică absorbția formei acide a cartaminei pe macromoleculele de celuloză, scăderea activității apei în fază de celuloză, împiedicarea procesului de hidratare și izomerizare a moleculei de cartamină. Stabilitatea CCC depășește cu mult stabilitatea chalconei cartamină în formă ei nativă, ceea ce confirmă prin datele spectroscopiei FTIR, analizei RGB, etc. Având în vedere, că CCC va fi încorporat în produse alimentare, au fost determinați parametrii de stabilitate a CCC în sisteme-model care simulează proprietățile și condiții de obținere ale alimentelor.

S-a stabilit, că la pH < 5,0 și temperatura 60 – 70 °C, timp de 15 minute se păstrează intacte mai mult de 90 % din CCC. Studiul variației de culoare a complexului în stare umedă a demonstrat, că valoarea componentei verde (G, green) scade semnificativ în intervalul pH = 3-6, împreună cu creșterea valorilor ale componentelor Roșu (R, red), ceea ce corelează cu spectrele de absorbție a cartaminei. Această modificare a nuanței este potrivită pentru utilizarea complexului în produsele alimentare cu pH slab acid.

Bibliografie

1. Sabate, J. Nut consumption and body weight. *Amer J Clinical Nutr* 2003, 78, pp. 647–650.
2. Gülsoy, E.; Pehlivan, M.; Şimşek, M. Determination of Fatty Acids, α -Tocopherol, β -Caroten, Minerals, and Some Pomological Properties of Walnut Genotypes Selected from Aras Valley (Eastern Turkey). *Iran J Chem Chem Eng* 2019, 38 (3), 211-221.
3. Popovici, C. Soxhlet extraction and characterisation of natural compounds from walnut (*Juglans regia* L.) byproducts. *Ukr Food J* 2013, 2 (3), 328-336.
4. Savage, G.P.; Dutta, P.C. The sterol composition of nuts grown in New Zealand. *Plant Foods for Human Nutrition*, 2002, 56, 75-82.
5. Daironas, J.V. Experimental and Theoretical Study, Standardization of Vegetal Raw Materials with Naphthoquinones. *Doctor in Pharmacology Thesis*. Moscow, 2017, 389 [in Russian].
6. Tatarov, P. Chemistry of Foods. *Chişinău, „MS Logo”*, 2017, 450 [in Russian].
7. Ivanova, R.; Tatarov, P. Polyphenolic content and antioxidant capacity of extracts from pellicle of walnut kernels. In: *2nd Int Symp “Secondary Metabolites: Chemistry, Biology, Biotechnology”*, Moscow. Abstract Book, 2014, 104.
8. Ogunmoyole, T.; Kade I.J.; Korodele B. In vitro antioxidant properties of aqueous and ethanolic extracts of walnut (*Juglans regia*). *J Med Plants Res* 2011, 5 (31), 6839-6848.
9. Sandulachi, E.; Bulgaru, V.; Tatarov, P. Study of the Light Influence on the Walnuts Oil Quality. *Asian Food Sci J* 2019, 10 (1), Article No. AFSJ 49653, 1-10.
10. Masek, A.; Latos-Brozio, M.; Chrzescijanska, E.; Podsedek A. Polyphenolic Profile and Antioxidant Activity of *Juglans regia* L. Leaves and Husk Extracts. *Forests* 2019, 10 (11), 988.
11. Grosso, A.L.; Asensio, C.M.; Grosso, N.R., Nepote, V. Sensory Quality Preservation of Coated Walnuts. *J Food Sci* 2017, 82 (1), 185-193.

12. Box, G.E.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S. Statistics for Experimenters. Design, Innovation and Discovery. Wiley- Interscience, Hoboken, N.J., 2005, 633.
13. Available:<https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Datasheet/6/47641dat.pdf>
14. Rappoport Z. (Editor). The Chemistry of Phenols. *John Wiley and Sons*, 2003, 1506.
15. Merín, M.G.; Martín, M.C.; Rantsiou, K.; Cocolin, L.; Ambrosini, V.I. Characterization of pectinase activity for enology from yeasts occurring in Argentine Bonarda grape. *Braz J Microbiol* 2015, 46 (3), 815–823.
16. Asgari K.; Labbafi, M.; Khodaiyan, F.; Kazemi, M.; Hosseini, S.S. High-methylated pectin from walnut processing wastes as a potential resource: Ultrasound assisted extraction and physicochemical, structural and functional analysis. *Int J Biol Macromolecules* 2014, 152, 1274-1282.
17. Verejan A.; Baerle A.; Tatarov P.; Mitina T. Dynamics of Walnuts Humidity and Rehydration. In: Proceedings of the Int. Conf. „Modern Technologies in the Food Industry”, 236-237.
18. Cosmulescu, S.; Trandafir, I.; Achim, G.H.; Botu M., et al. Phenolics of Green Husk in Mature Walnut Fruits. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici*, Cluj-Napoca, 2010, 38 (1), 53-56.
19. Badalica-Petrescu, M.; Dragan, S., Ranga, F.; Fetea, F.; Socaciu, C. Comparative HPLC-DAD-ESI(+)MS Fingerprint and Quantification of Phenolic and Flavonoid Composition of Aqueous Leaf Extracts of *Cornus mas* and *Crataegus monogyna*, in Relation to Their Cardiotonic Potential. *Notulae botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 2014, 42 (1), 9-18.
20. Ogunmoyole, T.; Kade, I.J.; Korodele, B. In vitro antioxidant properties of aqueous and ethanolic extracts of walnut (*Juglans regia*). *J. Med. Plants Res* 2011, 5 (31), 6839-6848.
21. Starodubtsev, S.I.; Baerle, A.V.; Brestechko, A.L.; Makari, A.V. Spectrophotometric Modelling of Greenhouse Films Properties. *Meridian Ing* 2010 (2), 29-31.
22. Baerle, A.; Tatarov, P.; Sandu, Iu. Poliphenols and naphthoquinones extraction from walnuts pellicula: the impact on kernels quality. *J Eng Sci* 2020, XXVII (2), 145-153.
23. Technical University of Moldova. Patent application „Process for the removal of phenolic compounds and naphthoquinones from the pellicle of the *Juglans Regia* L kernels”. Inventors: Alexei Baerle, Pavel Tatarov, Iuliana Sandu. Depozit No.: S 2020 0118.
24. Atares Huerta, L.; Perez-Masia, R.; Chilart, A. The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. *J Food Eng (Valencia)*, 2011, 649-656.
25. Merín, M.G.; Martín, M.C.; Rantsiou, K.; Cocolin, L.; Ambrosini, V.I. Characterization of pectinase activity forenology from yeasts occurring in Argentine Bonarda grape. *Braz J Microbiol* 2015, 46(3), 815–823.
26. Dobre, A.; Gagi, V.; Niculita, P. Preliminary studies on the antimicrobial activity of essential oils against food borne bacteria and toxigenic fungi. In: The Annals of the University Dunarea de Jos, Fascicle VI – Food Technology, 2011, 35 (2), 16-26.
27. Ghendov-Moșanu, A.; Cristea, E.; Sturza, R.; Niculaua, M.; Patraș, A. Synthetic dye's substitution with chokeberry extract in jelly candies. *J Food Sci Technol* 2020, 57 (12), 4383-4394.
28. Radu, O. Compoziții alimentare pe baza uleiului de nucă (*Juglans regia* L.) rezistente la degradări oxidative. *Teza de doctor în tehnică*. Ch., UTM, 2020, 150.
29. Zelazko, A. RGB colour model. *Enc Brit* 21, <https://www.britannica.com/science/RGB-colour-model> ; accesat 01.04.2023.
30. <http://colorizer.org/> ; (accesat 25.04.2021).
31. Baerle, A.; Savcenco, A.; Tatarov, P.; Fetea, F.; Ivanova, R.; Radu, O. Stability limits of a red Carthamin–cellulose complex as a potential food colourant. *Food Func* 2021 (2), 8037-8043.
32. Yang, Y.P.; Zhang, Y.; Lang, Y.X.; Yu, M.H. Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution. In: *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* 2017, 213 (012039).

33. Hospodarova, V.; Singovszka E.; Stevulova N. Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *Am J Analytical Chem* 2018, 9, 303-310.
34. Savcenco, A. Spectral and Chromatographic Characterisation of the Yellow Food Dye from Safflower. *Journal of Engineering Science*, 2022, 29, (3), 189-195.
35. Cho, M.H.; Paik, Y.S.; Hahn T.R. Enzymatic Conversion of Precarthamin to Carthamin by a Purified Enzyme from the Yellow Petals of Safflower. *J Agric Food Chem* 2000, 48, 3917-3921.

CAPITOLUL III. VALORIFICAREA SUBSTANȚELOR BIOLOGICE ACTIVE ȘI A BIOPOLIMERILOR DIN DEȘEURILE AGROINDUSTRIALE

Angela GUREV, Tatiana CEȘKO, Alexei BAERLE, Veronica DRAGANCEA, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Rodica STURZA, Natalia NETREBA, Olga BOEȘTEAN, Svetlana HARITONOV

3.1. Obținerea și caracterizarea extractelor lipofile și hidrofiele din semințele tescovinei de *Feteasca Neagră*

Ramura vitivinicola a Republicii Moldova ocupă unul din cele mai importante locuri în economia națională și contribuie la formarea bugetului țării în proporție de cca 21 %, alcătuind aproape 40 % din complexul agro-industrial. Conform registrului de vinuri (HG292/2017 MO13-21/18.01.19. <https://www.legis.md>), suprafața totală a plantațiilor de viță-de-vie din Moldova este de 124,000 hectare, oficial sunt înregistrați 36,500 de proprietari de viță-de-vie și 199 de producători de vin, aproape 70 % dintre ei având propriile plantații de viță-de-vie. Reziduurile agroindustriale ale strugurilor - tulpinile, tescovina cu semințe și filtratul lichid pot depăși 14,5% din volumul total al strugurilor [1,2]. Cercetările din ultimii ani denotă un interes tot mai mare pentru produsele secundare viti-vinicole, care sunt gestionate ca sursă de compuși funcționali [3], ce urmează să fie exploatați în diferite domenii. Studiul bibliografic arată că semințele de struguri conțin proteine, lipide, carbohidrați, minerale, fibre și o varietate largă de substanțe biologice active, cum sunt vitaminele, carotenoizii, sterolii, tocoferolii și polifenolii [2-5]. De asemenea, semințele de struguri, rezultate după procesare, sunt o sursă accesibilă de grasimi nesaturate și acizi grași nesaturați, conținutul variază între 8 % și 20 %, în funcție de soi, de condițiile de cultivare și de procedeul de extragere aplicat [6,7]. Din totalul de polifenoli ai strugurilor, unele dintre cele mai importante substanțe bioactive, aproximativ 62 % sunt înglobați în semințe [8,9]. Cei mai răspândiți polifenoli, identificați în semințele de struguri, sunt flavonoizii, inclusiv acidul galic, flavan-3-ol, catehinele, epicatehinele, galocatehinele, epigalocatehinele, epicatehin-3-ol galatul, dimerii și trimerii procianidinei, polimerii procianidinei, stilbenii (resveratrol), etc. [7,8].

Un șir de studii demonstrează că conținutul de substanțe biologice active în struguri depinde de mai mulți factori, cum sunt condițiile de cultivare (solul, apa, lumina, temperatura, etc.), maturitatea, și desigur, factorul cu cel mai important – genotipul [10,11]. Totodată, același soi de struguri poate produce vinuri cu gusturi diferite, în funcție de condițiile, locul cultivării și de metoda de procesare [12]. Prin urmare, condițiile de cultivare, metoda de procesare a strugurilor și metoda aplicată la extragerea metaboliților secundari [6,13-15] vor influența conținutul total de substanțe biologice active în extractele lipofile și hidrofiele, obținute din semințele strugurilor aceluiași soi, după fermentare. A fost dovedit ca compoziția chimică a strugurilor nu se modifică în procesul vinificației la zdrobire și presare. Fermentarea, este singurul proces semnificativ care are loc înainte ca tescovina să fie produsă, dar nici acest proces nu induce modificări chimice mari. Prin urmare, atât în tescovina de struguri roșii, cât și în cele albe, sunt reținute cantități importante de compuși bioactivi [16] dintre care aproximativ 70% sunt substanțe fenolice [17].

Compușii bioactivi, de obicei sunt extrași din produsele secundare vinicole prin metode convenționale, care presupune macerarea sau extragerea la încălzire a solidului bine mărunțit în solvent adecvat (apă, soluții apoase acide, soluții hidroalcoolice, etc.). Aplicarea diferitor procedee neconvenționale, cum ar fi extracții asistate de microunde [18] ultrasunete [19], cu apă [20] și fluide supercritice [21] etc., sporesc randamentul și calitatea produsului finit, reduc timpul, consumul de solvent și de energie. Componentele bioactive, recuperate din produsele secundare viti-vinicole, cu proprietăți antioxidante, antibacteriene [22,23], anti-inflamatoare, anticancer [24,25], cu efect protector cardiovascular [26] și hepatic [27] pot fi utilizate în diferite domenii: industriile alimentară, farmaceutică, cosmetică, creșterea animalelor, în agricultură și a. [2-4, 28].

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Sopul cercetărilor prezentului studiu este identificarea compozițiilor calitative și cantitative ale extractelor liofile și hidrofile din produsele secundare vinicole a strugurilor autohtovi - *Feteasca Neagra*, cultivați pe trei podgorii diferite, precum și determinarea acivității antioxidante ale extractelor.

Materiale și metode. Acidul 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxilic (Trolox), DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazil-hidrat) au fost livrate de Alpha Aesar (Haverhill, MA, USA), reagentul Folin-Ciocalteu, substanțele standard (β -caroten, acid galic, catechină, epi-catechină, rutină, quercetină) au fost procurate de la Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Reagenții și solvenții utilizați au avut gradul de puritate analitic sau cromatografic.

Au fost studiate semințele separate din tescovina strugurilor *Feteasca Neagră* cultivați pe podgoriile din Hîncești (FNH), Nisporeni (FNN), și din satul Speia (FNS) în sezonul anului 2020. Strugurii colectați manual, la distanță de 1 zi, au fost procesați și fermentați timp de 7 zile în recipiente din inox la temperatura de 25-26° în condiții identice, în Laboratorul de Microvinificație al Departamentului Oenologie și Chimie al Universității Tehnice din Moldova. Tescovina a fost separată prin presare și depozitată la temperatura de -20°C.

Au fost determinați indicatorii fizico-chimici ai semințelor [29], conținutul de substanțe uscate și de cenușă [30]. Pentru calculul fracțiilor masice de lipide, a fost aplicată extracția cu hexan-*n* în extractorul Soxhlet (SER 148).

Obținerea extractelor lipofile și hidrofile. Semințele de struguri (100 g) spălate cu apă distilată, uscate la temperatura de 60 °C timp de o oră, măcinate, au fost extrase cu hexan-*n* (1:3, v/v) la temperatura camerei, timp de 48 ore. Amestecul a fost filtrat, procedeul de extracție a fost repetat de două ori. Șrotul de semințe degresate a fost utilizat după cum este indicat mai jos. Filtratele au fost unite și eliminat solvențul prin distilare simplă, la temperatura 60°C. Uleiul obținut în trei repetiții a fost uscat în cuptor timp de 2 ore, la 60 °C, apoi tratat cu sulfat de sodiu anhidru. Pentru probele de ulei au fost determinați indicii de refracție (20 °C, Refractometru *ABBE, ISOLAB*), densitatea relativă (20 °C), fracția masică de umiditate și de substanțe volatile, indicii de aciditate și de peroxid [31,32].

Extractele hidrofile au fost obținute din semințe uscate la 60 °C (I) și din semințe degresate (II), (după extragerea uleiului cu hexan-*n*). Probele măcinate (0,500 g) au fost extrase cu 25 mL alcool etilic apos de 60 % prin metoda asistată de ultrasunete (37 kHz) la temperatura de 40 °C, timp de 30 min (*ISOLAB Laborgeräte GmbH*). Amestecul obținut a fost centrifugat (4000 rpm, 10 min), iar supernatantul colectat.

Analiza spectroscopică UV-Vis a uleiului. Probele de ulei de ulei au fost scanate la spectrofotometru DR5000, pentru concentrația 2% ulei în hexan. Concentrațiile carotenoizilor au fost determinate conform graficului de calibrare ale soluțiilor standard de β -caroten (40 – 0,32 mg/L) și exprimate în miligrame echivalenți de β -caroten (mg β CE/100 g ulei).

Extracția polifenolilor din ulei. Extracția polifenolilor în faza hidrofila, cu soluție apoasă de alcool metilic de 60 %, a fost efectuată conform metodei [33]. În fazele hidrofile a fost determinat conținutul total de polifenoli (TPC).

Conținutul total de polifenoli (TPC) și de flavonoide (TFC). TPC și TFC au fost determinate prin metodele din bibliografie [33,34]. TPC a fost dozat spectrofotometric cu reactivul Folin-Ciocalteu [35], în raport cu curba de etalonare cu standard de acid galic (0,50 - 500 mg/L; $R^2 = 0,9977$) și exprimat în miligrame echivalenți de acid galic pe 100g de ulei (mg GAE/100 g) sau pe gram de semințe (mg GAE/g). TFC a fost determinat [34], cu soluție de $AlCl_3 \cdot H_2O$ și standard de quercetină sau rutină (20 - 160 mg/L) în raport cu curba de calibrare pentru quercetină ($R^2 = 0,9972$) și rutină ($R^2 = 0,9991$). Rezultatele au fost exprimate în miligrame echivalenți de quercetină pe gram de semințe (mg QE/g) și de rutină (mg RE/g).

Cromatografia HPLC. Analiza calitativă și cantitativă a componentelor extractelor hidrofile a fost realizată la instalația “Shimadzu LC-2030C 3D-Plus”, cu detector Photodiode Array Detector (PDA), coloana C₁₈ cu lungimea 150 mm, la temperatura 25°C în fluxul 0,5 ml/min. Faza A: Apă și Faza B: Acetonitril, ambele conțineau acid acetic 0,1% (v). Gradient program pentru Faza B: 2min – 5%, 18min – 40%, 20-24min – 90%, 25min – 5%.

Determinarea activității antioxidante DPPH. Reacția dintre DPPH• și antioxidanții din extracte a fost monitorizată la spectrometru DR5000, la lungimea de undă 515 nm [36], conform metodei [37].

Analiza statistică a rezultatelor. Pentru a exclude rezultatele cu eroare accidentală și cele cu nivel mare de incertitudine [38] au fost efectuate câte 3 măsurări paralele, rezultatele au fost supuse prelucrării statistice prin programele IBM SPSS Statistics 23 and Microsoft Excel 2010, cu pragul semnificației statistice de 95% ($q < 0,05$). Eroarea ΔX a fost calculată 2σ pentru 3 replici.

Rezultate și discuții. Au fost determinate proprietățile și indicatorii fizico-chimici ai semințelor de struguri de soiul autohton *Feteasca Neagră* cultivați pe podgoriile din Nisporeni (FNN), Hîncești (FNH) și din satul Speia (FNS) în sezonul anului 2020. Semințele au fost aduse la masă constantă, numărate și cântărite. Compoziția mecanică a semințelor din tescovina fermentată a strugurilor *Feteasca Neagră* de pe trei podgorii se deosebește puțin, Tabelul 3.1.

Tabel 3.1

Compoziția mecanică a semințelor din tescovina strugurilor *Feteasca Neagră*

Compoziție	FNN	FNH	FNS
Semințe (g)	100	100	100
Semințe (buc.)	3822±11	4018±15	3960±8

Notă: *Feteasca Neagră* de pe podgoriile Hîncești (FNH), Nisporeni (FNN), Speia (FNS). Rezultate exprimate ca media a trei replici ± devierea standard.

Fracția masică de ulei raportată la masa semințelor uscate este mai redusă în semințele din strugurii Speia cu 11,87 % comparativ cu cele din Hîncești și cu 8,03% comparativ cu semințele din Nisporeni, Tabelul 3.2.

Tabel 3.2

Indicatorii fizico-chimici ai semințelor din tescovina strugurilor *Feteasca Neagră*

Semințe	Umiditate, %	Substanțe uscate, %	Cenușă, % SU	Fracția masică de ulei în 100 g SU, %
FNN	9,67±0,12	90,34±0,16	2,41±0,11	10,10±1,53
FNH	6,53±0,01	93,46±0,01	2,37±0,05	10,53±1,12
FNS	10,13±0,04	89,87±0,04	2,44±0,05	9,30±0,05

Notă: *Feteasca Neagră* de pe podgoriile Hîncești (FNH), Nisporeni (FNN), Speia (FNS), SU- substanță uscată. Rezultate exprimate ca media a trei replici ± devierea standard.

Proprietățile extractelor lipofile din semințele de *Feteasca Neagră*

Semințele măcinate (în prealabil spălate și uscate) au fost extrase cu solvent organic (hexan-*n*) la temperatura camerei. Uleiul obținut prin metoda de laborator cu hexan-*n* are un randament cu aproape 20 % mai mic, comparativ cu metoda Soxhlet. Caracteristicile organoleptice ale probelor de ulei au fost: relativ transparent, miros plăcut, gust de ulei, lipsa mirosului străin. Solventul organic, desigur nu este unul potrivit pentru obținerea uleiurilor alimentare, presarea la rece este considerată metoda inofensivă, care păstrează componentele funcționale ale produsului [39]. Totodată, cercetarile

au arătat ca hexanul la temperaturi joase solubilizează bine componentele liposolubile din materia vegetală: clorofilele, derivații de clorofile, carotenii, tocoferolii, sterolii, etc.

Au fost determinate proprietățile fizico-chimice și indicii de calitate ai uleiului din semințele de *Feteasca neagră*, Tabel 3.3. Indicii de aciditate a uleiului au valori cuprinse între 1,51 și 1,61 mg KOH/g. Indicii de peroxid au valori reduse și nu au putut fi determinați prin metoda titrimetrică.

Spectrele de absorbție în UV-Vis pentru probele de ulei FNN, FNH, FNS arată deosebirea esențială pe domeniul 300 - 700 nm. Valorile absorbanțelor uleiului obținut din semințele de struguri FNH corespund unui conținut mai mare de feofitine, conform absorbanțelor pe intervalele 600-620, 650-700 nm, Figure 3.1. Uleiul din semințele strugurilor FNN, FNS sunt mai bogate în carotenoizi (49,703 și 48,533 mg β CE/100 g), comparativ cu FNH (38,708 mg β CE/100 g de ulei) conform benzilor caracteristice la 400-540 nm. Aceste valori sunt apropiate de cele determinate de cercetătorii brazilieni în uleiul de struguri presat la rece, cuprinse între 33,85 – 59,85 mg β CE/100 g [40]. Un rezultat asemănător a fost înregistrat pentru uleiul de palmier, între 32,7 și 45,8 mg β CE · 100/g [41]. Alți cercetători au raportat un conținut mult mai redus de carotenoizi în uleiul de semințe de struguri [13].

Tabel 3.3

Indicii de calitate a uleiului extras cu hexan-*n* din semințe *Feteasca neagră*

Probă ulei	Indice de refracție	Densitate relativă	Indice de aciditate	Indice de saponificare	Umiditate și substanțe volatile, %
FNN	1,4763±0,0002	0,921±0,011	1,56±0,08	189,7±0,2	0,078±0,002
FNH	1,4764±0,0002	0,921±0,011	1,53±0,02	188,3±0,4	0,073±0,002
FNS	1,4760±0,0001	0,922±0,010	1,51±0,05	189,5±0,6	0,081±0,002

Notă: *Feteasca Neagră* de pe podgoriile Hîncești (FNH), Nisporeni (FNN), Speia (FNS). Rezultate exprimate ca media a trei replici ± devierea standard.

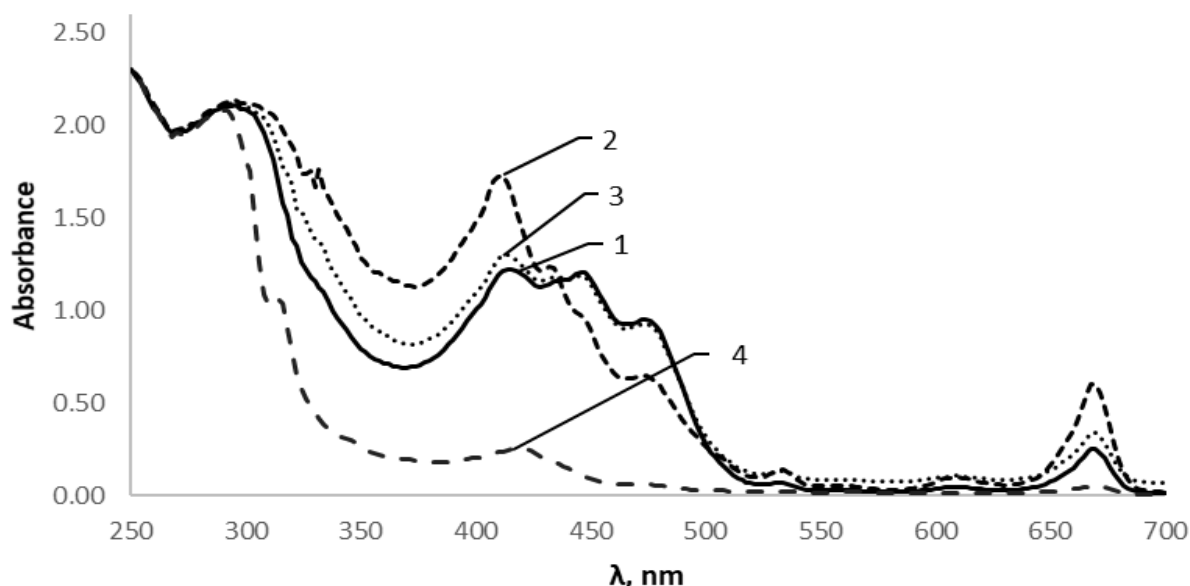


Figura 3.1 Spectrele UV-Vis pentru probele de ulei: din FNN - 1; din FNH – 2; din FNS – 3; ulei nerafinat din comerț - 4.

Notă: *Feteasca Neagră* de pe podgoriile Hîncești (FNH), Nisporeni (FNN), Speia (FNS).

În spectrul Uv-Vis al uleiului din semințe de struguri nerafinat (P), produs local, lipsesc absorbantele pentru carotenoizi și pentru derivații de clorofile. Deosebirea dintre culoarea uleiului

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

din cele trei probe se explică prin conținutul de antioxidanți, FNH are culoarea verde-măsliniu, iar FNN și FNS culoare galben.

Determinarea conținutului total de polifenoli (TPC) în ulei. Componentele polare din ulei au fost extrase în faza hidrofilă a soluției de alcool metilic apos, care a fost analizată la spectrofotometru [33,34], Figura 3.2a. După cum se observă, uleiurile au un conținut redus de compuși fenolici, cuprins între 0,005 și 0,004 %, cel mai sporit fiind în FNN (4,89 mg GAE·100/g de ulei). Aceste valori sunt comparabile cu cele prelevate din literatura, care au determinat că TPC în uleiul din semințe de struguri presat la rece variaza de la 48 la 153 mg GAE/kg [6]. Alte cercetari au determinat în uleiul de semințe de struguri presat la rece un TPC foarte redus, de 2,9 mg GAE/kg și un conținut de catechine și epicatechine de 1,3 mg/kg de ulei [7]. În uleiul de măsline, TPC variaza de la 250 la 547 mg GAE/kg, funcție de metoda de extragere [33].

Proprietățile extractelor hidrofile din semințele de Feteasca Neagră. Polifenolii extractibili a semințelor de struguri FNN, FNH, FNS au fost extrași cu soluții hidroalcoolice din semințele native (I) și din semințele degresate (II). În ambele tipuri de extracte a fost determinat TPC. Reșind din rezultatele înregistrate, Figura 3.2b, TPC este mai mare în toate extractele II cu 19,26 – 28,30 % față de cel al extractelor I. Rezultă, ca după înlăturarea lipidelor din semințe, compușii hidrofilii sunt mai bine solubilizați de solventul polar. Cel mai sporit TPC, de circa 4,15 % a fost determinat în extractele II de FNN. Extractele hidrofile FNN I și II au TPC, respectiv de 32,28 și 40,15 mg GAE/g semințe, de 2 ori mai mare decât în FNH și FNS.

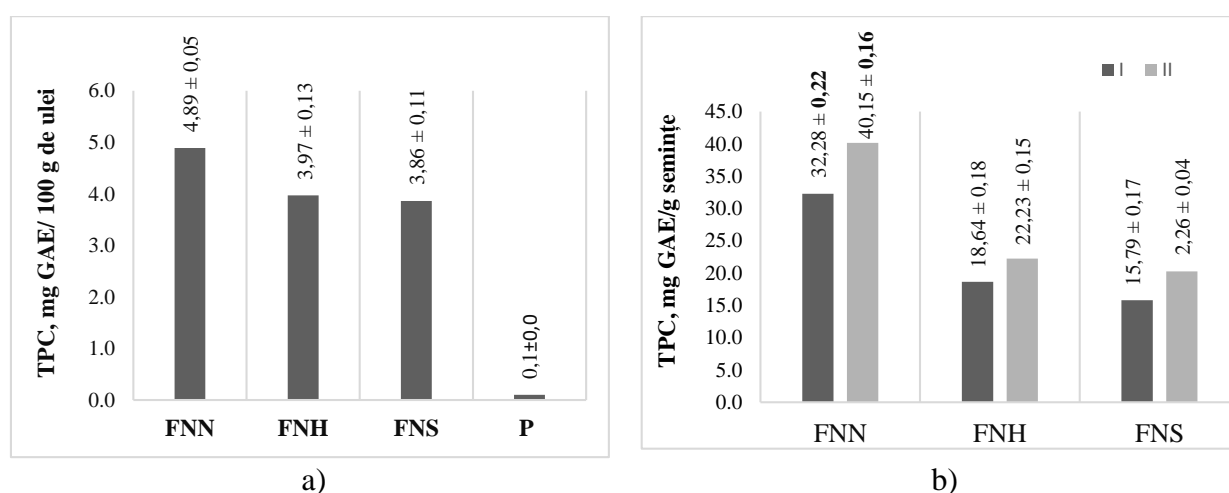


Figura 3.2 Conținutul total de polifenoli în: a) uleiul de semințe de struguri; b) extractele hidrofile de semințe de struguri native I și degresate II .

Notă: *Feteasca Neagră* de pe podgoriile Hincești (FNH), Nisporeni (FNN), Speia (FNS). TPC-conținut total de polifenoli. GAE- echivalenți de acid galic. Rezultate exprimate ca media a trei replici ± devierea standard.

Valorile TPC pentru semințele FNN, FNH și FNS se încadrează în datele prelevate din literatura, referitor la conținutul de polifenoli extractibili în semințele a deferitor soiuri de struguri, care era cuprins între 22,47 și 72,01 mg GAE/g proba uscată [17] și respectiv, între 34,63 și 71,24 mg GAE/g de semințe proaspete [42].

O cotă impunătoare din totalul de compuși fenolici înglobați în semințele de struguri, reprezintă derivații acidului galic și flavonoidele, printre acestea, derivații de flavan-3-ol (catechina și epi-catechina) și de flavonol (quercetina) sunt predominanți [43], Figura 3.3. TFC în extractele din semințele de struguri *Feteasca Neagră*, a fost determinat prin metoda spectrofotometrică, bazată pe formarea complexilor de aluminiu (III) de culoare galbenă, care absorb în domeniul

404-430 nm. Formarea helaiților se datorează grupelor hidroxil C-3', C-4' din inelul B dar și C-3 din inelul C al flavan-3-olilor și flavonolilor. În calitate de substanțe de referință pot fi utilizate soluțiile de quercetină, catechină sau rutină.

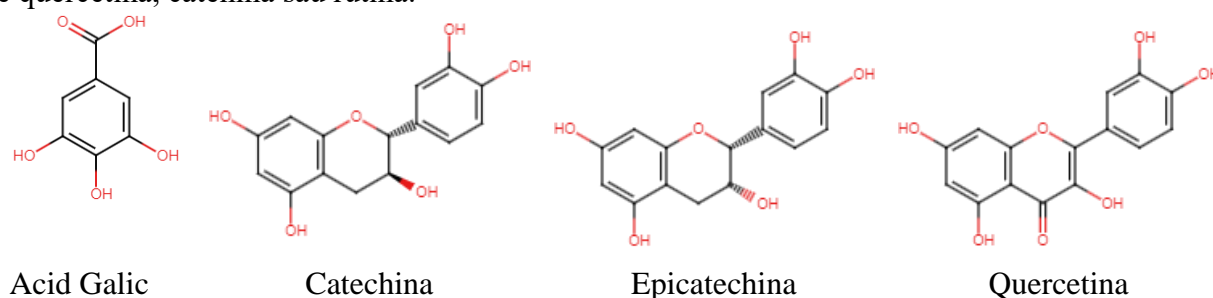


Figura 3.3 Polifenoli răspândiți în semințele de struguri.

După cum se observă în Tabelul 3.4, în extractele I, din semințe native, se conțin o cantitate mai mare de flavonoide solubile. În toate extractele I și II se atestă o cantitate mai mare de flavonoide sub formă de glicozide, concentrație calculată în raport cu rutina (α -L-rhamnopyranosil-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopiranoza quercetinei). Valorile calculate în echivalenți de quercetină pentru toate probele se încadrează în datele obținute de cercetători, care au determinat prin metoda colorimetrică cu $AlCl_3$ că TFC în 30 de soiuri de struguri a variat între 1,130 și 3,957 mg QE/g de semințe proaspete, funcție de soi [42].

Tabel 3.4

**Conținutul total de flavonoide în extractele hidrofile de semințe de struguri
*Feteasca Neagră***

Probe	Extracte I		Extracte II	
	mg QE/g	mg RE/g	mg QE/g	mg RE/g
FNN	2,74 \pm 0,09	5,44 \pm 0,21	1,93 \pm 0,08	4,03 \pm 0,05
FNH	2,62 \pm 0,15	6,99 \pm 0,16	1,76 \pm 0,05	4,77 \pm 0,12
FNS	2,44 \pm 0,11	6,65 \pm 0,30	1,75 \pm 0,03	4,70 \pm 0,08

Notă: *Feteasca Neagră* de pe podgoriile Hîncești (FNH), Nisporeni (FNN), Speia (FNS). Rezultate exprimate ca media a trei replici \pm devierea standard (n = 3).

Rezultatele determinărilor arată un TFC mărit în toate extractele I din semințele native de *Feteasca Neagră*, Tabel 3.4, spre deosebire de TPC, care era mai mare în extractele II din semințe degresate, Fig. 3.2b. Această discrepanță se explică prin procedeul aplicat: extractele II au fost obținute din semințele de struguri preliminar spălate cu apă distilată, uscate și extrase cu hexan-*n*. În rezultat, de pe suprafața semințelor a fost înlăturat stratul protector de tanninuri - proanthocyanidinele solubile. Extractele I înglobează o cantitate mai mare de flavonoide cu o concentrație maximală de 2,74 mg QE/g (FNN) și 6,99 mg RE/g (FNH).

Diferența dintre conținutul de substanțe biologice active în semințele tescovinei strugurilor FNN, FNH, FNS este admisibilă în cadrul aceleiași soi. Conform datelor bibliografice, fenomenul se datorează condițiilor de cultivare [10,44], metodei de vinificație [45] inclusiv gradului de expunere a strugurilor la lumina solară [46,47], altitudinea, fertilitatea și proprietățile fizico-chimice a solului [48]. Procedecele tehnologice (colectarea strugurilor de *Feteasca Neagră*, procesarea, fermentarea, congelarea tescovinei, obținerea extractelor liposolubile și hidrosolubile) au fost efectuate paralel, în aceleași condiții [49].

Rezultatele HPLC cu fază inversă. Pentru a identifica componentele fenolice din extractele hidrofile I și II, timpul de retenție și caracteristicile spectrale ale acestora au fost comparate cu cele ale standardelor : acid galic (GA), (+) -catechină și (-) -epicatechină. Rezultatele determinărilor HPLC sunt comparabile cu rezultatele înregistrate prin metode spectrofotometrice.

Cel mai mare conținut de substanțe bioactive a fost detectat în extractele I și II de FNN. Extractele I din toate probele de semințe native au avut un conținut total de catechine (flavonoide) mai mare cu 11%, comparativ cu extractele II, din semințe degresate, Tabelul 3.5. Conținutul total al compușilor fenolici solubili determinat prin HPLC este mai redus, comparativ cu cel determinat prin metoda spectrofotometrică. Unele substanțe nonfenolice, acizii organici, zaharidele, pot interacționa cu reagentul Folin-Ciocalteu, astfel TPC poate fi supraestimat. Diferența dintre valorile TPC obținute prin metodele indicate a fost înregistrată și de alți cercetători [50], astfel TPC dozat colorimetric în 9 soiuri de struguri variază între 143 și 2228 mg GAE/100 g semințe, iar metoda HPLC a arătat valori cuprinse între 55 și 964 mg GAE/100 g semințe. Conținutul de GA (dozat prin metoda HPLC) era cuprins între 1,15 și 17,9 mg/100 g, de catechine, între 36,4 și 454 mg/100 g și de epicatechine, între 17,5 și 249 mg/100 g de semințe, respectiv. Alți cercetători au determinat în 7 soiuri de struguri un conținut de acid galic cuprins între 44,01 și 221,41 mg/100 g și respectiv, de catechine, cuprins între 56,42 și 480,50 mg/100 g de semințe de struguri proaspete [51].

Tabel 3.5

Compuși fenolici identificați și dozați în extractele de semințe de struguri *Feteasca Neagră* prin metoda HPLC (mg/100 g semințe)

Probe	Extracte I					
	Catechine	Epicatechine	Flavanoli	Acid galic	Derivații acidului galic	Galați
FNN	80,51±0,91	49,43±0,56	699,2±7,9	18,26±0,21	14,31±0,17	32,58±0,37
FNH	44,49±0,50	46,45±0,52	525,9±5,9	17,68±0,20	13,78±0,16	31,46±0,36
FNS	45,56±0,51	32,14±0,36	490,2±5,5	16,92±0,19	13,30±0,15	30,22±0,34
Probe	Extracte II					
	Catechine	Epicatechine	Flavanoli	Acid Galic	Derivații acidului galic	Galați
FNN	67,33±0,76	60,26±0,68	585,6±6,6	21,09±0,24	15,30±0,18	36,39±0,41
FNH	49,77±0,56	51,95±0,59	479,9±5,6	20,09±0,23	14,58±0,17	34,66±0,39
FNS	40,15±0,45	33,71±0,38	457,5±5,2	21,26±0,25	14,60±0,17	36,13±0,41

Notă: *Feteasca Neagră* de pe podgoriile Hîncești (FNH), Nisporeni (FNN), Speia (FNS). Eroarea ΔX a fost calculată ca 2σ pentru 3 replici.

Determinarea activității antioxidante DPPH• a extractelor de semințe de struguri. A fost evaluată capacitatea antioxidantă a uleiului și a extractelor hidrofiele de semințe FNN, FNH, FNS, Tabelul 3.6. Activitatea antioxidantă a probelor de ulei a fost determinată pentru extractele metanolice apoase (60 %) din ulei. Activitatea antioxidantă a extractelor hidrofiele a fost determinată pentru extractele de semințe cu concentrația 5 mg/mL.

Tabel 3.6

Activitatea antioxidantă a extractelor de semințe de struguri

Probă	Ulei		Extracte I		Extracte II	
	inhibare DPPH, %	$\mu\text{mol TE/L}$	inhibare DPPH, %	$\mu\text{mol TE/L}$	inhibare DPPH, %	$\mu\text{mol TE/L}$
FNN	26,11	0,08±0,02	93,81	288,27±0,22	91,70	281,66±0,36
FNH	25,04	0,07±0,02	93,28	286,62±0,18	91,44	280,84±0,34
FNS	25,33	0,07±0,01	93,54	287,45±0,27	92,16	283,11±0,27

Notă: *Feteasca Neagră* de pe podgoriile Hîncești (FNH), Nisporeni (FNN), Speia (FNS). DPPH- 1,1-difenil-2-picrilhidrazil-hidrat. Rezultate exprimate ca media a trei replici \pm devierea standard.

Atât cercetările noastre, cât și datele bibliografice [52] dovedesc că fermentarea, singurul proces semnificativ care are loc înainte ca tescovina să fie produsă, nu induce modificări chimice

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

mari și nu afectează potențialul antioxidant al semințelor de struguri. În rezultatul determinărilor a fost remarcat că cel mai mare efect de inhibare le are extractele hidrofile I și II, care sting radicalul liber DPPH• în măsură aproape egală, între 91,70 și 93,81 %, ce echivalează cu 281,66 și 288,27 $\mu\text{mol TE/L}$, ce constituie, 1408 și 1441 $\mu\text{mol TE/100 g}$. Datele înregistrate de noi se încadrează în rezultatele preluate din literatură, referitor la deosebirea dintre conținutul cantitativ și calitativ al semințelor de struguri din nouă clone "Karaerik" (Turcia) colectate de pe diferite podgorii. Cercetătorii au stabilit un potențial antioxidant între 1510 și 1918 $\mu\text{mol TE/100 g}$ de semințe proaspete [53].

Cercetările au confirmat că potențialul antioxidant al semințelor de struguri este mai mare, comparativ cu majoritatea fructelor [54]. Semințele recuperate din produsele secundare vinicole sunt surse bogate în antioxidanți, care pot fi aplicați în industria farmaceutică sau pentru fortificarea alimentelor.

3.2. Aplicarea metodelor neconvenționale de extracție a pectinei din tescovina de mere

Merele sunt unele dintre cele mai răspândite fructe cu multiple beneficii pentru sănătatea consumatorului. În Moldova, în anul 2017 producția de mere era de 430,0 mii tone, de pe suprafața totală a livezilor de 56,0 mii ha, fiind prognozată creșterea suprafețelor cultivate cu pomi în anii 2017-2027 cu încă 52,4 mii ha și producția totală de mere de 793 mii tone [55]. Merele sunt folosite pentru producerea sucurilor, gemurilor, produselor de fermentare, etc., în rezultat sunt generate cantități considerabile de deșuri agro-alimentare. Tescovina de mere, fiind o sursă importantă de compuși funcționali (glucide, fibre alimentare, inclusiv pectina, compuși fenolici, etc.), poate fi utilizată direct în sistemele alimentare. În același timp, compușii funcționali pot fi recuperați prin diferite procedee din tescovina de mere și ulterior, aplicați în industria farmaceutică, alimentară, cosmetică, etc. în calitate de biopolimeri, conservanți, antioxidanți, agenți anticorozivi, agenți protectori pentru diferite suprafețe, etc. [56,57]. Cu atât mai mult, a fost raportat că fibrele provenite din fructe au un avantaj față de fibrele din cereale, datorită solubilității mai bune, conținutului scăzut de acid fitic și prezența moleculelor bioactive asociate cu antioxidanți [587].

Pectina, componenta majoră a pereților celulari ai plantelor, este una dintre cele mai complexe polizaharide din natură, alcătuită din până la 17 monozaharide diferite [59,60]. Catenele pectinei native reprezintă trei polizaharide pectice: homogalacturonan (HG), ramnogalacturonan (RG-I) și galacturonan substituie (RG-II). HG sunt catene formate din resturi de acid α -D-galactoziluronic legate în pozițiile 1,4. În catena HG o parte dintre grupele carboxil sunt metil-esterificate, Figura 4. Grupele carboxil pot fi O-acetilate la hidroxilii din pozițiile C-2 și C-3. Catenele RG-I conțin între 1 și 4% ramnoză, resturile ramnopiranozodice fiind substituie la C-3 sau C-4 de catene oligozaharidice laterale, construite cu precădere din D-galactoză, L-arabinoză și D-xiloză. RG-II sunt catene compuse din acid α -D-galactoziluronic substituie în pozițiile C-2, C-3 de catene laterale, formate din resturi de zaharide, inclusiv, o cantitate mică de fucoză, acid aceric, apioză, xiloză și acid glucuronic. În pectina nativă se conțin și diverși substituenți de natură non-glucidică, cum ar fi proteine, acizi fenolici, grupe cu azot, dar și substanțe de altă natură [61-63].

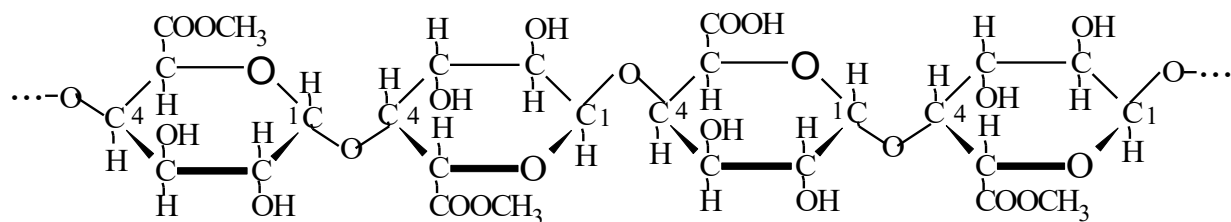


Figura 3.4 Catena homogalacturonan a pectinei.

Reiesind din studiul bibliografic, proprietățile fizico-chimice ale polizaharidelor pectice depind de compoziția macromoleculelor, de tipul legăturilor glicozidice, de secvența unităților de

zahărude, de gradele de polimerizare și de ramificare, precum și de alți factori, cum ar fi diferențele de soiuri, origini și loturi, sau metodele de extracție și procedurile de fracționare [64].

Pectina este obținută pe scară industrială din deșeurile agro-alimentare, cum sunt cojile de citrice, tescovina de mere, de struguri și de alte fructe, prin metode convenționale (clasice) de extracție (CE) cu apă fierbinte acidulată cu acizi minerali (sulfuric, clorhidric, azotic) sau organici (citric, malic, oxalic). Condițiile de extracție sunt: pH~1,5-3,0 ; intervalul de temperaturi 60-100°C; durata de la 0,5 la 6 ore ; pectina fiind sedimentată cu alcool etilic [62,65]. Randamentul și proprietățile pectinei depind de mai mulți parametri ai extracției: tipul solventului, pH, temperatură, timpul de extracție, dimensiunile particulelor și raportul solid/lichid [66,67]. Metodele de extracție clasice, cu utilizarea acizilor minerali (HCl, HNO₃, H₂SO₄, etc.) sunt mai poluante, produc ape uzate acide. A fost raportat că hidroliza protopectinei de mere cu acizi organici (citric, malic, tartric) are un impact mai redus asupra mediului, permite obținerea pectinei cu grad de metoxilare (OMe) și de esterificare (DE) mai mare, cel mai mare randament fiind înregistrat pentru extracția cu acid citric [68]. Astfel, hidroliza protopectinelor din tescovină de păducel cu soluție de acid citric, a condus la obținerea pectinelor cu conținut mai mare de acid galacturonic (AUA), care au manifestat o activitate antioxidantă mai sporită, comparativ cu pectina extrasă cu soluție de acid clorhidric [69].

Procesul de obținere a pectinei poate fi mai ieftin și mai optimal prin aplicarea tehnicilor de extracție neconvenționale, care includ extracțiile asistate de microunde (MAE) [70], ultrasunete (UAE) [71], extracții asistate de puls electric (PEF) [72], cu apă subcritică (SWE) [73], cu enzime [74], precum și cu combinarea diferitelor metode de extracție [75,76].

Actualmente, metodele sustenabile de extracție a pectinei, cum ar fi UAE și MAE înlocuiesc metodele vechi, convenționale, fiind obțiuni promițătoare pentru extracția durabilă a pectinei. Aceste tehnici sunt mult mai economice, presupun un consum redus de energie și de reactivi nocivi, reduc durata procesului de la 1-3 ore la 15-30 min, sporesc calitatea și randamentul produsului finit, comparativ cu metodele convenționale de obținere a pectinei [77]. A fost raportat că UAE este o metodă eficientă și oferă un produs final mai pur și mai puțin degradat [78]. Zhang et al. [79] au stabilit că ultrasunetele nu afectează structura primară a pectinei de mere. Calvete-Torre et al. [80] au arătat, că desi randamentul pectinei extrase din tescovina de mere cu ultrasunete este mai redus, comparativ cu CE, UAE a minimalizat conținutul de componente "non-pectină", cum sunt monozaharidele glucoza și manoza, fiind obținută pectină cu grad înalt de puritate. Metoda MAE, la fel și UAE, sunt procedee inovatoare pentru obținerea unei calități superioare a pectinei [81,82]. Prin MAE se extrage pectina cu un randament mai bun, cu o masă echivalentă și un DE mai mari, comparativ cu metoda convențională [83].

Liew et al. [84] au extras pectina din coji de pomelo prin UAE și MAE dar și cu combinarea consecutivă ale acestor metode : extracție asistată de ultrasunete- microunde (UMAUE) și microunde-ultrasunete (MUAUE). Cercetătorii au obținut pectina cu un conținut mai înalt de acid galacturonic și cu proprietăți de gelifiere avansate, comparativ cu extracția prin o singură metodă. În condiții optime, pH~1,80; timp de sonicare 27,52 min, urmat de iradiere timp de 6,40 la puterea magnetronului 643,44 W, randamentul și DE a pectinei extrase erau 38,00 % și 56,88 %.

Literatura de specialitate din ultimii ani conține tot mai multe date referitor la activitatea antioxidantă a polizaharidelor pectice. A fost raportat că activitatea antioxidantă a pectinei depinde de o mulțime de factori, cum ar fi conținutul de compuși fenolici și proteine coextrași, conținutul de zaharuri neutre, conținutul de monozaharide libere, natura resturilor de monozaharide și consecutivitatea lor în catena pectinelor, tipurile de legături glicozidice, structura catenelor, gradul de esterificare, conținutul de acid galacturonic, masa moleculară, și a. Pectinele izolate cu fluide gastrice (pH~1,5; pepsină 0,5 g/L; 37 °C; 4 ore) din ceapă, varză albă, morcov și ardei dulce, asociate cu contaminanți fenolici (0,5–0,7 %) și proteine (2–9 %), inhibă producția de radicali superoxid prin inhibarea xanthin oxidazei [85].

Cercetările menționează că pectina extrasă prin metode neconvenționale din diferite surse, cu DE mai redus și un conținut AUA mai mare, manifestă o activitate antioxidantă mai pronunțată, comparativ cu pectina extrasă prin CE [86,87]. Pectina extrasă cu microunde din coji de mandarine reduce ionii de fer (FRAP), captează radicalii hidroxil, radicalul 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH)

și radicalii superoxid ($O_2(-)$) [88]. Pectina extrasă UAE (200 W și 400 W) din cartof dulce are o activitate antioxidantă mai mare, comparativ cu pectina nativă [89]. Wang et al. [90] au raportat că polizaharidele pectice extrase cu apă sub presiune din tescovina de mere posedă activitate antioxidantă *in vitro* și efecte inhibitorii. Pectina de citrice și de mere au manifestat efect de inhibare a celulelor cancerului de colon HT-29 între 76,45 % și 45,23 %, respectiv [73].

Cercetări recente confirmă că derivații de pectină cu greutate moleculară redusă, obținuți prin metoda combinată UAE și enzimatică, prezintă noi grupuri funcționale, care pot avea în rezultat extinderea aplicațiilor pectinei [91]. Pectina modificată are mai multe reziduuri galactozide decât xilan și arabinan, conține fragmente din domeniul RG-I și prezintă un spectru mai larg de activitate biologică și perspective de aplicații mai mari, comparativ cu pectina nativă [92]. Wikiera et al. [68] au raportat că pectina extrasă cu enzime din tescovina de mere are proprietăți antioxidante și anticancer mai avansate, comparativ cu pectina CE.

Zhang et al. [92] au determinat activitatea antioxidantă DPPH• a pectinei din coaja citricelor, modificată și ulterior, fracționată prin cromatografie pe DEAE-celluloză și Sephadex G-75. Dintre fracțiunile rezultate, cea mai mare activitate antioxidantă a fost înregistrată pentru fracțiunile formate din domeniile HG și RG-I [93]. Degradarea pectinei este însoțită de o scădere a masei moleculare, prin urmare, de formarea mai multor grupe terminale și de îmbunătățirea potențialului antioxidant al polizaharidelor [94].

Activitatea antioxidantă a pectinei depinde și de proprietățile de a chelata ionii de metale, proprietăți asociate cu metoda de obținere, sursă și cu DE a pectinei [95,96]. Studiul influenței pectinei modificate din citrice asupra stabilității oxidative a emulsiei ulei de in/floarea soarelui a confirmat că pectina cu grad de metoxilare mic (DE de 33%) are potențial antioxidant mai mare, comparativ cu pectina puternic metoxilată (DE de 58%) [97]. Ro et al. au stabilit că pectina comercială de mere, cu DE 70-75 % are proprietatea de stabilizare a retinil palmitatului [98].

Influența benefică a pectinei asupra organismului uman este cunoscută din timpuri străvechi [99]. Pectina are rol de probiotice, ajută la buna funcționare a intestinului, reține apa și diverse substanțe reziduale, facilitează eliminarea toxinelor, protejează mucoasa colonului, elimină metalele grele din organism [100], scade nivelul colesterolului [101] și a glucozei serice [102], captează radicalii liberi și reduce tendința de cancer [103]. Polizaharidele pectice reduc inflamația în organism, au proprietăți antibacteriene și stimulează răspunsul imunitar [104,105].

Pectina este utilizată pe larg în industria alimentară în calitate de aditiv ce promovează vâscozitatea crescută și acționează ca un coloid protector și un stabilizator în alimente și băuturi. Pectina cu gradul de esterificare $DE > 50\%$ (puternic metoxilată), formează gel în soluțiile cu o concentrație mare de zahăr, la un pH $< 3,5$; se aplică în producerea de gemuri, jeleuri, umpluturi și concentrate de fructe, produse de cofetărie, etc. Pectinele slab esterificate, cu $DE < 50\%$ (slab metoxilate), formează geluri într-un interval mai larg de pH (2,0-6,0), în prezența ionilor de calciu sau a cationilor multivalenți; sunt aplicate la producerea produselor lactate dietetice, produselor din soia, și a. [56,106]. Alte proprietăți includ stabilitatea produselor de pâine, stabilizarea proteinelor, moliciune în textura, creștere în volum și controlul sinerezei în alimente cu conținut scăzut de calorii [107].

Studiile efectuate în ultimii ani au evidențiat sustenabilitatea aplicării pectinei pentru formularea alimentelor funcționale, încapsularea compușilor bioactivi, producerea filmelor protectoare pentru acoperirea fructelor, legumelor, producerea de învelișuri comestibile și a ambalajelor alimentare [107,108]. Nanoemulsiile pe bază de pectină joacă un rol important în crearea unei noi generații de ambalaje active, cu beneficii de sănătate, pentru aplicații în industria alimentară [109]. Filmele pe bază de pectină prezintă câteva caracteristici pozitive, cum ar fi: biodegradabilitate, costuri reduse, proprietăți mecanice excelente, posibilitatea de extindere a perioadei de valabilitate a alimentelor ambalate și fezabilitatea acestora [110]. Eça et al. [111], au constatat că încorporarea extractelor naturale de fructe și a vitaminelor în peliculele pe bază de pectină le furnizează acestora proprietăți antimicrobiene, nutritive și antioxidante. Invelișurile pe bază de pectină au efect semnificativ asupra extinderii duratei de valabilitate, fiind controlate pierderile de umiditate, reducerea fermității fructelor, reducerea procesului de degradare și pierderea compușilor bioactivi în timpul depozitării.

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Materiale și metode. Merele *Golden Delicious* au fost recoltate în toamna anului 2021 la „AgroProduct” S.R.L., com. Colicăuți, Briceni, Republica Moldova (48°18'36"N27°8'54"E) și depozitate în frigider pentru 10 luni până în primăvara anului 2022, în condiții optime, la temperatura $2\pm 1^\circ\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului $87\pm 1\%$.

Acid 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxilic (Trolox), 1,1-difenil-2-picrilhidrazilhidrat (DPPH) au fost livrate de Alpha Aesar (Haverhill, MA, USA). Reagentul Folin-Ciocalteu (2.1N) de la Chem-Lab NV (Zedelgem, Belgia). Hexahidrat de clorură de aluminiu, β -caroten, acid galic (GA), quercetină, tanin au fost livrate de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, U.S.A.). Etanol, *n*-hexan, metanol, dietil eter, acetonitril, cloroform, acid citric monohidrat, carbonat de sodiu, clorură de sodiu, acid clorhidric, hidroxid de sodiu au fost procurate de la Chemapol (Praga, Republica Cehă). Pectina comercială GRINDSTED® Pectin MRS 351 de la DuPont Danisco. Reagenții utilizați au avut puritate cromatografică sau analitică. Determinările spectrofotometrice au fost efectuate pe spectrofotometrul UV-1900 (Shimadzu, Tokyo, Japonia).

Producerea și caracterizarea tescovinei de mere. Tescovina de mere a fost obținută după stoarcerea sucului din mere de soiul *Golden Delicious*. După extracția sucului tescovina a fost blansată în soluție de acid citric 0,2 % (anhidru) timp de 10 min cu scopul de a inhiba activitatea enzimelor și a proceselor de oxidare ce pot modifica proprietățile tescovinei. Tescovina a fost răcită până la temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$, presată, uscată în cuptorul SLW 115 SMART (Pol-Eco Aparatura, Wodzisław Śląski, Polonia), la temperatura de $70\pm 1^\circ\text{C}$ până la umiditatea $12,0\pm 0,13\%$ și mărunțită până la granulozitate de $140\pm 10\ \mu$ [112]. Au fost determinate aciditatea titrabilă [113], conținutul de umiditate și cenușa [114], conținutul de lipide [115], proteine [116], fibre alimentare totale [117] și fibre insolubile [118]. Conținutul de substanțe solide solubile a fost determinat la refractometrul digital, Kruss DR 201-95 (Kruss, Hamburg, Germania).

Obținerea extractelor de tescovină pentru analiza spectrofotometrică. 0,5 g de pudră de tescovină au fost introduse în balonașe cotate și adus volumul la 50 mL cu soluție apoasă de alcool etilic 50 % (v/v). Probele obținute au fost extrase prin metoda asistată de ultrasunete (ISOLAB Laborgeräte GmbH, Eschau, Germania), la frecvența 37 kHz, temperatura $40\pm 1^\circ\text{C}$, timp de 30 min. În continuare a urmat centrifugarea la 4000 rpm, pentru 10 min, separarea și analiza supernatantului.

Extracția și purificarea pectinei din tescovina de mere. Probele de tescovină $60\pm 1\text{g}$ au fost plasate în vase de sticlă împreună cu soluția apoasă de acid citric. Prin ajustarea concentrației acidului în amestecul extractant pH~1,5 ; 2 și 2,5 și a raportului lichid/solid (LSR) de 10, 15, 20 (v/w) au fost obținute probe în câte trei repetiții.

Extracția pectinei prin metoda asistată de ultrasunete a fost efectuată în baia UAE (ISOLAB Laborgeräte GmbH) la 47 kHz, timp de 15 și 30 min, la temperatura de $60\pm 1^\circ\text{C}$.

Extracția pectinei prin metoda asistată de microunde (MAE) a fost efectuată în cuptorul cu microunde, la puterea magnetronului de 450 W, timp de 5 și 10 min [119].

Probele obținute prin UAE și MAE au fost răcite până la temperatura camerei, supuse centrifugării la 4000 rot/min, timp de 10 min, supernatantele colectate. Pectina a fost sedimentată la adăugarea unui volum de alcool etilic 96%, în raport de 1:1 (v/v). Probele au fost plasate la frigider (4°C) pentru 12 ore, după care, pectina a fost separată la filtrare prin pânză de bumbac. Sedimentul a fost spălat de 2 ori cu soluție de alcool etilic de 60 %, apoi supus uscării la temperatura $55\pm 1^\circ\text{C}$ până la umiditatea de $4,8\pm 0,1\%$.

Randamentul pectinei a fost calculat după formula 3.1.

$$PY, \% = \left[\frac{m}{m_0} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

unde: m - reprezintă masa pectinei extrase, g; m_0 – masa tescovinei de mere pentru extracție, g.

Prepararea soluțiilor de pectină pentru analiza titrimetrică și spectrofotometrică

0,5 g de pectină au fost umectate cu 5 mL de alcool etilic de 96 %, la care s-au adăugat 1,0 g de clorură de sodiu și apă distilată până la cota de 50 mL, totul a fost agitat bine, la temperatura de 30 °C, timp de 10-15 min. Volumul a fost adus cu apă distilată până la cota de 100 mL, soluția ținută 30 min la temperatura camerei [120].

Determinarea proprietăților pectinei

Masa echivalentă (EW), conținutul de grupe metoxil (OMe), gradul de esterificare (DE) și alcalinitatea pectinei extrase a fost calculată după cum urmează, conform metodelor bibliografice [120-122].

Determinarea masei echivalente (EW)

După 30 min au fost preluate 25 mL de soluție în care s-au adăugat 2-3 picături de fenoftaleină, apoi titrată cu soluție de NaOH – 0,1 N până la culoarea roz constantă timp de 30 sec. Masa echivalentă a fost calculată după formula 3.2.

$$EW, g/mol = \frac{m \times 1000}{V \times N} \quad (3.2)$$

unde: m- masa probei, g; V- volumul de bază alcalină consumat, mL; N- normalitatea bazei (0,1 N).

Determinarea gradului de metoxilare (MeO)

La soluția neutră, titrată pentru determinarea masei echivalente mai sus, s-au adăugat 25 mL de NaOH de 0,25M, totul a fost agitat bine și lasat pentru 30 min la temperatura camerei, în balonașe cu dopuri. După aceasta, la probă s-a adăugat 25 mL soluție HCL de 0,25 M, apoi titrat excesul de acid cu soluție de NaOH de 0,1N până la culoarea roz. Conținutul de grupe metoxil au fost calculate după Formula 3.3.

$$MeO, \% = \frac{V \times N \times 31}{m}, \quad (3.3)$$

unde: V- volumul de bază consumat, mL; N- normalitatea bazei (0,1N); m- masa probei, g.

Determinarea conținutului de acid galacturonic (AUA)

Conținutul total de acid anhidrogalacturonic a fost determinat conform metodei [121], după Formula 3.4.

$$AUA, \% = \left[\frac{176 \times 0.1z \times 100}{m \times 1000} \right] + \left[\frac{1.76 \times 0.1y \times 100}{m \times 1000} \right], \quad (3.4)$$

unde: z- reprezintă volumul de NaOH consumat pentru determinarea grupelor metoxil, mL; y- reprezintă volumul de NaOH consumat pentru determinarea masei echivalente; m- masa probei, g.

Determinarea gradului de esterificare

Gradul de esterificare reprezintă conținutul grupelor carboxilice esterificate din macromolecula pectinei. Pentru determinarea gradului de esterificare a fost aplicată Formula 3.5.

$$DE, \% = \left[\frac{176 \times MeO(\%)}{31 \times AUA(\%)} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

Determinarea cenușii și alcalinității cenușii

0,5 g de probă au fost calcinate la temperatura 550 °C în cuptor (Omron E5CC, Lituania). După calcinare a fost determinată masa cenușii. Cenușa a fost plasată într-un balon cotat cu 25 mL de HCl (0,1 M), amestecul încălzit până la fierbere, răcit și titrat cu soluție de NaOH (0,1 M) în

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

prezența fenoftaleinei. De asemenea a fost titrată soluția blank (25 ml HCl, 0,1M). Alcalinitatea a fost calculată după Formula 3.6.

$$\text{Alcalinitate, \%} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 60 \times 100}{m \times 1000}, \quad (3.6)$$

unde: V_1 - volumul de soluție Blank, mL; V_2 - volumul de bază consumat la titrare, mL; N- normalitatea bazei (0,1N); m- masa probei, g.

Conținutul total de polifenoli (TPC) și de flavonoide (TFC). Conținutul total de polifenoli (TPC) și de flavonoide (TFC) au fost determinate după metodele cunoscute [33,34] cu unele modificări [37]. Polifenolii au fost dozați prin metoda Folin-Ciocalteu [35] după cum urmează: la o alicota de 20 μ L de probă a fost adăugat 6,5 mL de apă deionizată. După agitare vortex timp de 10 sec, la soluție s-au adăugat 500 μ L reactiv Folin Ciocalteu nediluat și totul agitat 10 sec. Soluția a fost incubată timp de 8 min la temperatura camerei, după, au fost adăugate 3 ml soluție de carbonat de sodiu 10 %, și agitat 10 s. Amestecul rezultat a fost ținut pe baie agitată la 40 °C, timp de 30 de minute pentru reacție. Absorbanta a fost citită la lungimea de unda 765 nm, cu utilizarea cuvei de 1cm. TPC a fost determinat în raport cu curba de etalonare cu standard de acid galic (0-500 mg/L, $R^2 = 0,9977$) și exprimat în miligrame echivalenți acid galic mg GAE/100 mg de tescovină sau pectină uscată (SU).

TFC a fost determinat cu $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ după cum urmează: la 1,5 mL de extract sau au fost adăugate 1,5 mL soluție 2% de clorură de aluminiu în metanol (w/v). După incubare (40 min) la temperatura camerei (23 ± 2 °C) a fost citită absorbanta la 430 nm. Concentrația flavonoidelor a fost determinată după curba de calibrare a quercetinei (0-160 mg/L, $R^2 = 0,9972$). Rezultatele exprimate în miligrame echivalenți de quercetină pe 100 grame de pectină uscată (mg QE/100g SU).

Conținutul de taninuri totale. Cantitatea totală taninuri s-a determinat după metoda Waterman and Mole [123] utilizând reagentul Folin-Ciocalteu. Calculul a fost efectuat după curba de calibrare cu acid tanic (0-50 mg/L, $R^2 = 0,9985$) și exprimate în miligrame echivalenți de acid of tanic pe 100 g tescovină uscată (mg TAE/100 g).

Determinarea conținutului de carotenoizi (TCC). A fost aplicată metoda descrisă în literatură [124]. Pentru determinare, 2g de probă au fost extrase de trei ori cu câte 25 mL soluție (1:1:1; $v:v:v$, metanol:etil acetat:eter de petrol) la baie cu ultrasunet timp de 15 min. Filtratele au fost combinate și analizate la spectrofotometru. TCC a fost calculat după Formula 3.7.

$$TCC, \text{mg/g} = (A_{450} - V - D - 1002500 - 100 - m), \quad (3.7)$$

unde: A_{450} - valoarea maximală a absorbantei; V – volumul de extract, mL; D – factorul de diluție; 2500 – coeficientul de absorbție a carotenoizilor; m- masa probei, g.

Determinarea activității antioxidante DPPH•. Reacția dintre radicalul DPPH• și antioxidanții din extracte a fost monitorizată la spectrometru, la lungimea de unda 515 nm, conform metodei descrise de autori [119].

Analiza statistică a rezultatelor. Calculele au fost efectuate pentru trei replici și sunt prezentate ca valori medii \pm eroarea standard a mediei. A fost aplicat programul Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft, Redmond, WA, SUA). Analiza unidirecțională a varianței (ANOVA) conform testului Tukey la un nivel de semnificație de $p \leq 0,05$ a fost făcută cu software-ul Statgraphics, Centurion XVI 16.1.17 (Statgraphics Technologies, Inc., The Plains, VA, SUA).

Rezultate și discuții. Tescovina de mere a fost obținută după stoarcerea sucului din merele de soiul *Golden Delicious*. Proprietățile fizico-chimice ale tescovinei de mere, conținutul de compuși bioactivi și activitatea antioxidantă sunt prezentate în Tabelul 3.7. Valorile înregistrate se încadrează în limitele celor bibliografice [112,119].

Conținutul total de polifenoli în tescovina uscată a merelor *Golden Delicious* constituie 603,3 mg GAE/100 g SU, iar conținutul total de flavonoide este de 212,6 mg QE/100 g SU, Tabelul 3.7. Krasnova et al. [125] au determinat în diferite soiuri de mere proaspete TPC între 377,10 și 740,0 mg GAE/100 g și TFC cuprinse între 239,63 și 685,93 mg GAE/100 g tescovină uscată. Prin metoda HPLC, în tescovina uscată au fost dozate TPC cuprinse între 4,22 și 8,67 mg GAE/g și un conținut total de flavan-3-oli, de la 2,27 la 9,51 mg/g SU [126].

Tabel 3.7

Proprietățile tescovinei de mere	
Parametru	Valoare medie ± SD
Umiditate, %	12,0 ± 0,13
Aciditate titrabilă, % exprimată în acid malic	0,19 ± 0,01
Conținut de substanțe solide solubile, °Brix	15,54 ± 0,03
Conținut de lipide, %	2,74 ± 0,21
Conținut de proteine, %	4,67 ± 0,11
Conținut total de fibre alimentare, %	61,22 ± 1,71
Conținut de fibre alimentare insolubile, %	13,45 ± 0,84
Conținut de cenușă, %	2,07 ± 0,14
Conținutul de compuși biologic activi și activitatea antioxidantă	
Conținut total de polifenoli, mg GAE/100 g SU	603,3 ± 21,4
Conținut total de flavonoide, mg QE/100 g SU	212,6 ± 13,2
Conținut total de taninuri, mg TAE/100 g SU	61,41 ± 3,37
Conținut total de carotenoizi, mg/100 g SU	4,52 ± 0,22
Activitate antioxidantă DPPH•, mmol TE/100 g SU	2,28 ± 0,19

Notă: SU- substanță uscată. Valorile reprezintă mediile a trei replici ± abaterea standard.

Concentrația taninurilor, determinată în tescovina uscată de mere, de 61,41 mg TAE/100 g, corespunde datelor din literatură, care menționează un conținut de taninuri cuprins între 29,11 și 73,4 mg TAE/100g, funcție de soi [125]. Conținutul redus de carotenoizi 4,52 mg /100 g SU este asociat cu cantitatea redusă de semințe în tescovină. Radenkovs et al. [127] au determinat un conținut total de carotenoizi în uleiul recuperat din tescovină, cuprins între 14,5 și 5,1 mg/mL. Activitatea antioxidantă DPPH• a tescovinei de mere, de 2,28 mmol TE/100 g SU are valori comparabile cu cele înregistrate în studiul precedent (2,43 mmol TE/100g SU) [111], dar și de Gorjanović și a. [128] (între 2,2 și 4,5 mmol TEA/100 g tescovină uscată).

Obținerea și proprietățile pectinei din tescovina de mere. Randamentul pectinei

Cercetările efectuate au arătat că randamentul pectinei din tescovina de mere *Golgen delicious* depinde de procedeul de extracție aplicat, UAE sau MAE, crește odată cu micșorarea pH-ului, cu mărirea timpului de extracție și cu mărirea raportului lichid/solid, LSR (*v/w*). Prin metoda MAE a fost obținut un randament de pectină mai înalt (Tabelurile 3.8-3.11), cuprins între valori minimale de 1,18 % (extrasă la următorii parametri: pH~2,5 ; LSR de 10 (*v/w*), durata de 5 min) și maximale, de 19,88 % (pH~1,5 ; LSR de 20 (*v/w*), 10 min), comparativ cu UAE, cu valori între 0,98 % (pH~2,5 ; LSR de 10 (*v/w*), 15 min) și 9,91% (pH~1,5 ; LSR de 20 (*v/w*), 30 min), respectiv. Rezultatele obținute se încadrează între limitele celor descrise în literatură [129-131].

Mai multe cercetări au confirmat că metoda MAE oferă un randament mai mare de pectină, comparativ cu CE și UAE [129]. Dranca et al. [129] au extras pectina din tescovina de mere cu acid citric, la același LSR au obținut randamente mai mari prin CE (23,26 %) și MAE (23,32 %), comparativ cu UAE (9,18 %). Calvete et al. [80] au extras prin metoda UAE și CE pectina din tescovina de mere cu randament de 7 și 10%, respectiv. Mahmud et al. [132] au obținut pectine prin MAE din coji de *Citrus maxima* cu un randament de 24,19 % cu acid citric, la pH~1,5; LSR de 30 (v/w), puterea 600 W și durata 9 min. Karbuz et al. [86] a extras pectina din coji de kiwi cu HCl prin metoda UAE, la 75 °C timp de 45 min, randamentul a fost de 17,30 %, iar prin MAE, 360 W, timp de 3 min, randamentul a constituit 17,97 %.

Wang et al. [82] au determinat condițiile optimale MAE pentru a extrage pectina din tescovina de mere cu un randament de 23%: timpul de extracție 20,8 min; pH~1,0 ; LSR de 14,5 (v/w) și puterea 499,4 W. Pectina extrasă cu acid citric prin metoda convențională [133] din merele *Golden delicious* de calitate joasă, avea un randament de 16 %.

Cercetările efectuate în acest studiu au demonstrat că metodele verzi de valorificare a deșeurilor agro-alimentare sunt susținabile și ușor de controlat. Metoda MAE a oferit un randament de pectină de două ori mai mare, comparativ cu UAE. Fenomenul se datorează influenței radiațiilor cu microunde asupra moleculelor polare de apă, care răspândesc rapid energia termică generată în amestecul extractant și crează condiții pentru o hidroliză avansată a protopectinelor.

Masa echivalentă (ME). Rezultatele ilustrate în Tabelurile 3.8-3.11 demonstrează că ME a pectinelor extrase prin UAE și MAE descrește odată cu micșorarea pH-lui, cu creșterea timpului de extracție și cu mărirea raportului lichid/solid. Cea mai redusă ME a fost înregistrată pentru pectina extrasă la un pH de 1,5 în ambele tehnici. Din cauza destrucției mai avansate a macromoleculelor la acțiunea ultrasunetelor, ME a pectinei extrasă cu ultrasunete este puțin mai redusă. Pectina UAE avea masa echivalentă minimală de 378,3 g/mol (la parametri: pH~1,5 ; LSR de 20 (v/w), timp de 30 min) și maximală de 1927,1 g/mol (pH~2,5; LSR de 15 (v/w), 15 min), Tabelurile 3.8,3.9. Masa echivalentă minimală a pectinei MAE a avut valoarea de 421,6 g/mol (pH~1,5 ; LSR de 20 (v/w), 10 min) și maximală de 2261,7 g/mol (pH~2,5; LSR de 20 (v/w), 5 min), Tabelurile 3.10 și 3.11.

Cercetările au aratat că varierea parametrilor de extracție UAE și MAE permit obținerea pectinei cu diferită masă echivalentă și cu proprietăți utile pentru diferite aplicații. Conform datelor bibliografice [134], au fost înregistrate următoarele mase echivalente: pentru pectina extrasă UAE din tescovina de mere *Malus domestica*, de 704 g/mol (20 kHz, pH~1,8; 30 min, LSR de 10 (v/w)), pectina MAE avea ME de 1612 g/mol (560 W, pH~2,2; 120 s, LSR 10 (v/w)). Pectina extrasă prin metoda convențională din tescovina de mere, de trei ori cu soluție de 1 % de acid citric, la fierbere, avea ME de 652,48 [122]. Pectina extrasă CE din tescovina de mere *Malus pumila* cu HCl și acid citric (pH~2,5; 97 °C, 30 min) avea masa echivalentă cu valori de 833,33 și 1666,30, respectiv [101].

Conținutul de grupe metoxil (OMe). Conținutul de grupe metoxil, determinat în pectina din tescovina merelor *Golden delicious*, depinde de metoda aplicată, pectina UAE are concentrație mai sporită de grupe metoxil, comparativ cu pectina MAE. Gradul de metoxilare scade odată cu micșorarea pH-ului și cu micșorarea timpului de extracție, dar depinde mai puțin de LSR (Tabelurile 3.8-3.11). Prin metoda MAE (450 W) a fost obținută pectina cu grade de metoxilare între 4,88 % (la parametri: pH~1,5; LSR de 20 (v/w), timp de 10 min) și 6,39 % (pH~2,5; LSR de 20 (v/w), 5 min), Tabelurile 3.10 și 3.11. Pectina UAE avea grade de metoxilare între 5,05 % (pH~1,5; LSR 20 (v/w), 30 min) și 6,81% (pH~2,5; LSR 20 (v/w), 15 min), Tabelurile 3.8 și 3.9.

Pectina extrasă prin CE din tescovina de mere *Malus pumila* and *Spondias dulcis* avea concentrația OMe de 6,21 și 5,68 %, respectiv [101]. Pectina extrasă din 11 soiuri de mere prin CE cu acid azotic avea grade de metoxilare cu valori între 5,88 și 6,93% [135]. În alte cercetări, a fost demonstrat că conținutul de grupe OMe depinde nu numai de metoda și condițiile de extragere, dar și de sursă. Conținutul OMe din pectina tescovinei de lămâi mature (4,24 %) și răscapte (4,26 %) a fost mult mai redus, comparativ cu cea din fructele premature (10,27 %) [136]. Pe măsura coacerii fructelor, dar și pe durata depozitării, gradul de metoxilare a pectinei descrește [137].

Rezultatele înregistrate în cadrul cercetărilor au arătat că pectina obținută prin metodele neconvenționale UAE și MAE are un grad de metoxilare mai mic de 7 % și poate fi aplicată în industria alimentară. Varierea parametrilor de extracție permit obținerea pectinei cu un grad de metoxilare mai redus sau mai crescut.

Conținutul de acid anhidrogalacturonic (AUA). Puritatea și calitatea pectinei este determinată de conținutul de acid galacturonic, care trebuie să fie mai mare de 65 % [139]. Rezultatele cercetărilor au arătat că conținutul de AUA în pectina obținută prin metode UAE (37 Hz) și MAE (450 W) variază de la o probă la alta și depinde nu numai de metoda aplicată, dar și de condițiile de extracție. Puritatea pectinei extrase crește odată cu micșorarea pH-ului, cu mărirea raportului lichid/solid și cu creșterea timpului de extracție (Tabelurile 3.8-3.11). Pectina UAE se caracterizează printr-o concentrație mai mare de acid anhidrogalacturonic, comparativ cu pectina MAE. În pectina UAE conținutul minimal de AUA constituia 49,16 % (la parametri: pH~2,5 ; LSR de 15 (v/w), timp de 15 min), iar maximal a fost 78,71 % (pH~1,5; LSR 20 (v/w), 30 min). În pectina MAE conținutul minimal de AUA a fost de 47,31% (pH~2,5; LSR 10 (v/w), 5 min), cel maximal a constituit 73,02 % (pH~1,5; LSR 20 (v/w), 10 min).

Mai multe cercetări au demonstrat că aplicarea tehnicilor neconvenționale (UAE și MAE) permit obținerea unei pectine mai pure, cu un conținut mai mare de AUA [129]. Calvete et al. [80] au extras pectina din tescovina a 9 soiuri de mere prin metoda CE și UAE. Pectina CE avea un conținut de AUA cuprins între 18 și 67 %, iar pectina UAE între 48 și 75,4 %. Dranca et al. [134] au obținut pectina cu conținut sporit de AUA din tescovina merelor *Malus domestica* prin CE (86,5%) și metode neconvenționale UAE (92,83%) și MAE (90.6%). Mahmud et al. [132], a obținut pectina prin MAE din cojile de citrice *C. reticulata* cu concentrația AUA de 88,93 %. A fost raportat, că cu creșterea puterii de sonicare de la 100 W la 400 W crește conținutul de AUA de la 72,0 % în pectina nativă, la 85,0 % și 92,0 % în pectina modificată la acțiunea microundelor [89].

Gradul de esterificare (DE). Gradul de esterificare, determinat pentru pectina extrasă din tescovina merelor *Golden delicious*, prin metoda UAE este puțin mai ridicat, cu valori minimale și maxime cuprinse între 36,47 % (la parametri: pH~1,5; LSR 20 (v/w), 30 min) și 73,78 % (pH~2,5; LSR 15 (v/w), 15 min), comparativ cu pectina MAE, cu valori între 38,69% (pH~1,5; LSR 20 (v/w), 10 min) și 71,37 % (pH~2,5; LSR 10 (v/w), 5 min). În ambele tehnici, DE scade odată cu micșorarea pH-ului, cu creșterea timpului de extracție și cu creșterea raportului lichid/solid, Tabelurile 3.8-3.11. Aceste date sunt în conformitate cu cercetările anterioare, pectina extrasă din tescovina de mere prin CE are DE mai mare (84,4 %), comparativ cu UAE (77 %) și MAE (73,8 %) [134]. Mai multe cercetări au raportat o scădere a DE a pectinei extrase prin metode neconvenționale, comparativ cu pectina CE. Prin metode convenționale a fost obținuta pectina din tescovina de mere cu diferite DE: 33,44 % [122], 45,98 și 52,51 % [101], 68,84 % [68], 72,29 % [135], pectina din mere *Golden Delicious* de calitate joasă cu DE 57 % [133].

Hosseini et al. [139] au raportat că DE al pectinei din coji de citrice descrește odată cu micșorarea pH-ului, creșterea puterii și timpului de acțiune a microundelor. Astfel, în condiții mai dure are loc deesterificarea mai avansată a grupelor carboxil din catenele acidului galacturonic [137]. Datele bibliografice arată că DE a pectinei variază în funcție de sursă și de condițiile de obținere. Fructele cu un grad de maturitate mai avansat au avut un DE mai mic. Pectinele extrase din tescovina de lămâii răcoapte a avut un DE (33,59 %) mai mic, comparativ pectina fructelor mature (70,39 %) și premature (79,51 %) [136]. DE a pectinei scade și odată cu creșterea timpului de depozitare a fructelor [140,141].

Datele ilustrate în Tabelurile 3.8-3.11 arată că condițiile de extragere a pectinei cu cel mai bun randament și cu cel mai mare conținut de acid anhidrogalacturonic vor da o pectină cu un grad de esterificare mai mic de 50 %. DE al pectinei, determinat în cadrul prezentului studiu este mai redus, datorită metodelor de extracție aplicate și datorită calității tescovinei, obținută din merele *Golden delicious* cu fermitate redusă, după 10 luni de depozitare.

Tabelul 3.8

Influența duratei de aplicare a ultrasunetelor în timp de 15 minute asupra randamentului, parametrilor fizico-chimici și valorii biologice pectinei extrase din tescovina de mere în funcție de pH și hidromodul

Parametru	Hidromodul	Durata de aplicare ultrasunet, 15 min		
		pH 1,5	pH 2,0	pH 2,5
Randament pectină, %	1:10	2,74±0,15 ^b	1,50±0,09 ^{a,b}	0,98±0,05 ^a
	1:15	3,87±0,32 ^c	1,91±0,08 ^b	1,18±0,06 ^a
	1:20	4,20±0,29 ^c	2,06±0,12 ^b	1,39±0,11 ^a
Masă echivalentă (ME), g/mol	1:10	768,1±15,3 ^d	1128,0±27,8 ^f	1799,2±21,6 ^{h,i}
	1:15	652,1±10,5 ^c	1117,2±29,6 ^f	1927,1±12,9 ⁱ
	1:20	652,5±18,6 ^c	1057,3±11,5 ^{e,f}	1659,0±9,0 ^h
Conținut de grupe metoxil (MeO), %	1:10	5,47±0,02 ^d	6,40±0,04 ^j	6,67±0,04 ^{k,l}
	1:15	5,50±0,03 ^d	6,43±0,06 ^j	6,71±0,07 ^{k,l}
	1:20	5,55±0,03 ^d	6,38±0,05 ^{i,j}	6,81±0,05 ^{l,m}
Conținut de acid anhidrogaluronic (AUA), %	1:10	56,85±0,34 ^e	53,96±0,41 ^d	50,31±0,28 ^c
	1:15	59,45±0,53 ^f	54,47±0,50 ^d	49,16±0,25 ^b
	1:20	61,92±0,51 ^g	54,84±0,47 ^{d,e}	53,73±0,35 ^d
Grad de esterificare (DE), %	1:10	59,87±0,35 ^h	64,71±0,41 ⁱ	72,91±0,51 ^k
	1:15	50,73±0,29 ^e	63,35±0,38 ⁱ	73,78±0,47 ^k
	1:20	48,54±0,31 ^d	63,29±0,45 ⁱ	73,50±0,41 ^k
Conținut total de polifenoli (TPC), mg GAE/g SU	1:10	3,93±0,04 ^c	6,77±0,07 ^f	8,14±0,06 ^g
	1:15	4,10±0,05 ^c	12,26±0,05 ^k	12,07±0,07 ^j
	1:20	2,68±0,08 ^a	10,40±0,08 ⁱ	11,02±0,10 ⁱ
Activitate antioxidantă DPPH, μmolTE/g SU	1:10	6,96±0,17 ^c	8,43±0,24 ^d	12,76±0,22 ^h
	1:15	7,89±0,20 ^d	13,67±0,31 ^{h,i}	18,86±0,41 ^{m,l}
	1:20	5,53±0,13 ^b	11,35±0,26 ^{f,g}	15,76±0,29 ^j

Notă: Litere diferite (^{a-m}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). Rezultatele sunt exprimate ca medii ± abateri standard a trei experimente. DPPH - 2,2-difenil-1-picirilhidrazil-hidrat, GAE- echivalenți de acid galic, TE- echivalenți Trolox, SU-substanță uscată.

Activitatea antioxidantă a pectinei. Activitatea antioxidantă a pectinei (AA), conform surselor bibliografice, depinde de sursă, de metoda de obținere, de conținutul de contaminanți nonpectinici (polifenoli, proteine), de masa echivalentă, de structura și compoziția catenelor, de gradul de esterificare, etc. [85-91]. Unul dintre obiectivele cercetărilor a fost elucidarea AA a pectinei brute, extrasă din tescovina merelor *Golden delicious* (depozitate timp de 10 luni) prin metode neconvenționale UAE și MAE. În acest context, a fost determinat conținutul total de polifenoli (TPC) în probele de pectină și estimată capacitatea de inhibare a radicalului DPPH, exprimată în echivalenți trolox (TE) pentru soluția apoasă de pectină, cu concentrația 5 mg/mL, Tabelurile 3.8-3.11. Pentru comparație, aceleași determinări au fost efectuate pentru pectina comercială GRINDSTED® Pectin MRS 351 DuPont Danisco (DE >60 %).

Datele experimentale înregistrate arată că TPC și AA a pectinei depind mai puțin de raportul lichid/solid la aceeași parametri ai extracției. După cum se observă, TPC a pectinei descrește odată cu micșorarea pH-ului, cu mărirea timpului de extracție și respectiv, cu micșorarea ME. În pectina UAE valorile minimale a TPC au fost de 2,16 mg GAE/g (ce constituie 0,22 %), iar maximale, de 12,98 mg GAE/g (ce constituie 1,3 %), Tabelurile 3.8 și 3.9. Pectina MAE avea valori TPC minimale, de 2,28 mg GAE/g (sau 0,29 %) și maximale, de 13,05 mg GAE/g pectină uscată (sau 1,31 %). A fost remarcat că în matricea complexă a macromoleculilor pectinei brute cu ME mare sunt reținuți mai mulți antioxidanți fenolici, Tabelurile 3.10 și 3.11.

Tabelul 3.9

Influența duratei de aplicare a ultrasunetelor în timp de 30 minute asupra randamentului, parametrilor fizico-chimici și valorii biologice pectinei extrase din tescovina de mere în funcție de pH și hidromodul

Parametru	Hidromodul	Durata de aplicare ultrasunet, 30 min		
		pH 1,5	pH 2,0	pH 2,5
Randament pectină, %	1:10	7,04±0,37 ^e	2,03±0,10 ^b	1,68±0,07 ^b
	1:15	8,73±0,48 ^{f,g}	3,70±0,29 ^c	2,23±0,15 ^b
	1:20	9,91±0,41 ^g	4,30±0,26 ^{c,d}	2,88±0,19 ^{b,c}
Masă echivalentă (ME), g/mol	1:10	401,7±7,9 ^a	613,1±9,8 ^c	907,7±12,9 ^{d,e}
	1:15	401,9±9,1 ^a	559,6±5,3 ^b	900,0±15,2 ^{d,e}
	1:20	378,3±6,4 ^a	546,8±10,1 ^b	849,1±11,3 ^d
Conținut de grupe metoxil (MeO), %	1:10	5,14±0,02 ^{b,c}	6,13±0,06 ^h	6,63±0,08 ^{k,l}
	1:15	5,27±0,02 ^c	6,25±0,04 ⁱ	6,29±0,05 ⁱ
	1:20	5,05±0,02 ^b	6,30±0,04 ⁱ	6,63±0,07 ^{k,l}
Conținut de acid anhidrogalacluronic (AUA), %	1:10	76,52±0,58 ^m	66,16±0,37 ⁱ	61,42±0,31 ^g
	1:15	77,18±0,49 ^{m,n}	68,25±0,40 ^j	62,37±0,28 ^{g,h}
	1:20	78,71±0,67 ⁿ	68,95±0,43 ^j	62,31±0,31 ^{g,h}
Grad de esterificare (DE), %	1:10	38,16±0,22 ^b	51,43±0,38 ^e	56,18±0,40 ^g
	1:15	38,77±0,24 ^b	48,61±0,29 ^d	56,69±0,43 ^g
	1:2	36,47±0,29 ^a	48,30±0,31 ^d	54,67±0,37 ^f
Conținut total de polifenoli (TPC), mg GAE/g SU	1:10	3,92±0,05 ^c	9,14±0,11 ^h	12,98±0,18 ^k
	1:15	4,56±0,07 ^c	6,54±0,08 ^{e,f}	12,59±0,15 ^k
	1:20	2,16±0,04 ^a	11,14±0,09 ⁱ	10,60±0,11 ⁱ
Activitate antioxidantă DPPH, μmolTE/g SU	1:10	6,15±0,09 ^b	12,14±0,19 ^g	18,32±0,35 ^l
	1:15	10,15±0,14 ^f	9,36±0,07 ^e	17,55±0,31 ^{k,l}
	1:20	4,32±0,05 ^a	13,44±0,25 ^h	15,94±0,27 ^j

Notă: Litere diferite (^{a-n}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). Rezultatele sunt exprimate ca medii ± abateri standard a trei experimente. DPPH - 2,2-difenil-1-picrilhidrazil-hidrat, GAE- echivalenți de acid galic, TE- echivalenți Trolox, SU-substanță uscată.

În pectina comercială, prin metoda Folin-Ciocalteu, nu au fost detectați compuși fenolici. Antioxidanții de natură fenolică au fost eliminați din pectina industrială în procesul de extragere cu acizi minerali, urmat de purificare riguroasă.

Smirnov et al. [85], au raportat că pectina izolată din legume cu lichid gastric simulat avea un TPC de 0,5–0,7%. Wikiera et al. [74], au obținut pectina din tescovină de mere prin CE cu un TPC mai redus, de 0,71%, comparativ cu pectina extrasă cu enzime, care avea TPC între 0,98 și 1,34%.

Activitatea antioxidantă a pectinei obținută prin UAE și MAE evoluează diferit. Efectul de captare a radicalului DPPH^{*} a pectinei extrase la aceeași frecvență a ultrasunetelor, timp de 15 și 30 min, a crescut proportional ($R^2=0,8316$ și $R^2=0,8961$) cu conținutul de polifenoli, care sunt responsabili pentru efectul antioxidant, Figurile 3.5a și 3.5b. Capacitatea pectinei UAE (5 mg/mL) de a inhiba radicalul DPPH^{*} avea valori între 4,32 și 18,86 μmol TE/g pectină SU, Tabelurile 3.8-3.11). Aceiași concentrație a pectinei comerciale a avut capacitatea de inhibare DPPH^{*} de 0,11 μmol TE/g. Activitatea antioxidantă a pectinei extrasă timp de 5 min prin metoda MAE a crescut proporțional cu concentrația polifenolilor ($R^2=0,8209$), capacitatea de inhibare DPPH^{*} era cuprinsă între 7,85 și 16,39 μmol TE/g, Figura 3.5c. În cazul pectinei extrasă MAE timp de 10 min, activitatea antioxidantă nu a crescut proportional cu TPC ($R^2=0,2779$), deși concentrația antioxidantilor fenolici a fost mai mica în toate probele, capacitatea de inhibare DPPH^{*} a pectinei nu s-a micșorat, fiind cuprinsă între 10,43 și 14,68 μmol TE/g, Figura 3.5d.

Tabelul 3.10

Influența duratei de aplicare a microundelor în timp de 5 minute asupra randamentului, parametrilor fizico-chimici și valorii biologice pectinei extrase din tescovina de mere în funcție de pH și hidromodul

Parametru	Hidromodul	Durata de aplicare microunde, 5 min		
		pH 1,5	pH 2,0	pH 2,5
Randament pectină, %	1:10	10,71±0,31 ^h	4,49±0,19 ^{c,d}	1,18±0,02 ^a
	1:15	11,71±0,29 ^h	4,61±0,14 ^{c,d}	1,81±0,05 ^b
	1:20	13,86±0,33 ⁱ	5,26±0,20 ^d	2,28±0,08 ^b
Masă echivalentă (ME), g/mol	1:10	803,7±10,5 ^d	1180,0±18,2 ^f	1879,3±12,8 ⁱ
	1:15	773,7±9,7 ^d	1360,0±10,0 ^g	1947,9±2,1 ⁱ
	1:20	594,8±8,6 ^{b,c}	1028,8±12,4 ^e	2261,7±9,3 ^j
Conținut de grupe metoxil (MeO), %	1:10	5,02±0,01 ^b	6,17±0,05 ^{h,i}	6,24±0,06 ^{h,i}
	1:15	5,13±0,03 ^{b,c}	6,00±0,04 ^g	6,23±0,05 ^{h,i}
	1:20	5,04±0,02 ^b	6,07±0,05 ^{g,h}	6,39±0,07 ^{i,j}
Conținut de acid anhidrogalaconic (AUA), %	1:10	53,86±0,26 ^d	49,62±0,26 ^b	47,31±0,18 ^a
	1:15	55,25±0,29 ^{d,e}	48,94±0,30 ^b	48,17±0,21 ^b
	1:20	61,67±0,32 ^g	52,12±0,25 ^c	47,47±0,20 ^{a,b}
Grad de esterificare (DE), %	1:10	49,86±0,27 ^{d,e}	62,55±0,48 ^{h,i}	71,37±0,59 ^{j,k}
	1:15	51,83±0,35 ^e	61,36±0,32 ^h	68,88±0,41 ^j
	1:20	46,40±0,31 ^{c,d}	59,16±0,45 ^{g,h}	71,02±0,55 ^{j,k}
Conținut total de polifenoli (TPC), mg GAE/g SU	1:10	5,42±0,08 ^d	7,90±0,09 ^g	12,82±0,21 ^k
	1:15	2,28±0,05 ^a	7,12±0,11 ^f	10,56±0,23 ^k
	1:20	4,00±0,03 ^c	5,93±0,07 ^e	13,05±0,07 ^k
Activitate antioxidantă DPPH, μmolTE/g SU	1:10	11,66±0,26 ^g	12,65±0,20 ^{g,h}	13,91±0,27 ⁱ
	1:15	7,85±0,16 ^d	11,34±0,24 ^{f,g}	12,62±0,21 ^{g,h}
	1:20	10,70±0,21 ^f	9,95±0,09 ^{e,f}	16,39±0,35 ^{j,k}

Notă: Litere diferite (^{a-k}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). Rezultatele sunt exprimate ca medii ± abateri standard a trei experimente. DPPH - 2,2-difenil-1-picrilhidrazil-hidrat, GAE- echivalenți de acid galic, TE- echivalenți Trolox, SU-substanță uscată.

Conform rezultatelor înregistrate, concluzionăm că AA a pectinei este asociată în mare parte cu conținutul de polifenoli. În cazul pectinelor MAE, extrase timp de 10 minute, dependența AA de TPC este nesemnificativă, acest regim fiind distructiv pentru polifenoli. Presupunem că AA a acestor pectine este asociată cu un conținut mai mare de AUA, cu DE mai mic și o ME mai mică a pectinei rezultate în aceste condiții (Tabelurile 3.8-3.11). De asemenea, AA sporită a pectinei extrase la acțiunea îndelungată a ultrasunetelor sau a microundelor este asociată cu conținutul de grupe terminale, eliberate în procesul degradării polizaharidelor. Degradarea și modificarea pectinei la acțiunea ultrasunetelor sau microundelor este însoțită de o scădere a masei moleculare, prin urmare, de îmbunătățirea potențialului ei antioxidant [64].

Rezultatele cercetărilor efectuate în acest studiu au demonstrat că metodele verzi UAE și MAE sunt ușor de controlat și pot fi aplicate pentru obținerea pectinei cu proprietăți prognozate. Pectina contaminată cu polifenoli, sau modificată la acțiunea temperaturii, enzimelor, ultrasunetelor sau microundelor, aplicată în compoziții pentru încapsulări, acoperiri active, ambalaje și filme comestibile va avea un spectru mai larg de activitate biologică, la care se mai adaugă și activitatea antioxidantă.

Tabelul 3.11

Influența duratei de aplicare a microundelor în timp de 10 minute asupra randamentului, parametrilor fizico-chimici și valorii biologice pectinei extrase din tescovina de mere în funcție de pH și hidromodul

Parametru	Hidromodul	Durata de aplicare microunde, 10 min		
		pH 1,5	pH 2,0	pH 2,5
Randament pectină, %	1:10	16,94±0,23 ^j	10,17±0,20 ^g	4,50±0,05 ^{c,d}
	1:15	19,56±0,06 ^k	11,49±0,16 ^h	6,78±0,08 ^e
	1:20	19,88±0,29 ^k	13,54±0,04 ⁱ	6,37±0,11 ^e
Masă echivalentă (ME), g/mol	1:10	526,3±2,4 ^b	739,6±4,8 ^c	1092,7±11,3 ^f
	1:15	490,6±5,6 ^b	663,0±5,1 ^c	1068,1±10,4 ^f
	1:20	421,6±3,1 ^a	596,4±3,5 ^b	979,9±7,5 ^e
Conținut de grupe metoxil (MeO), %	1:10	5,01±0,4 ^{a,b}	5,87±0,02 ^f	6,20±0,03 ^{h,i}
	1:15	4,91±0,03 ^a	6,08±0,04 ^{g,h}	6,24±0,03 ⁱ
	1:20	4,88±0,02 ^a	5,75±0,03 ^{e,f}	6,25±0,04 ⁱ
Conținut de acid anhidrogalacturonic (AUA), %	1:10	65,66±0,28 ⁱ	61,74±0,46 ^g	58,92±0,30 ^f
	1:15	71,19±0,45 ^k	64,59±0,37 ^h	57,55±0,27 ^{e,f}
	1:20	73,02±0,47 ^l	65,68±0,30 ⁱ	61,04±0,31 ^g
Grad de esterificare (DE), %	1:10	43,76±0,32 ^c	53,11±0,48 ^{e,f}	55,55±0,43 ^{f,g}
	1:15	44,74±0,38 ^c	50,44±0,37 ^e	56,02±0,52 ^{f,g}
	1:20	38,69±0,31 ^b	47,74±0,41 ^d	52,45±0,48 ^{e,f}
Conținut total de polifenoli (TPC), mg GAE/g SU	1:10	2,50±0,02 ^a	3,24±0,07 ^b	5,81±0,04 ^e
	1:15	3,27±0,06 ^b	6,02±0,05 ^e	5,98±0,06 ^e
	1:20	2,86±0,04 ^b	4,97±0,06 ^d	5,63±0,04 ^{d,e}
Activitate antioxidantă DPPH, μmolTE/g SU	1:10	10,43±0,28 ^f	10,71±0,31 ^f	11,41±0,35 ^{f,g}
	1:15	12,58±0,19 ^{g,h}	14,68±0,37 ^{i,j}	11,70±0,30 ^g
	1:20	11,33±0,24 ^{f,g}	13,36±0,28 ^h	11,47±0,39 ^{f,g}

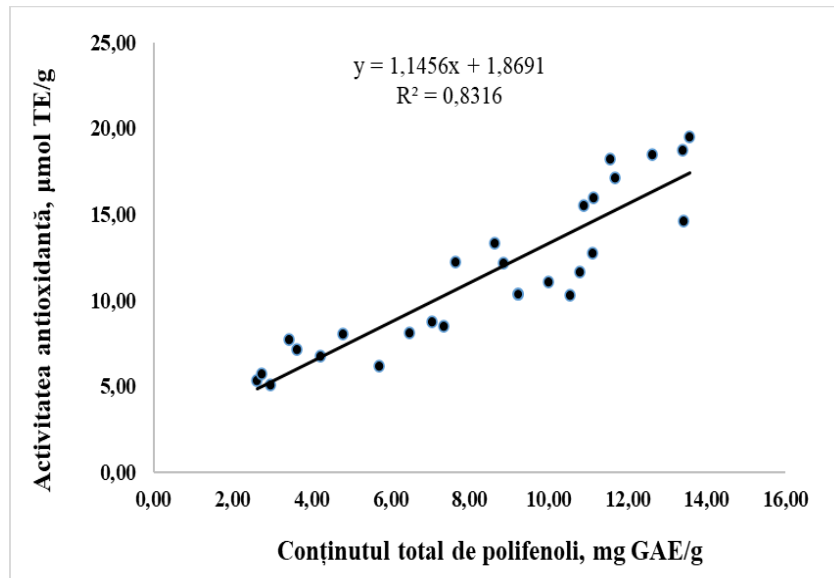
Notă: Litere diferite (^{a-l}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). Rezultatele sunt exprimate ca medii ± abateri standard a trei experimente. DPPH - 2,2-difenil-1-picirilhidrazil-hidrat, GAE-echivalenți de acid galic, TE- echivalenți Trolox, SU-substanță uscată.

Modelarea matematică a rezultatelor. Analiza mutuală a informației (Tabelul 3.12) a fost aplicată pentru determinarea influenței pH-ului asupra randamentului, masei echivalente (ME), conținutului de grupe metoxil (OMe), conținutului de acid anhidrogalacturonic (AUA), gradului de esterificare (DE), conținutului total de polifenoli (TPC) și activității antioxidante (AA) a pectinei obținute prin extracție asistată de ultrasunete (UAE) și microunde (MAE) în toate hidromodulele (LSR de 10, 15, 20 (v/w)).

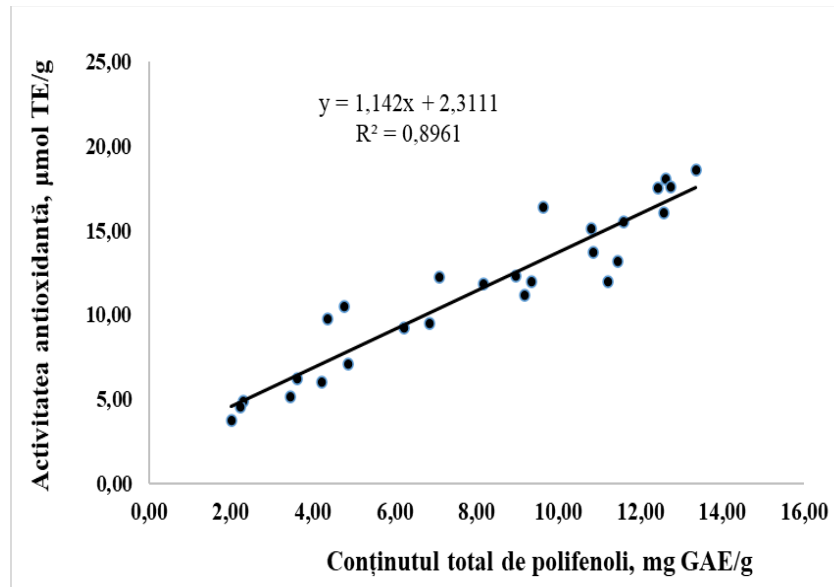
Datele din Tabelul 3.12 arată că în extracția UAE, timp de 15 și 30 min, pH-ul influențează semnificativ ME a pectinei (informație mutuală 0,998 biți), DE (0,995 și 0,996 biți) și concentrația OMe (0,958 și 0,836 biți). Urmează în ordine descendentă influența asupra randamentului pectinei (0,885 și 0,873 biți) și asupra conținutului de AUA (0,836 și 0,985 biți), respectiv.

În cazul unui timp mai scurt de acțiune a ultrasunetelor (15 min), TPC nu crește proporțional cu mărirea pH-ului mediului (0,491 biți). Prelungirea timpului de acțiune a ultrasunetelor la 30 min atestă o influență semnificativă a pH-ului asupra activității antioxidante (0,915 biți) și mai puțin asupra TPA (0,812 biți).

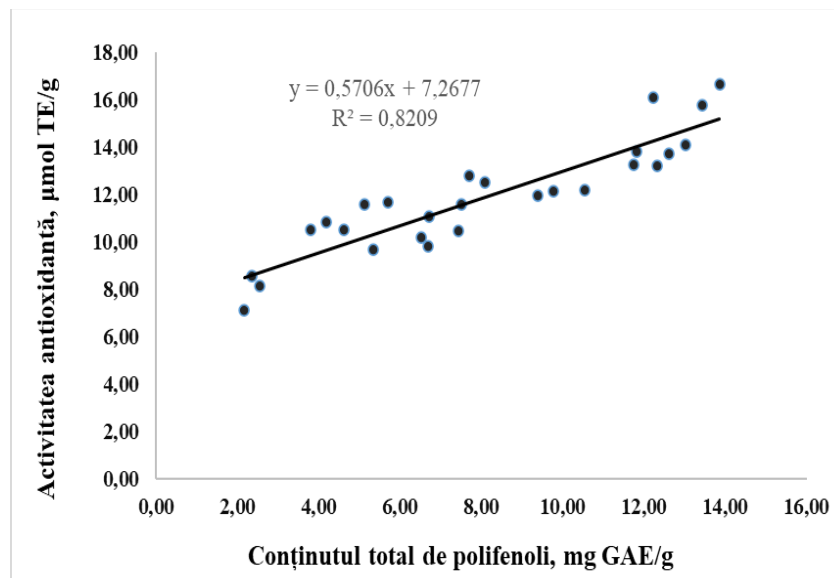
În extracția cu microunde timp de 5 și 10 min în toate hidromodulele, randamentul pectinei scade proporțional cu creșterea pH-ului mediului (0,998 biți), masa echivalentă scade odată cu micșorarea pH-ului (0,996 și 0,982 biți, respectiv), iar gradul de metoxilare este mai puțin influențat de schimbarea pH-ului (0,755 biți), Tabelul 3.12.



a)



b)



c)

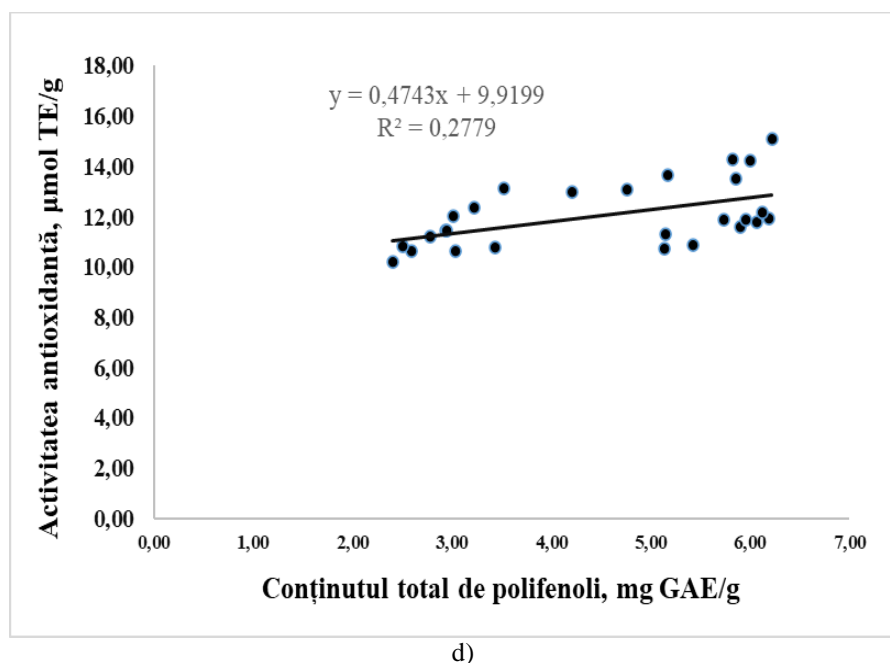


Figura 3.5 Corelația dintre conținutul total de polifenoli și activitatea antioxidantă a pectinei obținută prin extracție asistată de ultrasunete timp de 15 min (a) și 30 min (b) ; extracție asistată de microunde timp de 5 min (c) și 10 min (d).

La aplicarea microundelor timp de 5 min, pH-ul influențează mai mult DE (0,996 biți), conținutul total de polifenoli (0,916 biți) și mai puțin concentrația AUA (0,821 biți) și AA (0,325 biți) a pectinei.

Rezultatele analizei informaționale (Tabelul 3.12) arată că la prelungirea timpului de acțiune a microundelor la 10 min, se observă o influență redusă a pH-ului asupra TPC (0,522 biți) precum și o influență nesemnificativă asupra AA a pectinei (0,101 biți).

Tabelul 3.12

Rezultatele analizei mutuale a influenței pH-ului mediului asupra proprietăților pectinei în toate hidromodulele (10, 15, 20 (v/w)).

Prorietăți	Influenta pH-ului asupra proprietăților pectinei, biți			
	Extracție asistată de ultrasunete		Extracție asistată de microunde	
	15 min	30min	5 min	10 min
Randament	0,885	0,873	0,998	0,998
Masă echivalentă	0,998	0,998	0,996	0,982
Grad de metoxilare	0,958	0,836	0,755	0,755
Conținut de acid anhidrogalacturonic	0,836	0,985	0,821	0,645
Grad de esterificare	0,995	0,996	0,996	0,591
Conținut total de polifenoli	0,491	0,812	0,916	0,522
Activitate antioxidantă	0,684	0,915	0,325	0,101

Analiza mutuală a informației a fost aplicată în cercetarea influenței concentrațiilor diferitor săruri și diferitor valori a pH-ului asupra parametrilor cromatici și activității antioxidante a extractelor de măceșe [124]. Același procedeu de modelare matematică a fost utilizat pentru elucidarea influenței temperaturii de extracție asupra conținutului de compuși biologic activi în extractele de tescovină de struguri [142] și pentru studiul influenței diferitor concentrații de aditivi naturali și a timpului de depozitare asupra calității produselor alimentare [112,143,144].

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Concluzii. Au fost elucidate proprietățile extractelor de compuși bioactivi din semințele tescovinei fermentate de *Feteasca Neagră*, cultivată pe podgoriile din Nisporeni (FNN), Hîncești (FNH) și Speia (Anenii-Noi) (FNS), în anul 2020. Conform absorbantelor UV-Vis, uleiul de semințe *Feteasca Neagră* conține derivați de clorofilă, iar concentrația carotenoizilor, variază de la 38,71 până la 49,71 mg β CE/100 g ulei. TPC în extractele lipofile este redus. TPC în extractele hidrofile din semințele FNN este de două ori mai mare, comparativ cu cel din extractele FNH și FNS. Degresarea semințelor duce la o mai bună solubilizare a componentelor polare, TPC crește cu până la 28,30%. Spălarea semințelor și degresarea cu hexan-*n*, înlătură stratul de proanthocianidine solubile de pe suprafața semințelor și reduce conținutul total de flavonoide solubile în extracte. Datele determinărilor prin metoda HPLC confirmă rezultatele obținute prin metoda spectrofotometrică. Cercetările au arătat că semințele din produsele secundare viticole își păstrează potențialul antioxidant DPPH (1408 - 1441 μ mol TE/100 g) după fermentarea tescovinei.

A fost demonstrată eficacitatea și sustenabilitatea metodelor neconvenționale de extracție a biopolimerilor, care sunt procedee ușor dirijabile de obținere a pectinei cu proprietăți prognozate pentru diferite aplicații. Din tescovina merelor *Golden delicious* depozitate timp de 10 luni, prin tehnicile UAE și MAE, cu varierea parametrilor extracției (pH, raportul lichid/solid, timpul de extracție) a fost obținută pectina cu deferite mase echivalente, grade de metoxilare, conținut de acid anhidrogalacluronic și grade de esterificare. Metoda MAE a oferit un randament maximal de pectină (19,88 %), comparativ cu UAE (9,91 %). Concentrația totală de polifenoli coextrăși în matricea de pectină brută, a fost cuprinsă între 0,22-1,31 %, funcție de pH și de timpul extracției. Capacitatea de inhibare a radicalului DPPH• (4,32-18,86 μ mol TE/g) a soluției apoase de pectină (5mg/mL), depinde în mare măsură de TPC, dar și de conținutul de grupe terminale, eliberate în procesul degradării polizaharidelor.

Bibliografie

1. Studiul „Analiza internă și externă a sectorului producției de fructe în Republica Moldova”. Disponibil online: http://madrm.gov.md/sites/default/files/Documente%20atasate%20Advance%20Pagines/Studiu%20Sector%20Pomicol%20RM%20-%20%20APM_FARM%20final.pdf (accesat 2.03.2023).
2. Patel, S. Grape seeds: Agro-industrial waste with vast functional food potential. In: Emerging Bioresources with Nutraceutical and Pharmaceutical Prospects; Patel, S., Ed. Springer Int Pub AG, 2015, 3, 53–69. <https://www.springerprofessional.de/en/grape-seeds-agro-industrial-waste-with-vast-functional-food-pote/2319050>
3. Gaina, B.; Cobirman, G.; Golubi, R. By-products of viticultural origin and their use. (Informative study). *Akademos* 2018, 1(48), 70-74.
4. Duca, Gh. *Produce viticole și secundare*. Știința: Chișinău, RM, 2011, 352 p.
5. Thorngate, J.H.; Singleton, V.L. Localization of procyanidine in grape seeds. *Am. J of Enol. and Vit.* 1994, 45, 259-262.
6. Rombaut, N.; Savoie, R.; Thomasset, B.; Castello, I.; Van Hecke, E.; Lanoisellè, J.L. Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grapeseed cold screw pressing. *Ind. Crops Prod.*, 2015, 63, 26–33.
7. Maier, T.; Schieder, A.; Kammerer, D.R.; Carle, R. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. *Food Chem.* 2009, 112, 551–559.
8. Xia, E.Q.; Deng, G.F.; Guo, Y.J.; Li, H.B. Biological activities of polyphenols from grapes. *Int J Molec Sci.* 2010, 11, 622–646.
9. Scalbert, A.; Manach, C.; Morand, C.; Rémésy, C.; Jiménez, L. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Rev Food Sci Nutr.* 2005, 45(40), 287–306. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/1040869059096>
10. Garrido, I.; Uriarte, D.; Hernandez, M.; Llerena, J.L.; Valdes, M.E.; Espinosa, F. The evolution of total phenolic compounds and antioxidant activities during ripening of grapes (*Vitis vinifera* L., cv. *Tempranillo*) grown in semiarid region: Effects of cluster thinning and water deficit. *Int. J. Molec. Sci.* 2016, 17, 1923. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms17111923>

11. Reynolds, A.G. *Managing wine quality: Viticulture and wine quality*. Andrew G. Reynolds: Cambridge, United Kingdom, 2010, 365-444. ISBN 978-1-84569-484-5. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845699284.3.365>
12. Gawel, R.; Day, M.; Van Sluyter, S. C.; Holt, H.; Waters, E. J.; Smith, P. A. White wine taste and mouthfeel as affected by juice extraction and processing. *J. Agr. and Food Chem.* 2014, 62(41), 10008-10014. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf503082v>
13. Mohamed, H.B.; Duba, K.S.; Fiori, L.; Abdelgawed, H.; Tili, I.; Tounekti, T.; Zrig, A. Bioactive compounds and antioxidant activities of different grape (*Vitis vinifera* L.) seed oils extracted by supercritical CO₂ and organic solvent. *LWT-Food Sci. Tech.* 2016, 74, 557-562. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.023>
14. Ghouila, Z.; Laurent, S.; Henoumont, C.; Vander, E.; Muller, R.; Baaliouamer, A. Rich extract on total polyphenols and antioxidant activity obtained by conventional and non-conventional methods from *Ahmeur bouamer* grape seed. *J. Fund. Appl. Sci.* 2016, 8(3), 692-711. DOI: <http://www.jfas.info>
15. Mandic, A.I.; Dilas, S.M.; Četković, G.S.; Čanadanović-Brunet, J.M.; Tumbas, V.T. Polyphenolic composition and antioxidant activities of grape seed extract. *Int. J. Food Prop.* 2008, 11(4), 713–726. DOI: <https://doi.org/10.1080/10942910701584260>
16. Dwyer, K.; Hosseinian, F.; Rod, M. The Market Potential of Grape Waste Alternatives. *J. Food Res.* 2014, 3(2). URL: <http://dx.doi.org/10.5539/>
17. Ratnasooriya, Ch.; Rupasinghe, V.; Jameison, A.R. Juice quality and polyphenol concentration of fresh fruits and pomace of selected Nov Scotia-grown grape cultivars. *Canadian J. Plant Sci.* 2010, 90(2), 193-205. DOI: [10.4141/CJPS09137](https://doi.org/10.4141/CJPS09137)
18. Chen, J.; Thilakarathna, W.; Astatkie, T.; Rupasinghe, V. Optimization of Catechin and Proanthocyanidin Recovery from Grape Seeds Using Microwave-Assisted Extraction. *Biomol.* 2020, 10, 243. doi:10.3390/biom10020243
19. Pan, Z.; Qu, W.; Ma, H.; Atungulu, G.G.; McHugh, T.H. Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrason. Sonochem.* 2012, 19, 2, 365-372. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.05.015>.
20. Vergara-Salinas, J.R.; Bulnes, P.; Zúñiga, M.C.; Pérez-Jiménez, J.; Torres, J.L.; MateosMartín, M.L.; Agosin, E.; Pérez-Correa, J.R. Effect of pressurized hot water extraction on antioxidants from grape pomace before and after enological fermentation. *J Agric Food Chem.* 2013, 61, 6929–6932. <https://doi.org/10.1021/jf4010143>
21. Fiori, L.; de Faveri, D.; Casazza, A.A.; Perego, P. Grape by-products: extraction of polyphenolic compounds using supercritical CO₂ and liquid organic solvent—a preliminary investigation Subproductos de la uva: extracción de compuestos polifenólicos usando CO₂ supercrítico y disolventes orgánicos líquidos—una investigación preliminar. *CyTA J Food* 2009, 7, 163–171. <https://doi.org/10.1080/11358120902989715>
22. Kalli, E.; Lappa, I.; Bouchagier, P.; Tarantilis, P.A.; Skotti, E. Novel application and industrial exploitation of winery by-products. *Biores. and Biopr.* 2018, 5(46). DOI: <https://doi.org/10.1186/s40643-018-0232-6>.
23. Xu, C.; Yagiz, Y.; Lu, Zhao, L.; Simonne, A.; Lu, J.; Marshall, M.R. Fruit quality, nutraceutical and antimicrobial properties of 58 muscadine grape varieties (*Vitis rotundifolia* Michx.) grown in United States. *Food Chem.* 2017, 15(215), 149-156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.163>
24. Iannone, M.; Mare, R.; Paolino, D.; Gagliardi, A.; Froiio, F.; Cosco, D.; Fresta, M. Characterization and *in vitro* anticancer properties of chitosan-microencapsulated flavan-3-ols-rich grape seed extracts. *Int. J. Biol. Macrom.* 2017, 104, 1039–1045. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.022>
25. Ferri, M.; Rondini, G.; Calabretta, M.M.; Michelini, E.; Vallini, V.; Fava, F.; Roda, A.; Minnucci, G.; Tassoni, A. White grape pomace extracts, obtained by a sequential enzymatic plus ethanol-based extraction, exert antioxidant, anti-tyrosinase and anti-inflammatory activities. *New Biotech.* 2017, 39, 51–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.07.002>

26. Vaisman, N.; Niv, E. Daily consumption of red grape cell powder in a dietary dose improves cardiovascular parameters: A. double blind, placebo-controlled, randomized study. *In. J Food Sci Nutr.* 2015, 66, 342–349. DOI: <http://dx.doi.org/10.3109/09637486.2014.1000840>
27. Ismail, A.F.M.; Salem, A.A.M.; Eassawy, M.M.T Hepatoprotective effect of grape seed oil against carbon tetrachloride induced oxidative stress in liver of gamma-irradiated rat. *J Photochem. Photobiol.* 2016, 160, 1–10. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.03.027>
28. Wesseler, A.R; Bast, A. Masquelier's grape seed extract: from basic flavonoid research to a well-characterized food supplement with health benefits. *Wesseler and Bast Nutr. J.* 2017, 16(5), 1-19. DOI: <https://nutritionj.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12937-016-0218-1>
29. ISO 665:2020 Oil seeds. Determination of moisture and volatile matter content. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/caf9695f-bca8-4bb8-afeeba613cddf714/iso-665-2020>
30. ISO 749:1977 - Oilseed residues. Determination of total ash. <https://www.iso.org/standard>.
31. Oils and Fats. Manual of Methods of Analysis of Foods. *A.O.A.C 17th ed., 2015*, 96 p. https://old.fssai.gov.in/Portals/0/Pdf/Draft_Manuals/OILS_AND_FAT.pdf
32. 26. ISO 1740:2004 | Specifies a method for the determination of the acidity of the fat contained in milkfat products and in butter. <https://cdn.standards.iteh.ai/ISO-1740-2004>
33. Gutfinger, T. Polyphenols in olive oils. *J. Am Oil Chem. Soc.* 1981, 1, 966-968. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02659771>
34. Bouyahya, A.; Dakka, N.; Talbaoui, A.; Moussaoui, N.E.; Abrini, J.; Bakri, Y. Phenolic contents and antiradical capacity of vegetable oil from Pistacia lentiscus (L). *J. Mat. Env. Sci.* 2018, 9(5), 1518-1524. DOI: <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.5.167>
35. Singleton, V.; Rossi, J. Colorimetry of total phenolic compounds with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. of Enol. Vit.* 1965, 16, 144-158. DOI: <http://garfield.library.upenn.edu>
36. Paulpriya, K.; Packia Lincy, M.; Tresina Soris, P.; Veerabahu Ramasamy, M. *In vitro* antioxidant activity, total phenolic and total flavonoid contents of aerial part extracts of *Daphniphyllum neilgherrense* (wt.) Rosenth. *Ethnopharm. J. Bio Innov.* 2015, 4(6), 257-268. ISSN 2277-8330 DOI: www.jbino.com
37. Gurev, A.; Dragancea, V.; Baerle, A.; Neteba, N.; Boestean, O.; Haritonov, S.; Gaina, B. Properties of winemaking by-products of feteasca neagra grape seeds. *Chem J Moldova*, 2022, 17(2), 50-61. ISSN (p) 1857-1727 ISSN (e) 2345-1688, <http://cjm.ichem.md> <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2022.946>
38. ISO 5725-1:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. <https://www.iso.org/standard/11833.html>
39. Codex Standard for Named Vegetable Oils (CODEX-STAN 210 - 1999). Essential Composition and Quality Factors. DOI: <https://www.jhnfa.org/k166.pdf>
40. Shinagawa, F.B.; Santanae, F.G.; Ias Araujo, I.; Purgatto, D.J.; Mancini-filho, J. Chemical composition of cold pressed Brazilian grape seed oil. *Food Sci.Tech.* 2018, 38(1). DOI: <https://doi.org/10.1590/1678-457X.08317>
41. Szydłowska-Czerniak, A.; Trokowski, K.; Karlovits, G.; Szlyk, E. Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. *Food Chem.* 2011, 129, 1187–1192. doi:10.1016/j.foodchem.2011.05.101
42. Tang, G.Y.; Zhao, C.N.; Liu, Q.; Feng, X.L.; Xu, X.Y.; Cao, S.Y.; Meng, X.; Li, S.; Gan, R.Y.; Li, H.B. Potential of Grape Wastes as a Natural Source of Bioactive Compounds. *Molecules* 2018, 23, 2598, doi: [10.3390/molecules23102598](https://doi.org/10.3390/molecules23102598)
43. Georgiev, V.; Ananga, A.; Tsołova, V. Recent advances and uses of grape flavonoids as nutraceuticals. *Nutrients*, 2014, 6(1), 391–415. Doi: [10.3390/nu6010391](https://doi.org/10.3390/nu6010391)

44. Teixeira, N.; Mateus, N.; Freitas, V.; Oliveira, J. Wine industry by-product: Full polyphenolic characterization of grape stalks. *Food Chem.* 2018, 268, 110–117. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.06.070.
45. Maante-Kuljus, M.; Rätsep, R.; Ulvi Moor, U.; Mainla, L.; Pöldma, P.; Koort, A.; Karp, K. Effect of Vintage and Viticultural Practices on the Phenolic Content of Hybrid Winegrapes in Very Cool Climate. *Agriculture* 2020, 10, 169. DOI: 10.3390/agriculture10050169 www.mdpi.com/journal/agriculture
46. Reshef, N.; Walbaum, N.; Agam, N.; Fait, A. Sunlight modulates fruit metabolic profile and shapes the spatial pattern of compound accumulation within the grape cluster. *Frontiers in Plant Sci.* 2017, 8(70). DOI: [10.3389/fpls.2017.00070](https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00070)
47. Haselgrove, L.; Botting, D.; van Heeswijck, R.; Høj, P.B.; Dry, P.R.; Ford, C.; Land, P.G.I. Canopy microclimate and berry composition: The effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries. *Australian J. of Grape and Wine Res.* 2000, 6, 141–149. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2000.tb00173.x>
48. Ursu, A. Solurile Moldovei. Știința: Chișinău, 2012, 324 p. ISBN: 978-9975-67-647-2.
49. Gurev, A.; Dragancea, V.; Baerle, A.; Netreba, N.; Boeștean, O.; Haritonov, S.; Gaina, B. Properties of winemaking by-products of feteasca neagra grape seeds. *Chemistry Journal of Moldova*, General, Industrial and Ecological Chemistry. 2022, 17(2), pp. 50-61. ISSN (p) 1857-1727 ISSN (e) 2345-1688, <http://cjm.ichem.md> <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2022.946>
50. Guendez, R.; Kallithraka, S.; Makris, D.; Kefalas, P. Determination of low molecular weight polyphenolic constituents in grape (*Vitis vinifera* sp.) seed extracts: Correlation with antiradical activity. *Food Chem.* 2005, 89, 1–9. DOI: [10.1016/j.foodchem.2004.02.010](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.010)
51. Özcan, M.M.; Al Juhaimi, F.; Gülcü, M.; Uslu, N.; Geçgel, Ü. Determination of Bioactive Compounds and Mineral Contents of Seedless Parts and Seeds of Grapes. *South African J. Enol. And Vit.* 2017, 38(2), 212–220. DOI: <http://dx.doi.org/10.21548/38-2-1605>
52. Ratnasooriya, Ch.; Rupasinghe, V.; Jameison, A.R. Juice quality and polyphenol concentration of fresh fruits and pomace of selected Nov Scotia-grown grape cultivars. *Canadian J. Plant Sci.* 2010, 90 (2), 193–205. DOI: [10.4141/CJPS09137](https://doi.org/10.4141/CJPS09137)
53. Kupe, M.; Karatas, N.; Unal, M.S.; Ercisli, S.; Baron, M.; Sochor, J. Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Peel, Pulp and Seed Extracts of Different Clones of the Turkish Grape Cultivar ‘Karaerik’. *Plants*, 2021, 10, 2154. <https://doi.org/10.3390/plants10102154>
54. Fu, L.; Xu, B.T.; Xu, X.R.; Gan, R.Y.; Zhang, Y.; Xia, E.Q.; Li, H.B. Antioxidant capacities and total phenolic content of 62 fruits. *Food Chem.* 2011, 129, 345–356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.079>
55. Dobrovolschi, L. Dezvoltarea Durabilă A Pomiculturii Republicii Moldova Prin Prisma Managementului Performant. Teză de doctor în științe economice , 2020, 220 p. C.Z.U.: 631.15:634.1(478). http://www.cnaa.md/files/theses/2020/56536/ludmila_dobrovolschi_thesis.pdf
56. Freitas, C.M.P.; Coimbra, J.S.R.; Souza, V.G.L.; Sousa, R.C.S. Structure and Applications of Pectin in Food, Biomedical, and Pharmaceutical Industry: A Review. *Coatings* 2021, 11(8), 922. <https://doi.org/10.3390/coatings11080922>.
57. Gołębiewska, E.; Kalinowska, M.; Yildiz, G. Sustainable Use of Apple Pomace (AP) in Different Industrial Sectors. *Materials* 2022, 15, 1788, 1–32. <https://doi.org/10.3390/ma15051788> <https://www.mdpi.com/journal/materials>.
58. Vergara-Valencia, N.; Granados-Perez, E.; Agama-Acevedo, E.; Tovar, J.; Ruales, J.; Bello-Pérez, L.A. Fibre concentrate from mango fruit: characterization, associated antioxidant capacity and application as a bakery productingredient, *LWT – Food Sci. Technol.* 2007, 40, 722–729.
59. O’Neill, M.A.; Ishii, T.; Albersheim, P.; Darvill, A.G. *Annu. Rev. Plant Biol.* 2004, 55(1), 109. doi: [10.1146/annurev.arplant.55.031903.141750](https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.55.031903.141750).
60. Voragen, A.G.; Coenen, G.J.; Verhoef, R.P.; Schols, H.A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Struct. Chem.* 2009, 20 (2), 263–275. DOI 10.1007/s11224-009-9442-z.

61. Thakur, Beli R.; Singh, Rakesh K.; Handa, Avtar K.; Rao, M. A. Chemistry and uses of pectin- A review. *Food Sci. and Nutr.* 1997, 37(1), 47–73. <http://dx.doi.org/10.1080/10408399709527767>)
62. Sharma, B.R.; Naresh L.; Dhuldhoya, N.C.; Merchant, S.U.; Merchant, U.C. An Overview on Pectins. *Times Food Proc. J.* 2006, 23 (2), 44-51.
63. Zdunek, A.; Pieczywek, P.M.; Cybulska, J. The primary, secondary and structures of higher levels of pectin polysaccharides. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2021, 20, 1101– 1117. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12689>
64. Wang, J.; Hu, Sh.; Nie, Sh.; Yu, Q.; Xie, M. Reviews on mechanisms of *In Vitro* Antioxidant Activity of Polysaccharides. *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2016, 64, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2016/5692852>
65. Wicker, L.; Kim, Y.; Kim, M.J.; Thirkield, B.; Lin, Z.; Jung, J. Pectin as a bioactive polysaccharide extracting tailored function from less. *Food Hydrocoll.* 2014, 42, 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.01.002>.
66. Yeoh, S.; Zhang, S.; Shi, J.; Langrish, T.A.G. A comparison of different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Chem. Eng. Commun.* 2008, 195, 511–520. DOI: [10.1016/j.desal.2007.02.018](https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.018)
67. Raji, Z.; Khodaiyan, F.; Rezaei, K.; Kiani, H.; Hosseini, S.S. Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 98, 709–716. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2017.01.146](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.146)
68. Canteri-Schemin, M.H.; Cristina, H.; Fertonani, R.; Waszczynskyj, N.; Wosiacki, G. Extraction of Pectin From Apple Pomace. *Braz. Arch. Biol. Tech.* 2005, 48, 259–266. DOI: [10.1590/S1516-89132005000200013](https://doi.org/10.1590/S1516-89132005000200013)
69. Sun, D.; Chen, X.; Zhu, C. Physicochemical properties and antioxidant activity of pectin from hawthorn wine pomace: A comparison of different extraction methods. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 158, 1, 1239-1247. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.052>.
70. Arrutia, F.; Adam, M.; Calvo-Carrascal, M.Á.; Mao, Y.; Binner, E. Development of a continuous-flow system for microwave-assisted extraction of pectin-derived oligosaccharides from food waste. *Chem. Eng. J.* 2020, 395, 125056. DOI: [10.1016/j.cej.2020.125056](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125056)
71. Ponmurugan, K.; Al-Dhabi, N.A.; Maran, J.P.; Karthikeyan, K.; Moothy, I.G.; Sivarajasekar, N.; Manoj, J.J.B. Ultrasound assisted pectic polysaccharide extraction and its characterization from waste heads of *Helianthus annuus*. *Carb. Polym.* 2017, 173, 707–713. DOI: [10.1016/j.carbpol.2017.06.018](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.018)
72. Vorobiex, E.; Lebovka, N. Pulse Electric Field-Assisted Extraction. In *Enhancing Extraction Processes in the Food Ind.*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2016. ISBN 9781439845950
73. Wang, X.; Chen, Q.; L'ou, X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocoll.* 2014, 38, 129–37. DOI: [10.1016/j.foodhyd.2013.12.003](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.003)
74. Wikiera, A.; Kozioł, A.; Mika, M.; Stodolak, B. Structure and bioactivity of apple pectin isolated with arabinanase and mannanase. *Food Chem.* 2022, 388, 133020. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133020>
75. Gharibzahedi, S.M.T.; Smith, B.; Guo, Y. Ultrasound-microwave assisted extraction of pectin from fig (*Ficus carica L.*) skin: Optimization, characterization and bioactivity. *Carb. Polym.* 2019, 222, 114992. doi: 10.1016/j.carbpol.2019.114992. Epub 2019 Jun 13. PMID: 31320048.
76. Abou-Elseoud, W.S.; Hassan, E.A.; Hassan, M.L. Extraction of pectin from sugar beet pulp by enzymatic and ultrasound-assisted treatments. *Carb. Polym. Tech. Appl.* 2021, 2, 100042.
77. Belkheiri, A.; Frouhar, A.; Ursu, A.V.; Dubessay, P.; Pierre, G.; Delattre, C.; Djelveh, Gh.; Abdelkafi, S.; Hamdam, N.; Michaud, P. Extraction, Characterization, and Applications of Pectins from Plant By-Products. *Appl. Sci.* 2021, 11, 6596.
78. Maran, J.P.; Priya, B.; Al-Dhabi, N.A.; Ponmurugan, K.; Moothy, I.; Sivarajasekar, N. Ultrasound assisted citric acid mediated pectin extraction from industrial waste of *Musa balbisiana*. *Ultrason. Sonochem.* 2017, 35, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.019>.

79. Zhang, L.; Xinqian, Y.; Ding, T.; Sun, X.; Xu, Y.; Liu, D. Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure and rheological properties of apple pectin. *Ultrason. Sonochem.* 2013, **20**(1), 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.021>
80. Calvete-Torre, I.; Muñoz-Almagro, N.; Pacheco, M.T.; Ant'ón, M.J.; Dapena, E.; Ruiz, L.; Margolles, A.; Villamiel, M.; Moreno, F.J. Apple pomaces derived from mono-varietal Asturian ciders production are potential source of pectins with appealing functional properties. *Carb. Polym.* 2021, **264**, 117980. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117980>
81. Tongkham, N.; Juntasalay, B.; Lasunon, P.; Sengkhampan, N. Dragon fruit peel pectin: microwave-assisted extraction and fuzzy assessment. *Agric. Nat. Resour.* 2017, **51**, 262–267
82. Wang, S.; Chen, F.; Wu, J.; Wang, Z.; Liao, X.; Hu, X. Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. *J Food Engin.* 2007, **78** (2), 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.008>
83. Rodsamran, P.; Sothornvit, R. Microwave heating extraction of pectin from lime peel: Characterization and properties compared with the conventional heating method. *Food Chem.* 2019, **278**, 364–372. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.11.067.
84. Liew, S.Q.; Ngoh, G.C.; Yusoff, R.; Teoh, W.H. Sequential ultrasound-microwave assisted acid extraction (UMAE) of pectin from pomelo peels. *Int. J. Biol. Macromol.* 2016, **93**, 426–435. DOI: [10.1016/j.jbiomac.2016.08.065](https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2016.08.065)
85. Smirnov, V.V.; Golovchenko, V.V.; Vityazev, F.V.; Patova, O.A.; Selivanov, N.Yu.; Selivanova, O.G.; Popov, S.V. The Antioxidant Properties of Pectin Fractions Isolated from Vegetables Using a Simulated Gastric Fluid. *J. of Chem.* 2017, 1–10. ID 5898594
86. Karbuz, P.; Tugrul, N. Microwave and ultrasound assisted extraction of pectin from various fruits. *J. Food Sci. Tech.* 2021, **58**(2), 641–650.
87. Qadir, S.; Abidi, S.; Azhar, I.; Alam Mahmood, Z. Antioxidant activity and cytotoxicity of pectin extracted from orange peels. *Pakistan J. of Pharm.* 2019, **36**, 15–24.
88. Chen, R.; Jin, Ch.; Tong, Z.; Lu, J.; Tan, L.; Tian, L.; Chang, Q. Optimization extraction, characterization and antioxidant activities of pectic polysaccharide from tangerine peels. *Carb. Polym.* 2016, **136**, 187–197. DOI: [10.1016/j.carbpol.2015.09.036](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.036)
89. Ogutu, F.O.; Mu, T.H. Ultrasonic degradation of sweet potato pectin and its antioxidant activity. *Ultrason. Sonochem.* 2017, **38**, 726–734. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2016.08.014](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.014)
90. Wang, X.; Lü, X. Characterization of pectic polysaccharides extracted from apple pomace by hot-compressed water. *Car Polym.* 2014, **102**, 174–84. DOI: [10.1016/j.carbpol.2013.11.012](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.012)
91. Muñoz-Almagro, N.; Montilla, A.; Moreno, F.J.; Villamiel, M. Modification of citrus and apple pectin by power ultrasound: Effects of acid and enzymatic treatment. *Ultrason. Sonochem.* 2017, **38**, 807–819. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2016.11.039](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.11.039)
92. Zhang, W.; Xu, P.; Zhang, H. Pectin in cancer therapy: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 2015, **44**, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.001>.
93. Zhang, T.; Shuai, M.; Ma, P.; Huang, J.; Sun, Ch.; Yao, X.; Chen, Z.; Min, X.; Yan, S. Purification, chemical analysis and antioxidative activity of polysaccharides from pH-modified citrus pectin after dialyzation. *LWT.* 2020, **128**, 109513. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109513>
94. Leclere, L.; Van Cutsem, P.; Michiels, C. Anti-cancer activities of pH-or heat-modified pectin. *Front. Pharm.* 2013, **4**, 128. DOI: [10.3389/fphar.2013.00128](https://doi.org/10.3389/fphar.2013.00128)
95. Celus, M.; Kyomugasho, C.; van Loey, A.M.; Grauwet, T.; Hendrickx, M.E. Influence of pectin structural properties on interactions with divalent cations and its associated functionalities. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2018, **17**, 1576–1594. DOI: [10.1111/1541-4337.12394](https://doi.org/10.1111/1541-4337.12394)
96. Mahmoud, M.E.; Mohamed, A.K. Novel derived pectin hydrogel from mandarin peel based metal-organic frameworks composite for enhanced Cr(VI) and Pb(II) ions removal. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, **164**, 920–931. DOI: [10.1016/j.jbiomac.2020.07.090](https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2020.07.090)
97. Celus, M.; Salvia-Trujillo, L.; Kyomugasho, C.; Maes, I.; Van Loey, A.M.; Grauwet, T.; Hendrickx, M.E. Structurally modified pectin for targeted lipid antioxidant capacity in linseed/sunflower oil-in-water emulsions. *Food Chem.* 2018, **241**, 86–96. DOI: [10.1016/j.foodchem.2017.08.056](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.056)

98. Ro, J.; Kim, Y.; Kim, H.; Jang, S.B.; Lee, H.J.; Chakma, S.; Jeong, J.H.; Lee, J. Anti-Oxidative Activity of Pectin and Its Stabilizing Effect on Retinyl Palmiate. *Coreian Physol. Pfarm.* 2013, 17, 197-201. <http://dx.doi.org/10.4196/kjpp.2013.17.3.197>
99. Ghai, K.; Gupta, A.K.; Gupta, P.K. Pectin: A versatile biopolymer with numerous health benefits and medical uses. *J. Biol. Act. Prod. Nat.* 2012, 2 (4), 250–255.
100. McCann, M.J.; Gill, C.I.R.; G. Brien, G.; Rao, J.R.; McRoberts, W.C.; Hughes, P.; McEntee, R.; Rowland, I.R. Anti-cancer properties of phenolics from apple waste on colon carcinogenesis *in vitro*. *Food Chem. Toxicol.* 2007, 45, 1224–1230.
101. Kumar, A.; Chauhan, G.S. Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor. *Carb. Polym.* 2010, 82, 454–459.
102. Ou, S.; Kwok, K.C.; Y. Li, Y.; Fu, L. In vitro study of possible role of dietary fibre in lowering postprandial serum glucose. *J. Agr. Food Chem.* 2001, 49, 1026–1029.
103. Abari, A.H.; Rourani, H.A.; Ghasemi, S.M.; Hyun Kim, H.; Kim, Y.G. Investigation of antioxidant and anticancer activities of unsaturated oligo-galacturonic acids produced by pectinase of *Streptomyces hydrogenans* YAM1. *Sci. Rep.* 2021, 11, 8491.
104. Minzanova, S.T.; Mironov, V.F.; Arkhipova, D.M.; Khabibullina, A.V.; Mironova, L.G.; Zakirova, Y.M.; Milyukov, V. A. Biological Activity and Pharmacological Application of Pectic Polysaccharides: A Review. *Polymers* 2018, 10, 1407, 1-31 doi:10.3390/polym10121407 www.mdpi.com/journal/polymers
105. Popov, S.V.; Ovodov, Y.S. Polypotency of the immunomodulatory effect of pectins. *Biochemistry* 2013, 78, 823–835. doi: 10.1134/S0006297913070134. PMID: 24010844
106. Lootens, D.; Capel, F.; Durand, D.; Nicolai, T.; Boulenguer, P.; Langendorff, V. Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin. *Food Hydrocoll* 2003, 17, 237–244. DOI: [10.1016/S0268-005X\(02\)00056-5](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(02)00056-5)
107. Chandel, V.; Biswas, D.; Roy, S.; Vaidya, D.; Verma, A.; Gupta, A. Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications. *Foods*. 2022, 11, 2683. <https://doi.org/10.3390/foods11172683> <https://www.mdpi.com/journal/foods>
108. Lee, Y.; Yoon, Y.R.K.; Chang, H. Effect of pectic oligosaccharide on probiotic survival and physicochemical properties of hydrogel beads for synbiotic encapsulation of *Lactobacillus bulgaricus*. *Food Biosc.* 2023, 51, 102260. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.102260>
109. Rohasmizah, H.; Azizah, M. Pectin-based edible coatings and nanoemulsion for the preservation of fruits and vegetables: A review. *Appl. Food Res.* 2022, 2, 100221.
110. Mendes, J.F.; Norcino, L.B.; Manrich, A.; Pinheiro, A.C.M.; Oliveira, J.E.; Mattoso, L.H.C. Characterization of pectin films integrated with cocoa butter by continuous casting: Physical, thermal and barrier properties. *J. Polym. Env.* 2020, 28, 2905–2917. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01829-1>
111. Eça, K.S.; Machado, M.T.C.; Hubinger, M.D.; Menegalli, F.C. Development of active films from pectin and fruit extracts: Light protection, antioxidant capacity, and compounds stability. *J. Food Sci.* 2015, 80, 2389–2396. DOI: [10.1111/1750-3841.13074](https://doi.org/10.1111/1750-3841.13074)
112. Popescu, L.; Ceșco, T.; Gurev, A.; Ghendov-Mosanu, A.; Sturza, R.; Tarna, R. Impact of Apple Pomace Powder on the Bioactivity, and the Sensory and Textural Characteristics of Yogurt. *Foods*. 2022, 11, 3565-3582. <https://doi.org/10.3390/foods11223565>.
113. ISO 750:1998; Fruit and Vegetable Products—Determination of Titratable Acidity. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1998.
114. Nollert, L.M.L. *Handbook of Food Analysis*, 2nd ed.; Rev. and Expanded. M. Dekker: New York, NY, USA, 2004; p. 912. ISBN 978-0-8247-5036-7.
115. ISO 659:2009; Oilseeds—Determination of Oil Content (Reference Method). International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2009.
116. ISO 20483:2013; Cereals and Pulses—Determination of the Nitrogen Content and Calculation of the Crude Protein Content—Kjeldahl Method. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2013.

117. AOAC 985.29; Total Dietary Fibre in Foods. Enzymatic-Gravimetric Method. Official Methods of Analysis, 14th ed. Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC, USA, 1985.
118. AOAC 991.42; Insoluble Dietary Fibre in Foods and Food Products. Enzymatic-Gravimetric Method. Official Methods of Analysis, 14th ed. Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC, USA, 1985.
119. Gurev, A.; Cesko, T.; Dragancea, V.; Ghendov-Moşanu, A.; Pinteia, A.; Sturza, R. Ultrasound- and Microwave-Assisted Extraction of Pectin from Apple Pomace and Its Effect on the Quality of Fruit Bars. *Foods* 2023, 12, 2773. <https://doi.org/10.3390/foods12142773>
120. Ranganna, S. *Handbook of Analysis and Quality Control of Fruit and Vegetable Products*; Tata McGraw Hill Publishing Co Ltd.: New Delhi, 1986.
121. Suhaila, M. and Zahariah, H. 1995. Extraction and characterisation of pectin from various tropical agrowastes. *ASEAN Food J.* 2: 43–50.
122. Virk, B. S.; Sogi, D. S. Extraction and Characterization of Pectin from Apple (*Malus Pumila*. Cv Amri) Peel Waste. *Intern. J. of Food Prop.* 2004, 7(3), 693-703.
123. Waterman, P.G.; Mole, S. *Analysis of Phenolic Plant Metabolites*; Blackwell Scientific Publication: Oxford, UK, 1994, 248.
124. Ghendov-Moşanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Niculaua, M. Rose Hips, a Valuable Source of Antioxidants to Improve Gingerbread Characteristics. *Molecules* 2020, 25, 5659.
125. Inta Krasnova and Dalija Segliņa. Content of phenolic compounds and antioxidant activity in fresh apple, pomace and pomace waterExtract — effect of cultivar. *Proceedings of the latvian Academy of Sciences.* 2019, 73 (6), 723, 513–518. DOI: 10.2478/prolas-2019-0078
126. Ćetković, G.; Čanadanović-Brunet J., Djilas S., Savatović S., Mandić A., Tumbas V. Assessment of Polyphenolic Content and in Vitro Antiradical Characteristics of Apple Pomace. *Food Chem* 2008, 109, 340–347. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.12.046.
127. Radenkovs, V.; Kviesis, J.; Juhnevica-Radenkova, K.; Valdovska, A.; Pūssa, T.; Klavins, M.; Drudze, I. Valorization of Wild Apple (*Malus* spp.) By-Products as a Source of Essential Fatty Acids, Tocopherols and Phytosterols with Antimicrobial Activity. *Plants* 2018, 7, 90, 1-18. doi:10.3390/plants7040090
128. Gorjanović S., Micić D., Pastor F., Tosti T., Kalušević A., Ristić S., Zlatanović S. Evaluation of Apple Pomace Flour Obtained Industrially by Dehydration as a Source of Biomolecules with Antioxidant, Antidiabetic and Antiobesity Effects. *Antioxidants* 2020, 9, 413. doi: 10.3390/antiox9050413
129. Dranca, F.; Vargas, M.; Oroian, M. Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* ‘Fălticeni’ apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques. *Food Hydrocoll.* 2020, 100, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105383>.
130. Bagherian, H.; Zokaee Ashtiani, F.; Fouladitajar, A.; Mohtashamy, M. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chem. Engin. and Proc.: Process Intensification.* 2011, 50, 11–12. 1237–1243. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.08.002>
131. Hosseini, S. S., Khodaiyan, F., Kazemi, M., Najari, Z. Optimization and characterization of pectin extracted from sour orange peel by ultrasound assisted method. *Int. J. of Biol. Macrom.* 2018, 125, 621–629. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2018.12.096](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.096).
132. Mahmud, M.M., Belal, M., Ahmed, S., Hoque, M.M. and Zzaman, W. Microwave-assisted extraction and characterization of pectin from citrus fruit wastes for commercial application. *Food Res* 2021, 5 (5), 80 – 88. DOI: [https://doi.org/10.26656/fr.2017.5\(5\).592](https://doi.org/10.26656/fr.2017.5(5).592)
133. Rascón-Chu, A.; Martínez-López, A.L.; Carvajal-Millán, E.; León-Renova, N.E.P.; Márquez-Escalante, J.A.; Romo, A. Pectin from low quality „golden delicious” apples: composition and gelling capability. *Food Chem.* 2009, 116, 101-103. DOI: [10.1016/j.foodchem.2009.02.016](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.016)

134. Dranca, F.; Vargas, M.; Oroian, M. Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* 'Fălticeni' apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques. *Food Hydrocoll* 2020, 100, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105383>
135. Sato, M.F.; Rigoni, D.C.; Giovanetti Canteri, M.H.; Oliveira Petkowicz, C.L.; Nogueira, A.; Wosiacki, G. Chemical and instrumental characterization of pectin from dried pomace of eleven apple cultivars. *Maringá*. 2011, 33(3), 383-389. DOI: 10.4025/actasciagron.v33i3.7125.
136. Azad, A.; Ali, M.; Akter, M. S.; Rahman, M.J.; Ahmed, M. Isolation and characterization of pectin extracted from lemon pomace during ripening. *J Food Nut Sci*, 2014, 2(2), 30-35. <https://doi.org/10.11648/j.jfns.20140202.12>.
137. Paniagua, C.; Pose, S.; Morris, V.J.; Kirby, A.R.; Quesada, M.A.; Mercado, J.A. Fruit softening and pectin disassembly: an overview of nanostructural pectin modifications assessed by atomic force microscopy. *Annals of Botany* 2014, 114, 1373-1383. DOI: 10.1093/aob/mcu149.
138. Food Chemical Codex. (1996). IV monographs. Washington, DC: National Academy Press.) according to the specifications on purity characteristics of the Joint FAO/WHO Expert 302 Committee on Food Additives and the European Commission. ISBN 0-309-05394-3
139. Hosseini, S.S.; Khodaiyan, F.; Yarmand, M.S. Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties. *Carb Polym* 2016, 140, 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.051>
140. Yang, H.; An, H.; Feng, G.; Li, Y.; Lai, S. Atomic force microscopy of the water soluble pectin of peaches during storage. *European Food Res. Tech.* 2005, 220, 587-591. DOI: [10.1007/s00217-004-1102-3](https://doi.org/10.1007/s00217-004-1102-3)
141. Yang, H.; Lai, S.; An, H.; Li, Y. Atomic force microscopy study of the ultrastructural changes of chelate-soluble pectin in peaches under controlled atmosphere storage. *Postharvest Biol. and Tech.* 2006, 39, 75-83. DOI: [10.1016/j.postharvbio.2005.08.001](https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2005.08.001)
142. Ghendov-Mosanu, A.; Cojocari, D.; Balan, G.; Patras, A.; Lung, I.; Soran, M.-L.; Opreș, O.; Cristea, E.; Sturza, R. Chemometric Optimization of Biologically Active Compounds Extraction from Grape Marc: Composition and Antimicrobial Activity. *Molecules* 2022, 27, 1610. <https://doi.org/10.3390/molecules27051610>
143. Ghendov-Mosanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Padureanu, S.; Deseatnicova, O.; Turculet, N.; Boestean, O.; Niculaua, M. Potential application of *hippophae rhamnoides* in wheat bread production. *Molecules* 2020, 25, 1272. doi: 10.3390/molecules25061272
144. Ghendov-Mosanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Niculaua, M. Rose Hips, a valuable source of antioxidants to improve gingerbread characteristics. *Molecules* 2020, 25, 5659. doi:10.3390/molecules25235659

CAPITOLUL IV. MODELAREA MATEMATICĂ ȘI OPTIMIZAREA PROCESELOR DE DESHIDRATARE A PRODUSELOR VEGETALE

Mihail BALAN, Vitali VIȘANU, Natalia ȚISLINSCAIA, Leonid IVANOV, Tatiana BALAN, Mihail MELENCIUC, Victor POPESCU, Igor GÎDEI, Andrei-Victor SANDU, Natalia NETREBA, Olga BOESTEAN, Dinu ȚURCANU

4.1 Optimizarea parametrilor tehnologici de uscare a semințelor de struguri

La momentul actual o societate bine dezvoltată atât din punct de vedere economic, cât și social, nu poate exista fără un sistem energetic eficient, dar poate gestiona acest sistem, ținând vectorul spre eficientizarea tehnologiilor de producere și implementarea lor în practică. Gestionarea eficientă a complexului agro-industrial poate fi asigurată atât prin modernizarea proceselor tehnologice existente, cât și prin elaborarea și implementarea noilor metode de procesare bazate pe eficiență înaltă. Cu toate acestea, efortul de cercetare și dezvoltare este încă necesar pentru a studia procedeele noi de uscare.

O metodă eficientă de păstrare a produselor oleaginoase, cum sunt semințele de struguri, este uscarea. Procesul de uscare are loc pînă la atingerea umidității de păstrare a produsului, și presupune evacuarea umidității din produs, astfel împiedicând dezvoltarea microorganismelor. Pe lângă stagnarea dezvoltării microorganismelor, procesul de uscare mai are rolul de a mări durata de păstrare a produsului.

Una din problemele principale ale proceselor de uscare a produselor oleaginoase este durata mare de tartare termică a lor, care ca consecință, duce la diminuarea indicilor de calitate. Problema dată se acutizează pentru cazul uscării produselor oleaginoase, care sunt bogate în acizi grași, care sunt receptivi proceselor de oxidare. Pentru astfel de produse, în special granulare, cum sunt și semințele de struguri, este benefică uscarea în strat suspendat cu aplicarea microundelor. Aplicarea curenților cu frecvență supra înaltă, intensifică esențial procesul, asigurând o calitate mult mai superioară a semințelor uscate. Această metodă permite selectarea automată ale particulelor deja uscate din masa totală de semințe și înlăturarea acestora din zona de prelucrare termică, asigurând astfel o reducere maximă a duratei de tratare termică, deci și a condițiilor favorabile de oxidare a acizilor grași.

Pentru a asigura procesul de uscare în strat suspendat a semințelor de struguri, este necesar de analizat profund particularitățile tehnologice ale lui. În acest scop, este necesar de atins mai multe obiective, pentru realizarea procesului de uscare a semințelor în strat suspendat. Reieșind din denumirea metodei, semințele de struguri fiind uscate, se află într-un tub vertical cu secțiune transversală variabilă, și sunt supuse unui debit de aer, care le menține în strat suspendat în timpul procesului de uscare. Rezultatul final al analizelor descrise mai sus, presupune elaborarea 3D pentru o instalație de uscare în strat suspendat a semințelor de struguri, care asigură ergo eficiența procesului tehnologic și calitatea produsului. În baza proiectului 3D poate fi construită instalația propriu zisă.

Operația de uscare este cunoscută din cele mai vechi timpuri, de-a lungul timpului, operația de uscare a progresat și diversificat foarte mult, de la simpla uscare la soare la uscare cu convecție, în câmp electromagnetic, sub influența unui câmp electric, osmotică, sublimare, etc. [1].

Progresele în metodele de deshidratare și dezvoltarea unor noi metode de uscare au făcut posibilă în ultima perioadă prepararea unei game largi de produse deshidratate și produse alimentare de proximitate din fructe și legume care îndeplinesc cerințele de calitate, stabilitate și funcționalitate, precum și economie. Acest lucru a fost posibil prin mulți ani de cercetare experimentală care vizează înțelegerea aspectelor teoretice și fundamentale ale procesului și optimizarea metodelor pentru a obține o combinație favorabilă de cost și calitate [2].

Materiale și metode. Semințele de struguri ocupă aproximativ 15 % din deșeurile solide produse în industria vinificației și sunt recunoscute ca produse care necesită o analiză mai aprofundată asupra valorii lor [4]. Drept obiect de studiu au servit semințele de struguri de soiuri roșii, din tescovină obținută după prelucrarea primară a soiurilor tehnice de struguri (*Cabernet Sauvignon, Merlot, Pinot Noir, Moldova, Isabella* etc.).

Menținerea semințelor de struguri în strat suspendat, necesită ca viteza ascendentă a aerului din tub cu diametrul determinat preventiv pentru cercetare, să fie egală cu viteza lor de plutire. Experimental s-a demonstrat, că viteza curentului de aer într-un tub este mai mare spre axa centrală și mai mică spre periferii. În anumite cazuri viteza de lângă perete, dincolo de stratul limită, este de două ori mai mică decât viteza în axul tubului. Astfel rezultă că, în cazul particulelor solide egale ca formă, dimensiuni și greutate specifică, cele de pe axa centrală sunt antrenate în sus, cele situate între axă și perete stau pe loc, iar particulele de lângă perete se deplasează în jos. Menționăm că pentru o singură particulă, datorită turbulenței, viteza de plutire este mai mică la peretele tubului decât pe axă [3].

În tubul poziționat vertical (Figura 4.1), se află semințele de struguri de diametru d , care sunt antrenate sub acțiunea debitului de aer cu viteza v_a pentru formarea stratului suspendat.

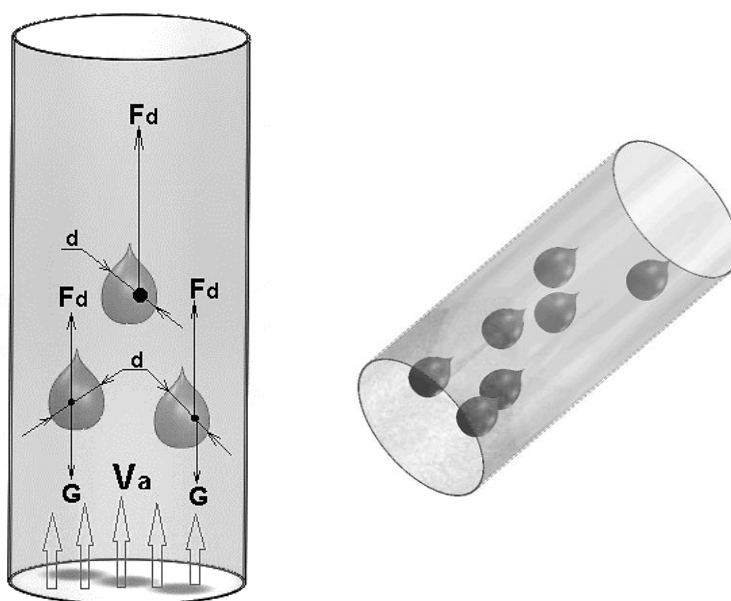


Figura 4.1 Forțele care acționează asupra seminței de struguri aflată în strat suspendat.

Neglijând forța lui Arhimede, asupra semințelor vor acționa două forțe: forța de gravitație G și forța rezultată de presiunea aerului asupra particulei F_d . Este cunoscut, că presiunea aerului depinde de viteza curentului de aer, respectiv sunt posibile trei configurații:

Configurația I presupune atunci când viteza curentului de aer este prea mică și respectiv sămânța din curentul de aer va cădea: $F_d < G$;

Configurația II - viteza seminței de strugure este mare, și respectiv sămânța va fi ridicată: $F_d > G$;

Configurația III presupune că la o anumită viteză forța apărută în urma presiunii aerului va echilibra greutatea seminței, și aceasta va rămâne suspendată în curentul de aer, adică $F_d = G$.

Această viteză se numește viteză de plutire sau viteză critică și se determină experimental pentru fiecare material [4]. Pentru ca semințele de struguri să se deplaseze pe verticală în sus, este necesar de a dezvolta o viteză mai mare decât viteza de plutire, prin crearea unei diferențe de presiune între extremitățile conductei. Viteza de plutire, poate fi determinată teoretic considerând o sămânță de strugure cu diametru d și masa m , aflată în interiorul unei conducte verticale de transport

pneumatic cu diametrul D_c , în care aerul circulă cu viteza v_a , Figura 4.1. Poate fi scrisă ecuația diferențială a mișcării seminței de struguri ce se deplasează cu viteza v .

$$m \frac{dv}{dt} = F_d - G \quad (4.1)$$

unde: F_d - forța dinamică cu care curentul de aer acționează asupra seminței, N;
 G - greutatea seminței, N.

Forța dinamică este dată de relația :

$$F_d = \psi \cdot \rho_a \cdot A(v_a - v)^2, \quad (4.2)$$

unde: ψ - coeficient de presiune al aerului asupra seminței de struguri, care depinde de forma și starea suprafeței sale;

v_a - viteza aerului, m/s;

v - viteza seminței de struguri, m/s;

ρ_a - densitatea aerului kg/m³.

A - proiecția suprafeței seminței pe direcția perpendiculară a curentului de aer, m².

În funcție de raportul de forțe F_d și G , se deosebesc trei cazuri :

Atunci când $F_d < G$, $\frac{dv}{dt} \leq 0$, accelerația este negativă, sămânța de struguri cade.

Atunci când $F_d > G$, $\frac{dv}{dt} \geq 0$, sămânța de struguri se deplasează ascendent, cu mișcare accelerată .

Atunci când $F_d = G$, $\frac{dv}{dt} = 0$, sămânța de struguri se află în stare de echilibru [5].

Pentru simplificare, se consideră ca sămânța de struguri are diametrul echivalent d , având în ascendență viteza de plutire v_p . Scriind $v_p^2 = (v_a - v)^2$ și înlocuind în relația, care exprimă condiția de echilibru $F_d = G$, se obține:

$$\psi \cdot \frac{\gamma_a}{g} \cdot \frac{\pi d^2}{4} v_p^2 = \frac{\pi d^3}{6} \gamma_m, \quad (4.3)$$

unde: d - diametrul echivalent al seminței de struguri, m;

g - accelerația gravitațională, m/s²;

v_p - viteza de plutire, m/s;

γ_m - greutatea specifică a seminței N/m³;

γ_a - greutatea specifică a aerului N/m³; ($\gamma_a = 0,12 \cdot 10^{12}$ N/m³) [6].

Reeșind din cele expuse și din relația scrisă, rezultă că:

$$v_p = \sqrt{\frac{2 \cdot g \cdot d \cdot \gamma_m}{3 \cdot \psi \cdot \gamma_a}}, \text{ m/s} \quad (4.4)$$

Întrucât pentru produsul de formă sferică $\psi \approx 0,23$, relația (4.4) are forma:

$$v_p = \sqrt{\frac{28,4 \cdot d \cdot \gamma_m}{\gamma_a}}, \text{ m/s} \quad (4.5)$$

Pentru semințele de struguri, care au o formă mai complexă se poate scrie:

$$v_p = c \sqrt{\frac{28,4 \cdot d \cdot \gamma_m}{\gamma_a}}, \quad (4.6)$$

unde: c- coeficientul care ia în considerare dimensiunile semințelor de struguri și sunt recomandate în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1

Variația coeficientului "c" în dependență de diametrul echivalent al seminței

Diametrul echivalent al semințelor de struguri, mm	0,5	1	5
Valoarea coeficientului "c"	1	1	0,9

Viteza de plutire în tubul de aer este mai mică decât cea în spațiu liber, ea diminuându-se în raport cu diametrul seminței de struguri și creșterea diametrului tubului. Pentru exploatarea eficientă a instalației de uscare în strat suspendat, dimensiunea semințelor de struguri nu va depăși 0,3 - 0,4 din diametrul conductei. Astfel viteza de plutire va fi:

$$v_p = c \sqrt{\frac{28,4 \cdot d \cdot \gamma_m}{\gamma_a} \left[1 - \left(\frac{d}{D_c} \right)^2 \right]}, \text{ m/s} \quad (4.7)$$

unde: D_c - diametrul tubului, m [7].

Relația (4.7) se recomandă, a fi utilizată pentru practica industrială la determinarea vitezei de plutire în cazul particulelor de formă sferică, dar și pentru particule forma geometrică a cărora este descrisă de raportul: $d/D_c = 0 - 0,25$.

Pentru produsele horticoale sămânțoase, care au o altă formă se introduce noțiunea de diametru echivalent al sferei și noțiunea factorului de formă K_f , care multiplică coeficientul de presiune ψ . Dacă V este volumul seminței de formă specifică, atunci diametrul ei echivalent va fi:

$$d_{ech} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V} = 1,24 \sqrt[3]{V}, \text{ m} \quad (4.8)$$

unde: V - volumul seminței de strugure, m^3 .

Expresia vitezei de plutire în acest caz particular va deveni:

$$v_p = \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \frac{g \cdot d_{ech} \cdot \gamma_m}{\psi \cdot K_f \cdot \gamma_a} \left[1 - \left(\frac{d_{ech}}{D_c} \right)^2 \right]}, \text{ m/s} \quad (4.9)$$

Pentru factorul de formă, un șir de valori recomandate sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2

Valorile factorului de formă a produsului				
Forma corpului	Sferă	Formă rotunjită, cu suprafețe neregulate	Corp alungit	Placă
Factorul de formă K_f	1	2,5	3	5

Variațiile vitezelor de plutire (Tabelul 4.3) au fost stabilite experimental pentru o serie de corpuri și materiale, inclusiv semințele de struguri. Viteza seminței de strugure în cazul transportului pneumatic va fi mai mică la intrarea în tub, dar va crește pe parcurs, viteza necesară absorbirii seminței este:

$$v_{nec.} = (1,3 - 2,5)v_p, \text{ m/s} \quad (4.10)$$

Viteza de lucru a debitului de aer, necesar deplasării semințelor, numită și viteza de transport este (4.11):

$$v_a = (2,5 - 3,5)v_p, \text{ m/s} \quad (4.11)$$

Viteza calculată anterior (4.11) trebuie să se încadreze în limitele: $15 \text{ m/s} \leq v_a \leq 35 \text{ m/s}$.

Pentru instalațiile prin refulare, unde presiunea de lucru este joasă, viteza finală a debitului de aer, la ieșirea din instalație este prezentată în relația:

$$v_a = (1,1 - 1,4)v_p, \text{ m/s} \quad (4.12)$$

Tabelul 4.3

Vitezele de plutire pentru diverse produse horticoale sămânțoase [8]			
Materialul	Dimensiuni, $d \times L$ mm	Greutatea specifică, N/m^3	Viteza de plutire, m/s
Grâu	1,5×2	8000	9,8
Orz	1,8×2	6500	8,7
Semințe de rapiță	1,7×2	7300	8,2
Semințe de struguri	2,5×4	7800	11,4
Semințe de in	1,2×1,5	6600	5,2
Semințe de mac	1,3×1,6	5900	2,5-4,3
Semințe de bumbac	1×1,5	6000	9,5

Notă: d-diametrul seminței, L-lungimea seminței.

Pentru produsele sămânțoase cu diametrul echivalent al seminței sub 1 mm, se recomandă ca viteza inițială a debitului de aer la instalațiile prin aspirație și cea finală la instalațiile prin refulare de joasă presiune să fie de forma:

$$v_a = (0,10 - 0,16)\sqrt{\gamma_m}, \text{ m/s} \quad (4.13)$$

pe când viteza finală la instalațiile prin refulare de presiune medie sau mare, va avea valoarea de:

$$v_a = (0,15 - 0,30)\sqrt{\gamma_m}, \text{ m/s} \quad (4.14)$$

Viteza aerului se poate determina și în funcție de lungimea traseului tubului, cu condiția ca viteza rezultată din calcule să se încadreze în limitele $15\text{ m/s} \leq v_a \leq 35\text{ m/s}$:

$$v_a = 10^{-2} \alpha \sqrt{\gamma_m} + BL_{ech}^2 \text{ m/s}, \quad (4.15)$$

unde: α - coeficient care depinde de diametrul echivalent al seminței;
 B - coeficient care ia în considerare starea materialului seminței;
 γ_m - greutatea specifică a seminței transportate, N/m^3 ;
 L_{ech} - lungimea echivalentă a tubului aerodinamic, m.

Coeficientul B se adoptă în limitele $B = (2 \div 5) \cdot 10^{-5}$, limita inferioară fiind valabilă pentru materiale uscate pulverulente. Coeficientul α se adoptă conform valorilor din Tabelul 4.4 [9].

Tabelul 4.4

Valorile coeficientului α în funcție de diametrul echivalent al semințelor				
Diametrul echivalent al seminței, mm	0-1	1-10	10-20	40-80
Coeficientul α	10-16	16-20	20-22	22-25

De asemenea lungimea echivalentă se poate calcula cu relația (4.16):

$$L_{ech} = \sum L_H + \sum L_v + \sum L_{RL}, \quad (4.16)$$

unde: $\sum L_H$ - suma lungimii zonelor orizontale ale tubului, m;
 $\sum L_v$ - suma lungimii zonelor verticale ale tubului, m;
 $\sum L_{RL}$ - suma lungimilor echivalente ale rezistențelor locale, m.

La rândul său lungimea echivalentă a rezistențelor locale se poate calcula prin relația (4.17):

$$L_{RL} = \xi \cdot \frac{D_c}{\mu_a} \cdot \frac{1}{1 + k \cdot \chi_G}, \quad (4.17)$$

unde: ξ - coeficient de rezistență;
 D_c - diametrul tubului, m;
 μ_a - coeficientul de frecare dintre aer și tub ($\mu_a \approx 0.02$);
 k - coeficient experimental, care depinde de caracteristicile materialului (0,4 - 0,6);
 χ_G - coeficient de dozaj, a amestecului format din aer și semințe.

În cazul unui tub poziționat vertical, materialul este antrenat în sus, dacă viteza aerului depășește viteza de plutire a semințelor de struguri. Dacă viteza este mai mică, atunci semințele nu pot fi antrenate de curentul de aer și se deplasează în jos. Accelerarea vitezei aerului în sistemul pneumatic, influențează creșterea rapidă a consumului de energie, care este necesară pentru transportarea produsului granular, adică a semințelor de struguri [10].

Rezultate și discuții. Problemele transferului de masă și căldură sunt din ce în ce mai actuale pentru prelucrarea eficientă a produselor agroalimentare. Aceasta se explică atât prin răspândirea lor vastă cât și prin influența determinată asupra eficacității aparatelor termice, de difuzie și chimice. Procesele tehnologice sunt caracterizate de o mulțime de parametri inițiali și finali. Parametrii tehnologici în mod individual, pot avea o influență mai mare sau mai mică asupra procesului [13].

Procesul de uscare a semințelor de struguri în strat suspendat nu poate avea loc fără formarea și menținerea stabilă a stratului de semințe în curentul de aer din tubul aerodinamic - camera de uscare. Stabilitatea stratului de semințe depinde de parametrii geometrici ai tubului, care influențează în mod direct aerodinamica din interiorul camerei de uscare. Identificarea formei optime ai camerei de uscare necesită încercarea experimentală pentru o serie de tuburi aerodinamice cu parametri geometrici diferiți și modelarea matematică a lor în baza datelor obținute empiric.

Pentru a asigura menținerea semințelor de struguri în strat suspendat au fost efectuate un șir de simulări 3D în softul Solid Works, Figurile 4.4 și 4.5. Simulările date au fost efectuate în baza a opt tuburi cu dimensiuni și forme geometrice diferite între ele, fiind modificată înălțimea lor H și unghiul de înclinare α a pereților superiori ai tubului, Figura 4.2.

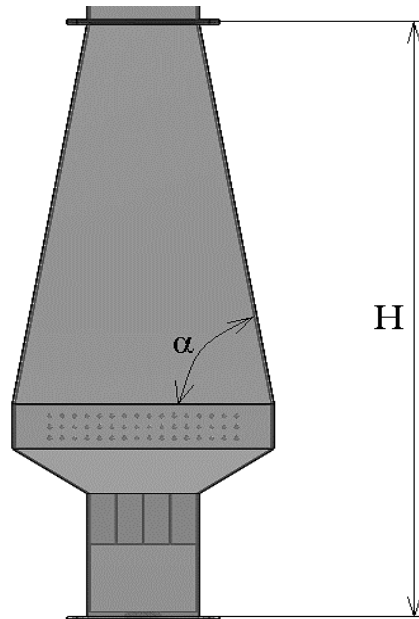


Figura 4.2 Parametrii variabili ai tubului aerodinamic pentru strat suspendat.

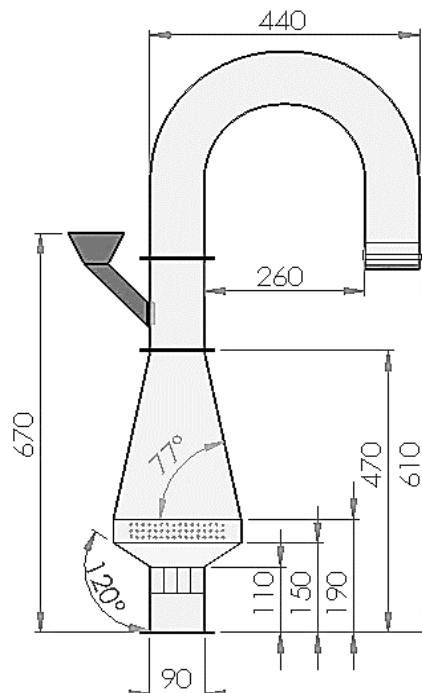


Figura 4.3 Parametrii geometrici optimi ai tubului aerodinamic pentru simulare 3D.

În rezultat, prin intermediul simulărilor a fost analizată comportarea debitului de aer în interiorul tubului ca funcție de viteză (Figura 4.4) și ca funcție de presiune (Figura 4.5). Acestea ne-au permis de a identifica varianta optimă a formei tubului aerodinamic, pentru a menține semințele de struguri în strat suspendat, ca ulterior tubul dat să fie construit în condiții de laborator, testat și asamblat la instalația de uscare.

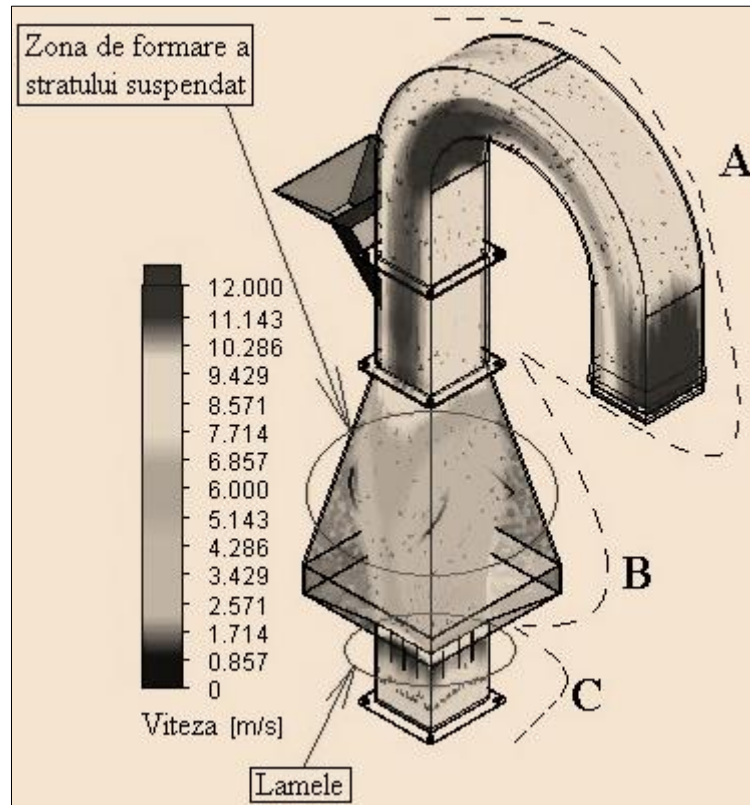


Figura 4.4 Simularea 3D a câmpului de viteză a aerului prin tubul aerodinamic 4.

Proiectarea tubului aerodinamic (Figura 4.3) a inclus anumite etape preventive. Inițial au fost elaborate mai multe desene tehnice sub formă de schiță pentru a identifica datele inițiale de proiectare. Ulterior sa recurs la utilizarea softului Solid Works, care a servit ca platformă de proiectare în 2D pentru tubul aerodinamic.

Datele experimentale au demonstrat că formarea stratului suspendat poate avea loc în opt tuburi cu parametri geometrice diferiți. Cu toate acestea grosimea și stabilitatea stratului suspendat nu s-a manifestat la fel în toate tuburile. Pentru stabilirea formei geometrice optime s-a recurs la elaborarea a opt variante constructive de tuburi. Parametrii geometrici ai lor se bazează pe modelele matematice care au fost elaborate în baza datelor experimentale. În modelarea matematică se observă că din toate modelele matematice, valoarea cea mai mare a criteriului Fisher este caracteristică pentru tubul 4 (Figura 4.3). Aceasta însă nu asigură identificarea definitivă a formei tubului, de aceea în baza modelelor elaborate în 2D au fost construite în 3D opt tuburi aerodinamice.

Modelele 3D au permis de a fi utilizate pentru elaborarea simulărilor computerizate în softul Solid Works. Pentru asigurarea uniformității stratului suspendat de semințe și a stabilității sale pe parcursul procesului de uscare s-au efectuat simulări aerodinamice a câmpului de viteză în interiorul tubului-camerei de uscare și a câmpului de presiune. Acești doi factori prezintă un rol decisiv în formarea stratului suspendat de produs.

Simularea 3D a câmpului de viteză a fost efectuată cu ajutorul funcției „Flow Simulation” al softului Solid Works, care permite de a analiza mișcarea fluidelor în diferite condiții cu parametri preventiv stabiliți. Condițiile inițiale pentru simularea câmpului de viteză au costat în elaborarea

modelului 3D și stabilirea parametrilor inițiali, în cazul nostru viteza și debitul de aer pe care le putem asigura cu motorul electric și ventilatorul centrifugal al instalației de uscare în strat suspendat.

Din Figura 4.4 se observă că valoarea vitezei în tubul aerodinamic 4 a variat de la 1 m/s până la 12 m/s. Inițial în zona C la intrare în tub câmpul de viteză, demonstrat prin simulare a fost cuprins între valorile 9,5 m/s și 11,5 m/s. Diapazonul de viteze cuprins între 10 m/s și 11,5 m/s din zona C este caracteristic locului unde sunt amplasate lamelele ce asigură curgerea laminară a fluxului de aer care ulterior nimerește în zona de mijloc B a tubului. Această zonă a fost caracterizată de un diapazon de viteze de la 1,7 m/s până la 8,5 m/s. Aici valorile diapazonului câmpului de viteză au fost mai mici în comparație cu zona C, deoarece în zona B aria secțiunii transversale brusc se mărește, dar în același timp efectuează o trecere lină prin micșorarea secțiunii transversale spre zona A, unde valoarea vitezei a crescut până la 8,5 m/s. Curgerea laminară a debitului de aer datorită lamelelor din zona C, asigură stabilitatea stratului suspendat pe parcursul procesului de uscare. În zona A este a fost înregistrat diapazonul de viteze de la 7 m/s până la 12 m/s. Valoarea de 7 m/s a fost prezentă în partea cu cot a tubului, deoarece au apărut forțe de frecare între debitul de aer și suprafața interioară a sa.

La intrarea și la ieșirea aerului din zona A se observă valori ale câmpului de viteză cuprinse între 10 m/s și 12 m/s, deoarece fluidul nu întâmpină careva rezistențe. Tubul 4 (Figura 4.4) a fost identificat ca fiind cel mai optim după forma sa geometrică pentru formarea stratului suspendat, deoarece în zona B este prezentă distribuția maximă a câmpului de viteză pe întreaga secțiune transversală a sa, ceea ce nu este caracteristic pentru restul tuburilor. În același soft a fost efectuată simularea 3D a câmpului de presiune (Figura 4.5). Inițial a fost necesară elaborarea modelului 3D și introducerea parametrilor inițiali - presiunea și debitul de aer.

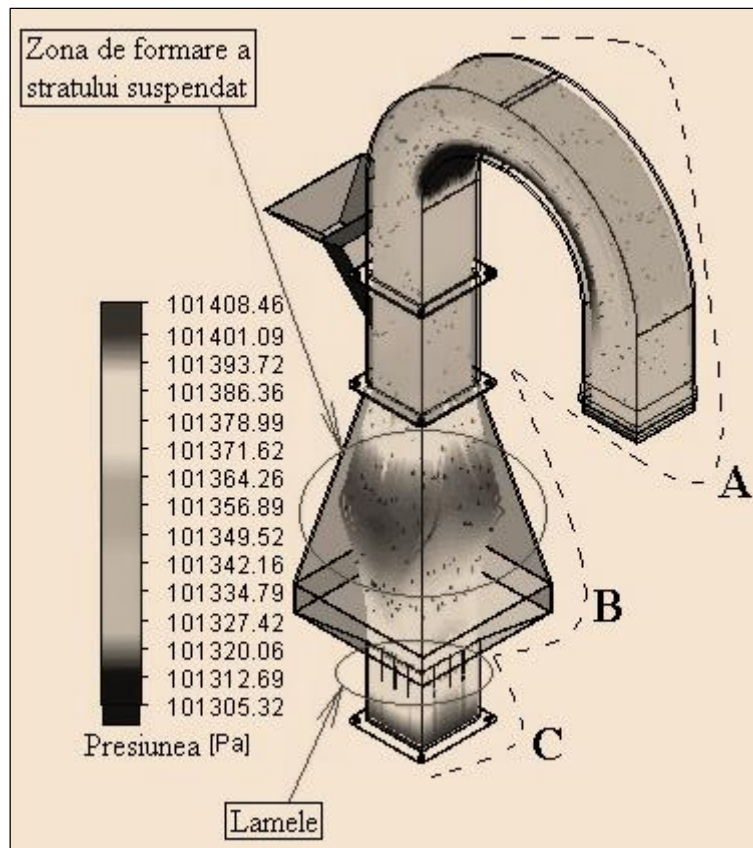


Figura 4.5 Simularea 3D a câmpului de presiune a aerului prin tubul aerodinamic 4.

Simularea câmpului de presiune (Figura 4.5) a demonstrat că în zona C a tubului s-a creat o presiune, valoarea căreia a fost cuprinsă între 101,36 kPa și 101,40 kPa, care s-a diminuat spre intrarea

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

în zona B unde inițial valoarea câmpului de presiune a fost 101,35 kPa, iar spre ieșire a crescut până la 101,41 kPa. În zona A au fost prezente valori ale presiunii cu mult mai mici decât în zona B, care asigură efectul de autoselectare a semințelor de struguri din stratul suspendat. Un indice care a asigurat stabilitatea stratului suspendat cu semințe pe parcursul procesului, a fost distribuția uniformă a câmpului de presiune în zona de formare a sa, ceea ce nu este caracteristic pentru alte tuburi. Reieșind din simulările câmpului de presiune, rezultă că tubul 4 poate fi acceptat ca formă constructivă în instalația de uscare în strat suspendat cu parametrii geometrici din Figura 4.3.

Cinetica procesului de uscare prin convecție a semințelor de struguri. Pentru studierea procesului de uscare a fost utilizată instalația de laborator. Semințele de struguri au fost introduse în camera de uscare, fiind aranjate într-un singur strat. În calitate de agent termic pentru uscarea lor s-a utilizat aerul fierbinte. Pe parcursul procesului a fost menținută viteza constantă a agentului la valoarea de $1,5 \pm 0,1$ m/s.

În Figura 4.6 sunt prezentate curbele uscării semințelor de struguri, cu aplicarea convectivă a căldurii. Temperatura agentului termic aplicat a avut valorile de 60, 70, 80, 90 și 100 °C.

S-a demonstrat că durata procesului de uscare depinde într-o mare măsură de temperatura agentului termic. Astfel, aplicarea temperaturii agentului termic de 60°C, a făcut posibilă deshidratarea produsului de la conținutul de umiditate inițială de 37,5 %, până la cea finală de 10,3 % în timp de 500 min.

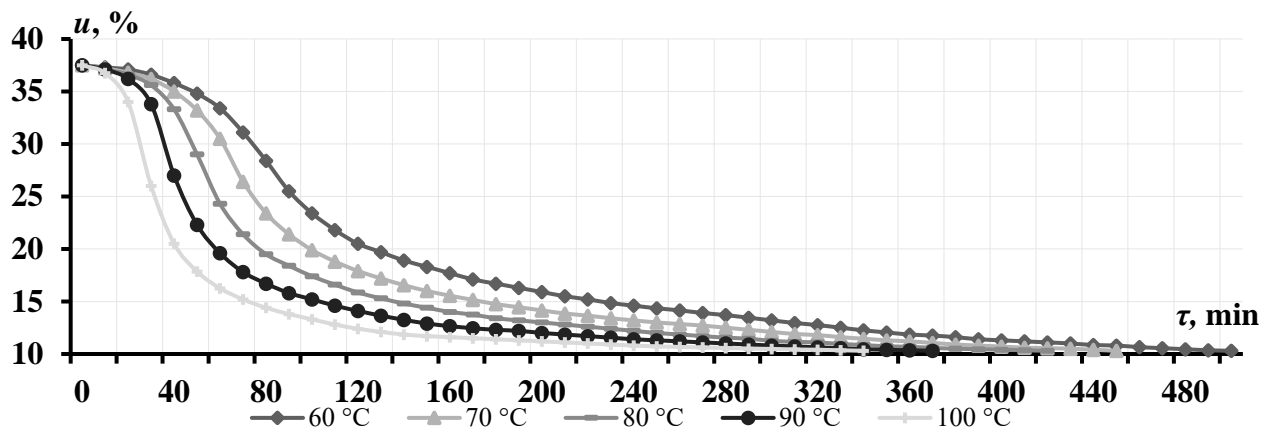


Figura 4.6 Curbele scăderii conținutului de umiditate, uscarea prin convecție; temperatura agentului termic (aerului): 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C; viteza agentului termic - 1,5 m/s.

Respectiv pentru valorile de temperatură 70, 80, 90 și 100 °C, durata procesului de deshidratare a fost 450, 420, 370 și 350 min respectiv. Din cele expuse anterior rezultă că durata procesului de uscare prin convecție a semințelor de struguri scade odată cu creșterea temperaturii agentului termic de la 60 la 100 °C, aproximativ de 1,4 ori.

Cinetica procesului de uscare cu microunde a semințelor de struguri. Procesul de uscare cu microunde a semințelor de struguri presupune utilizarea curenților de frecvență supraînaltă (SHF) în calitate de sursă pentru căldură la tratarea termică a lor. Inițial semințele de struguri au fost încărcate în camera de uscare, unde au fost aranjate într-un singur strat. Pe parcursul procesului a fost menținută viteza constantă a aerului la valoarea de $1,5 \pm 0,1$ m/s.

În Figura 4.7 sunt prezentate curbele uscării semințelor de struguri, cu aplicarea microundelor. Puterea aplicată de către microunde pe parcursul procesului a avut valorile: 200, 300, 450, 600 și 750 W.

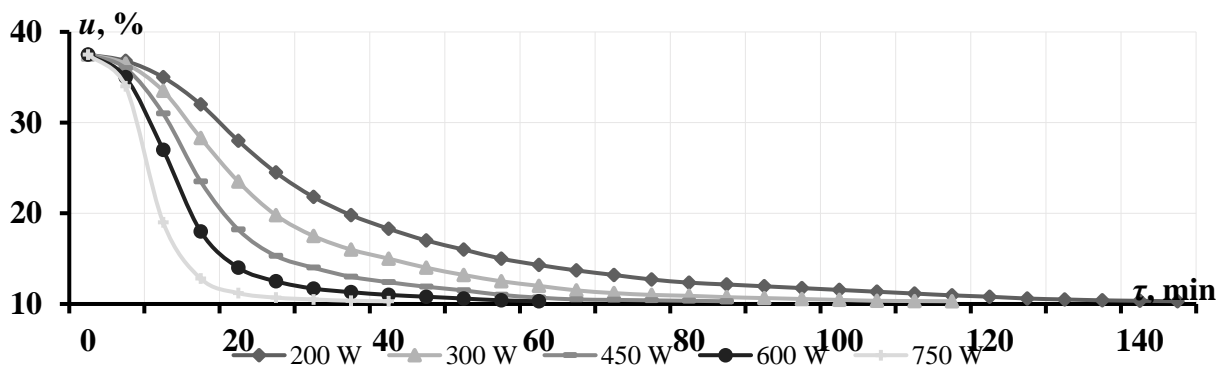


Figura 4.7 Curbele scăderii conținutului de umiditate, uscarea prin SHF; puterea magnetronului: 200 W, 300 W, 450 W, 600 W, 750 W; viteza agentului termic (aerului) - 1,5 m/s.

S-a constatat că durata procesului de uscarea cu curenți de frecvență supraînaltă depinde de puterea aplicată al magnetronului. Respectiv, aplicarea regimului de lucru al magnetronului de 200 W, a făcut posibilă uscarea produsului de la conținutul de umiditate inițială de 37,5 %, până la cea finală de 10,3 % în timp de 145 min.

Astfel, pentru valorile de puteri 300, 450, 600 și 750 W, durata procesului de uscarea a fost 115, 85, 60 și 40 min respectiv.

Conform datelor expuse anterior rezultă că durata procesului de uscarea cu microunde a semințelor de struguri este în scădere odată cu creșterea puterii regimului de lucru al magnetronului de la 200 W la 750 W, aproximativ de 3,6 ori.

Aplicarea microundelor la uscarea semințelor de struguri în instalația de uscarea, diminuează durata de tratare termică a lor de 3,4 ori față de uscarea convectivă la aceeași instalație. Aceasta este caracteristic pentru regimurile de lucru al magnetronului de 200 W și 60 °C la aplicarea convecției [14]. Pentru puterea maximă a magnetronului de 750 W și temperatura agentului termic la convecție de 100 °C, durata de tratare termică se micșorează de 8,7 ori în favoarea aplicării microundelor. Cu toate acestea, aplicarea microundelor în procesul de uscarea a semințelor de struguri, atunci când ele se află în stare de repaus duce la carbonizarea lor [15, 16].

La instalația de uscarea, au fost supuse procesului de deshidratare semințe de struguri, care au fost tratate termic prin metoda convectivă și prin microunde. În Tabelul 4.5 este reprezentat regimul de uscarea corespunzător fiecărei mostre de semințe de struguri.

Tabelul 4.5

Caracteristica regimurilor de uscarea pentru semințele de struguri uscate prin metoda clasică și cu microunde

Nº	Denumirea metodei	Temperatura agentului termic, °C	Codul mostrei	Viteza agentului de uscarea: 1,5 m/s
1.	Uscarea cu aplicarea convecției.	60±1,5	A	
		70±1,5	B	
		80±0,5	C	
		90±1,5	D	
		100±1	E	
		Puterea magnetronului, W	Codul mostrei	
2.	Uscarea cu aplicarea SHF.	200±1	A	
		300±2	B	
		450±1,5	C	
		600±1	D	
		750±1	E	

Culoarea cafeniu-închisă a semințelor de struguri, după tratarea termică prin metode convenționale, se datorează faptului, că în timpul procesului de uscare, semințele de struguri se aflau în stare de repaus. Totodată durata de tratare termică a semințelor cu diametru echivalent mai mic este mai redusă în comparație cu durata de uscare a semințelor cu diametru echivalent mai mare.

Analiza caracteristicilor fizice a semințelor de struguri. În scopul analizei calității semințelor de struguri, masa inițială pentru toate probele până la uscare a fost $100 \pm 0,01$ g, ele au fost uscate până la umiditatea finală $10,3 \pm 0,9$ %. Astfel au fost determinați un șir de parametri: cantitatea de umiditate eliminată; masa probei de semințe după uscare; fracția masică de grăsime pentru semințe uscate, care sunt prezentate în Tabelele 4.6 și 4.7.

Tabelul 4.6

Indicii de calitate ai semințelor de struguri uscate prin convecție

Viteza agentului termic de uscare 1,5 m/s					
No	Temperatura, °C	Durata, min	Conținut de umezeală eliminat, %	Masa probei de semințe după uscare, g	Fracția masică de grăsime în semințe uscate, %
1.	60±1,5	500±2	30,3±0,7	69,7±0,7	14,90±1,09
2.	70±1,5	450±1	28,4±0,5	71,6±0,5	14,18±0,72
3.	80±0,5	420±1,5	29,0±0,6	71,0±0,6	14,82±1,16
4.	90±1,5	370±1	29,40±0,2	70,6±0,2	15,11±0,84
5.	100±1	350±2	29,40±0,4	70,6±0,4	15,23±1,11

S-a constatat (Tabelul 4.6), că fracția masică de grăsime pentru semințe uscate prin convecție, are valoarea cea mai ridicată pentru regimul termic 4 și 5, unde este aplicată temperatura agentului de uscare de 90 °C și respectiv 100 °C. Pentru regimul termic 1, 2 și 3, unde este prezent agentul termic cu temperatura de 60, 70 și respectiv 80 °C, fracția masică de grăsime caracteristică semințelor uscate este mai redusă cu aproximativ 1 %.

Tabelul 4.7, reprezintă date referitoare la indicatorii de calitate a semințelor de struguri uscate cu aplicarea microundelor (SHF).

Tabelul 4.7

Indicii de calitate a semințelor de struguri uscate cu aplicarea microundelor (SHF)

Viteza agentului termic de uscare 1,5 m/s					
No	Puterea magnetronului, W	Durata, min	Conținut de umezeală eliminat, %	Masa probei de semințe după uscare, g	Fracția masică de grăsime în semințe uscate, %
1.	200	145±1	28,8±0,8	70,2±0,4	12,43±1,24
2.	300	115±1	29,89±0,7	70,11±0,6	13,30±0,91
3.	450	85±1,5	29,85±0,6	70,15±0,7	14,18±1,03
4.	600	60±1	29,88±0,7	70,12±0,5	16,31±0,88
5.	750	40±1	29,89±0,3	70,11±0,5	17,10±1,32

Datele din Tabelul 4.7 demonstrează, că fracția masică de grăsime pentru semințe uscate cu aplicarea microundelor (SHF), are valoarea cea mai ridicată pentru regimul de lucru al magnetronului din punctele 4 și 5, unde este aplicată puterea de 600 W și respectiv 750 W. Aplicarea regimului de

lucru al magnetronului de 200 W, reduce fracția masică de grăsime pentru semințe uscate cu aproximativ 2 %.

Analiza calității uleiului din semințe de struguri. Un aspect foarte important în ceea ce privește calitatea uleiului obținut din semințe de struguri, îl reprezintă analiza senzorială a sa. Rezultatele analizei caracteristicilor senzoriale ale uleiului extras din semințe de struguri sunt prezentate în Tabelul 4.8. Au fost analizate un șir de caracteristici senzoriale: transparența, mirosul, gust și culoare. Aceștia au fost studiați și comparați cu HG Nr. 434 din 27.05.2010 cu privire la aprobarea reglementării tehnice „Uleiuri vegetale comestibile” [11].

Tabelul 4.8

Rezultatele analizei senzoriale ai uleiului extras din semințe de struguri uscate prin diferite metode

№ Ulei extras din semințe de struguri	Caracteristica senzorială				
	Transparența	Miros	Gust	Culoare	
1. Ulei extras din semințe de struguri uscate prin convecție, metoda clasică.	Transparent fără sediment.	Miros plăcut, fără miros străin.	Gust de ulei, fără miros și gust străin.	Gălbuie	
2. Ulei extras din semințe de struguri uscate cu aplicarea SHF, metoda clasică.		Miros plăcut, fără miros străin.			

Conform Tabelului 4.8, indicii senzoriali ai uleiului extras din semințe de struguri uscate, au fost în conformitate cu HG. Nr. 434 din 27.05.2010 cu privire la aprobarea Reglementării tehnice „Uleiuri vegetale comestibile”[12]. Pentru uleiul extras din probe de semințe de struguri uscate cu aplicarea convecției și uscate cu aplicarea microundelor, nu s-au depistat careva abateri.

4.2 Optimizarea parametrilor tehnologici ai procesului de uscare a fructelor de piersic

În cercetare s-au folosit piersici autohtone recoltate din Republica Moldova în perioada 2020-2022. Piersicile au fost uscate prin metoda convecției forțate și folosind microunde (MW).

Pentru a realiza studiul comparativ al influenței parametrilor tehnologici asupra calității produsului finit, inelele de piersici au fost deshidratate prin două metode cu parametri tehnologici diferiți:

Metoda convecției forțate:

- diferite temperaturi ale agentului termic (50, 60, 70, 80 și 90 °C);
- rondelele de piersici cu diferite grosimi (2, 4, 6, 8 și 10 mm);
- diferite viteze ale aerului (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 și 2,5 m/s).

Metoda de tratare MW:

- diferite regimuri ale microundelor (180, 225, 270, 315, 360 W).

În urma procesului de uscare a piersicilor mostrele deshidratate au fost supuse analizei organoleptice pentru a determina influența parametrilor tehnologici (temperatura aerului, viteza aerului, grosimea produsului și diferite aporturi de energie) asupra calității produsului finit.

Pentru determinarea parametrilor tehnologici optimi pentru reducerea procesului de oxidare a polifenolilor în procesul de uscare a piersicilor s-au folosit două metode de prelucrare termică: convecția forțată (50 – 90 °C) și microunde cu frecvența de 2460 MHz (MW) cu magnetron de

putere (180 – 270 W). Conținutul total de polifenoli a fost determinat inițial pentru piersici proaspete și apoi pentru piersicile deshidratate și s-au comparat rezultatele obținute [18, 19].

În vederea optimizării procesului de uscare a piersicilor în funcție de rezultatele obținute în ceea ce privește indicii de calitate ai probelor deshidratate prin aplicarea diferitelor metode de aport de energie, tradiționale - convectiva și netradiționale - MW; valori diferite pentru parametrii tehnologici (temperatura aerului, grosimea produsului, viteza fluxului de aer, puterile magnetronului); au fost identificați și optimizați parametri de uscare în funcție de indici de culoare, formă, suprafață, miros și gust; în funcție de conținutul de polifenoli și activitatea antioxidantă.

Influența parametrilor tehnologici asupra calității produsului. Influența temperaturii agentului termic asupra indicatorilor de calitate ca forma, suprafața, culoarea, gustul și mirosul rondelilor deshidratate ale fructului de piersic. În procesul de uscare a piersicilor în deosebi prin metoda convecției forțate unul din cei mai importanți factori este temperatura și anume alegerea unei temperaturi corecte duce la obținerea unui produs calitativ, Figura 4.8.

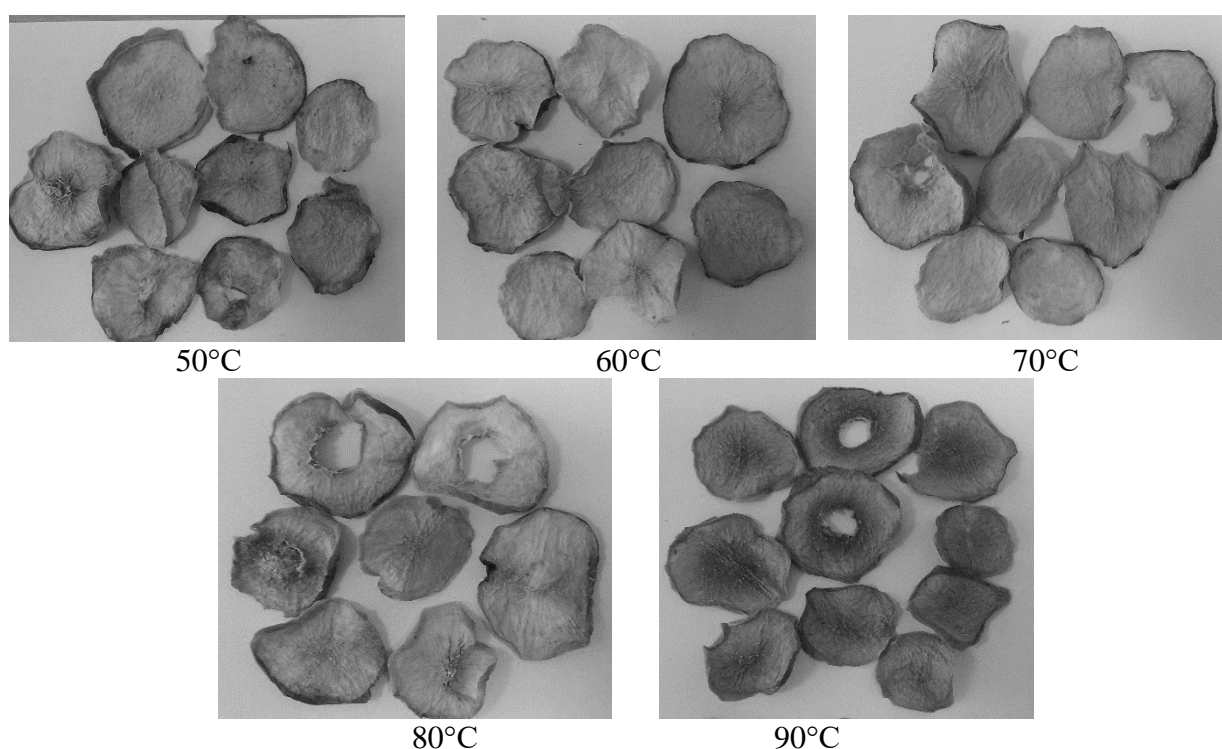


Figura 4.8 Uscarea piersicilor prin convecție, la temperatura aerului (50 - 90°C), viteza aerului (2,0 m/s) și grosimea rondelii (3 - 4 mm).

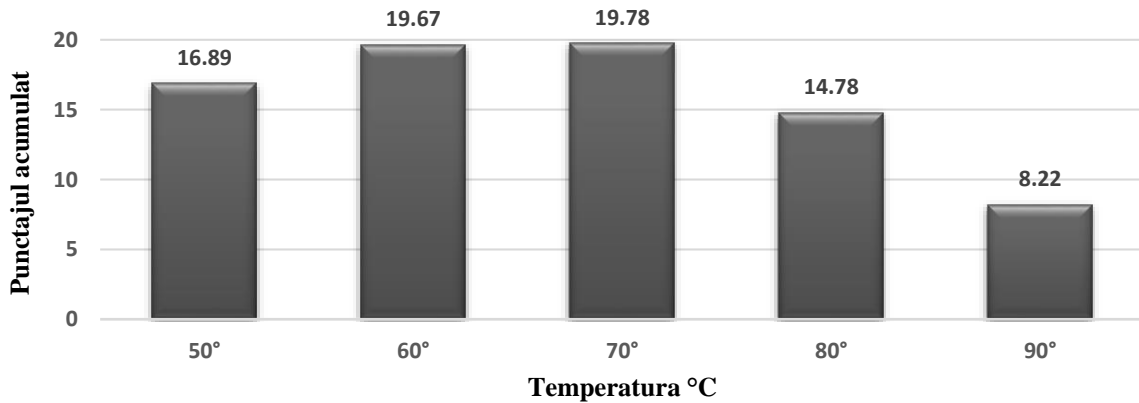
În urma realizării procesului de uscare a rondelilor de piersici la diferite temperaturi ale agentului termic de la 50 °C – 90 °C, probele uscate s-au supus analizei senzoriale, Tabelul 4.9.

În urma analizei organoleptice proba uscată la 70 °C a obținut valoarea maximă de 19,78 de puncte, urmat la o foarte mică diferență de punctaj 0,11, de proba uscată la temperatura de 60 °C, care a acumulat 19,67 de puncte, ambele probe au obținut calificativul de foarte bun. Locul trei la obținut proba de piersici uscată la temperatura de 50 °C cu 16,89 de puncte și calificativul bun. Concluzionând se poate afirma că utilizarea valorilor temperaturii mai mici de 60°C și valorile mai înalte a temperaturii de 70 °C diminuează aspectul exterior al produsului uscat, la temperaturile de 80 și 90 °C are loc o intensificare a procesului de brunificare și ca urmare o schimbare radicală a culorii, Figura 4.9 [19].

Tabelul 4.9

Analiza organoleptică a felii de piersici uscate la diferite temperaturi ale aerului

Denumirea indicatorilor	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
Formă	Felii cu forme și grosimi diferite			Felii cu diferite forme și grosimi, cu intensificarea zbârciturilor.	Felii cu diferite forme și grosimi, zbârcituri intense.
Suprafață	Rugoasă, elastică, tipică fructelor uscate.			Rugoasă, încrețită, plastică, tipică fructelor uscate.	Rugoasă, încrețită, cu formarea stării sticloase. structură aspră, dură.
Culoare	Galben oranj închise	Galben oranj	Galben oranj deschis	Galben închis oranj - maro	Galben oranj brun.
Gust și miros	Nu se identifică gust și miros organoleptic perceptibile, gust acru dulcișor, plăcut, amestecabil ușor.				Se identifică gust și miros străin de copt, și fibre

**Figura 4.9** Analiza organoleptică a rondelilor de piersici uscate la diferite temperaturi ale aerului.

Influența grosimii produsului asupra indicatorilor de calitate ca forma, suprafața, culoarea, gustul și mirosul rondelilor deshidratate ale fructului de piersic, Figura 4.10.



2 mm



4 mm



6 mm

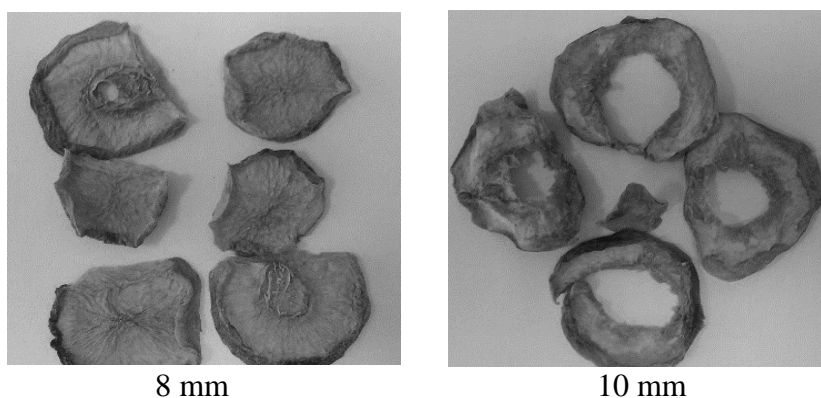


Figura 4.10 Uscarea piersicilor prin convecție la temperatura aerului de 60°C, viteza aerului de 2,0 m/s și grosimea rondelii 2 - 10 mm.

În urma realizării procesului de uscare a rondelilor de piersici la diferite grosimi, 2 – 10 mm, mostrele obținute au fost supuse analizei organoleptice, Tabelul 4.10 [17,18].

Tabelul 4.10

Analiza organoleptică a feliiilor de piersici uscate la diferite grosimi

Denumirea indicatorilor	2 mm	4 mm	6 mm	8 mm	10 mm
	Felii – fructe tăiate în formă de sectoare (discuri) paralele, cu dimensiuni și grosimi neregulate,				
Formă	Grosimea dată este prea subțire, produs fragil, fărâmicios tipic chipsurilor	Grosimea potrivită, uniformă.	Grosimea mărită, uniformă	Grosimea mare, neuniformă, zbârcită.	Grosimea prea mare, neuniformă, zbârcită, neatrăgătoare.
Suprafață	Rugoasă, fragilă, încrețită, tipică fructelor uscate subțiri,	Rugoasă, puțin mai netedă,	Rugoasă la fel de netedă,	Rugoasă, prezența mare a fibrelor	Rugoasă, prezența excesivă a fibrelor,
Culoare	Galben oranj deschis	Galben oranj	Galben oranj	Galben oranj închis	Galben oranj închis – nuanțe brune
Gust și miros	Nu se identifică gust și miros străin, s-au impurități minerale organoleptic perceptibile, Gust acru dulcișor, miros ușor de piersici	Gust și miros mai pronunțat, acru-dulcișor.	Gust acru-dulcișor și miros mai pronunțat, plăcut,	Gust acru-dulcișor cu miros pronunțat.	Gust acru-dulcișor și miros mai pronunțat ușor de copt.

Conform rezultatelor proba cu grosimea de 4 mm a obținut calificativul foarte bun 19,2 puncte, urmat de proba cu grosimea de 2 mm, 16,4 puncte cu calificativul bun, Figura 4.11

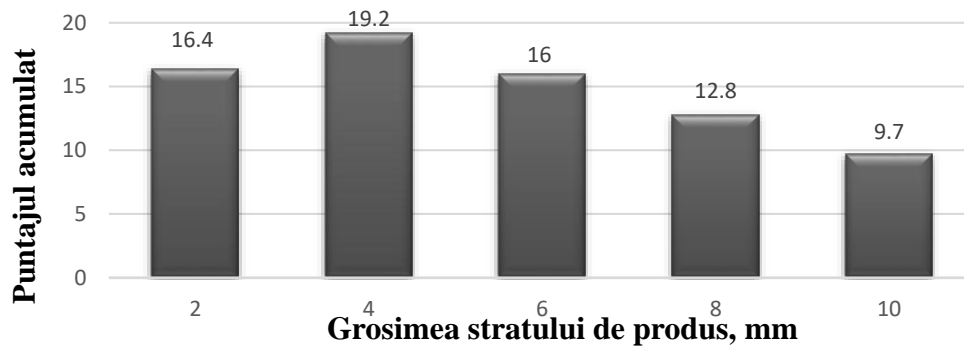


Figura 4.11 Uscarea piersicilor prin convecție la temperatura aerului de 60°C, viteza aerului de 2,0 m/s și grosimea rondelii 2 - 10 mm.

Influența vitezei aerului asupra indicatorilor de calitate ca forma, suprafața, culoarea, gustul și mirosul rondelilor deshidratate ale fructului de piersic, Figura 4.12.

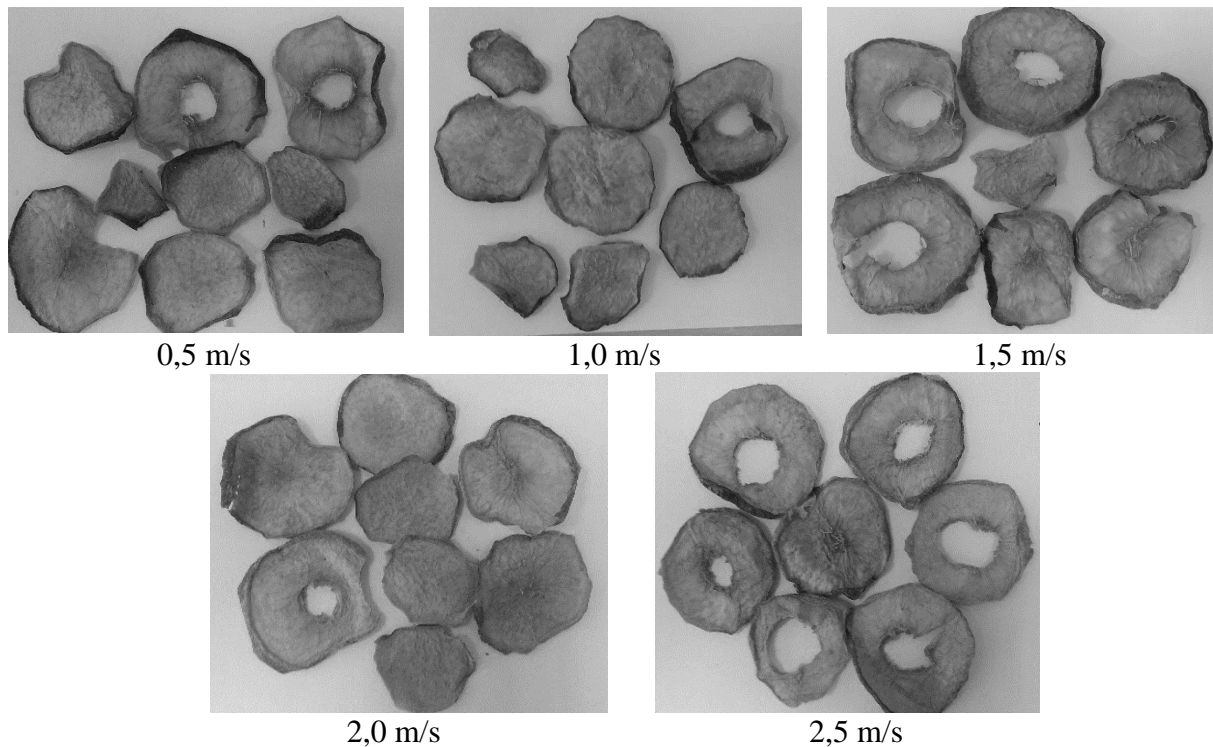


Figura 4.12 Uscarea piersicilor prin convecție la temperatura aerului de 60°C, viteza aerului de 0,5-2,5 m/s și grosimea rondelii 3 - 4 mm.

Conform analizei organoleptice proba uscată la viteza aerului de 2 m/s a obținut 19,56 de puncte și calificativul foarte bun, urmat de proba uscată la viteza de 2,5 m/s cu 18,22 de puncte și proba cu viteza aerului de 1,5 m/s cu calificativul bun cu 18 puncte. În cazul dat viteza aerului de la 1,50 – 2,50 m/s prezintă calificative înalte, punctajul acumulat practic nu diferă, deci pot fi aplicate în uscare, Figura 4.13 [20, 21].

Studiul influenței metodei MW, un aport diferit de energie asupra calității produsului finit în procesul de deshidratare a piersicilor. Pentru intensificarea procesului de uscare s-au aplicat microundele, prin schimbarea aportului de energie se va reduce considerabil durata de uscare ce influențează direct calitatea produsului finit, în continuare se prezintă mostrele uscate de piersici la diferite regimuri ale microundelor 180, 225, 270, 315, și 360 W, Figura 4.14.

Tabelul 4.11

Analiza organoleptică a felii de piersici uscate la diferite viteze ale aerului

Denumirea indicatorilor	0,5 m/s	1,0 m/s	1,5 m/s	2,0 m/s	2,5 m/s
Formă	Felii cu diferite forme și grosimi.				
Suprafață	Rugoasă, elastică, tipică fructelor uscate			Rugoasă, puțin mai plastică, cu mici urme de formare a crustei.	
Culoare	Galben oranj puțin închis		Galben oranj deschis tipic fructelor uscate natural		Galben oranj puțin închis
Gust și miros	Nu se identifică gust și miros străin, s-au impurități minerale organoleptic perceptibile, gust acru dulcișor, plăcut, amestecabil ușor.			Se identifică prezența fibrelor, produsul devine mai aspru în amestecare.	

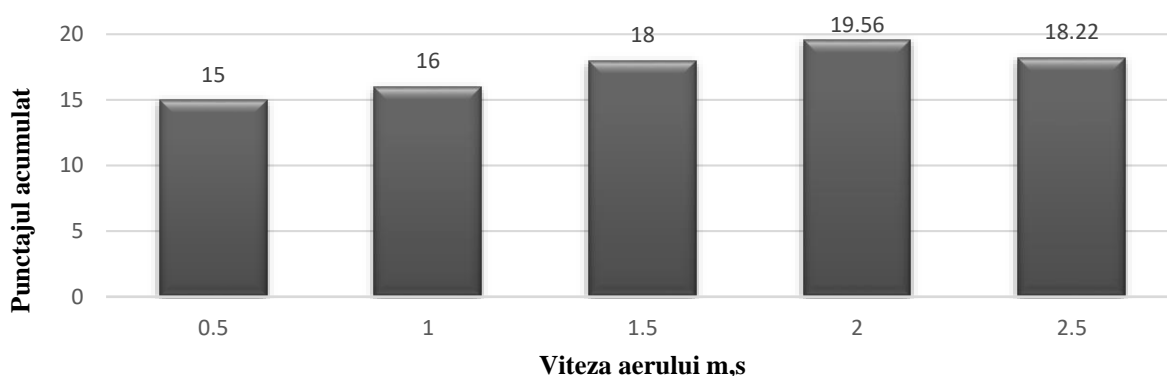


Figura 4.13 Uscarea piersicilor prin convecție la temperatura aerului de 60°C, viteza aerului de 0,5-2,5 m/s și grosimea rondelii 3 - 4 mm.

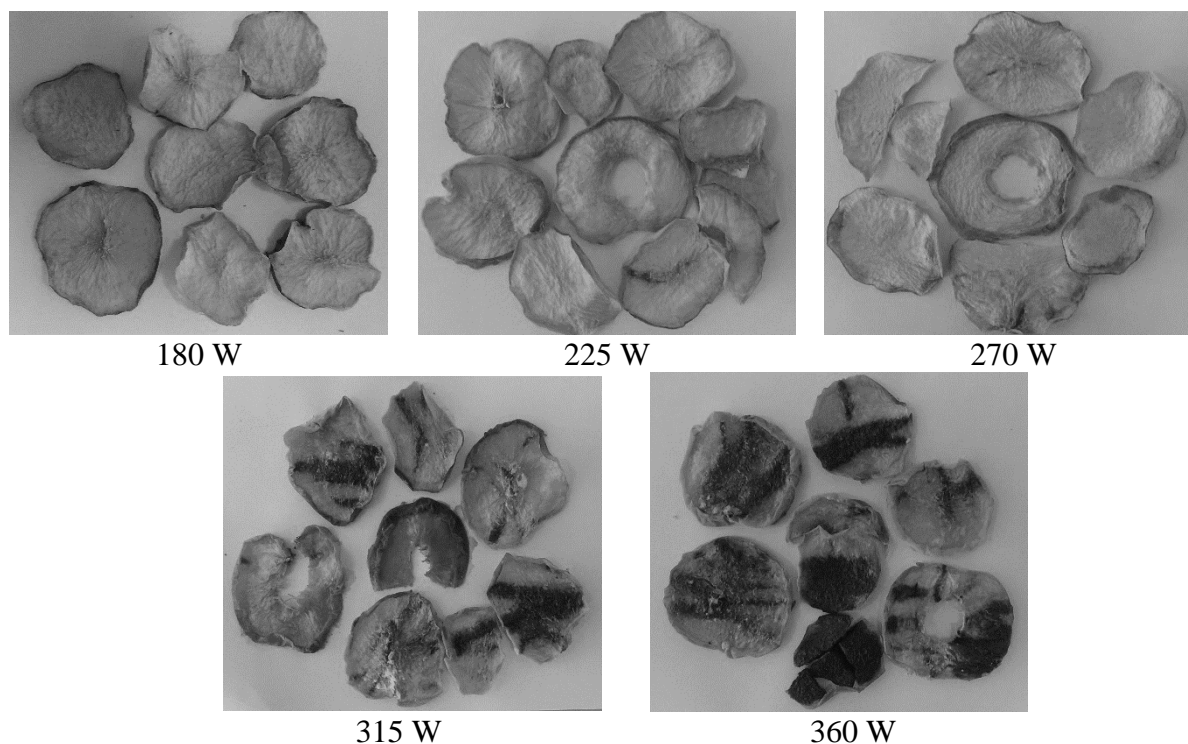


Figura 4.14. Uscarea piersicilor cu aplicarea microundelor la puterea magnetronului (180 – 360W), viteza aerului (2 m/s), temperatura aerului (22 - 23°C), grosimea rondelii (3 – 4 mm).

Pentru determinarea regimului potrivit de uscare al piersicilor cu folosirea microundelor s-au supus probele uscate analizei organoleptice, Tabelul 4.12.

Tabelul 4.12

Analiza organoleptică a feliiilor de piersici uscate la diferite regimuri SHF					
Denumirea indicatorilor	180 W	225 W	270 W	315 W	360 W
Formă	Felii cu forme și grosimi diferite				
Suprafață	Rugoasă, elastică, tipică fructelor uscate			Rugoasă, sticloasă, dură carbonizată	
Culoare	Galben oranj	Galben deschis		Brună închisă, cafenie, negru carbonizat în interiorul produsului.	
Gust și miros	Nu se identifică gust și miros străin, s-au impurități minerale organoleptic perceptibile, gust acru dulcișor, miros plăcut de piersici.			Gust acru dulcișor, cu nuanțe de copt, pe alocuri gust de ars.	Gust a produs ars, amar.

Conform analizei organoleptice calificativul foarte bun a primit proba uscată la 225 și 270 W cu punctajul maxim de 20 de puncte, practic ambele probe sunt identice după formă, culoare, miros și gust, urmată de proba cu 18 puncte cu calificativul bun, din motivul culorii, și probele uscate la 315 și 360W sunt nesatisfăcătoare și nu corespund cerințelor, Figura 4.15.

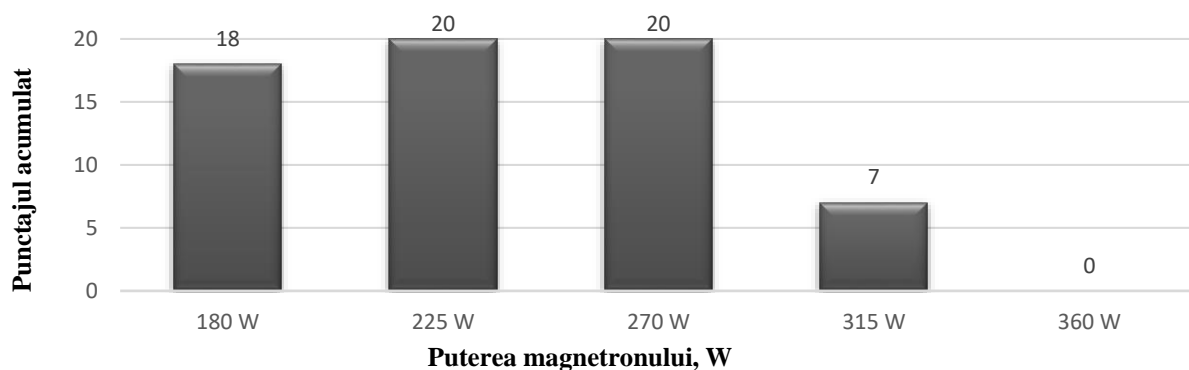


Figura 4.15 Uscarea piersicilor cu aplicarea microundelor la puterea magnetronului (180 – 360W), viteza aerului (2 m/s), temperatura aerului (22 - 23°C), grosimea rondelei (3 – 4 mm).

Determinarea parametrilor tehnologici optimi pentru reducerea procesului de oxidare a polifenolilor în procesul de uscare a piersicilor

În baza proiectului s-a cercetat și determinat conținutul total de polifenoli al mostrelor care au fost deshidratate prin convecție și microunde Inițial s-a determinat conținutul total de polifenoli pentru piersicile proaspete care a fost de 4,66 mg AG/g de produs, și pentru piersicii uscați prin convecție la temperatura de la 50 la 80 ± 0,5°C care reprezintă valori în jur de 14,0 – 14,6 mg AG/g. Rezultatele obținute pentru piersicile uscate prin convecție sunt reprezentate în Tabelul 4.13.

Este cunoscut faptul că între polifenoli și activitatea antioxidantă există o dependență direct proporțională de aceea s-a determinat și activitatea antioxidantă, pentru piersicile proaspete DPPH – ul constituie 79,96 ± 0,1%, pentru cele deshidratate de circa 90 – 93 %.

Tabelul 4.13

Conținutul de polifenoli și activitatea antioxidantă a piersicilor uscate prin convecție la diferite temperaturi ale aerului

Proba	Conținut polifenoli mg AG/g planta	Activitatea antioxidantă DPPH, %
50°C	14,61 ± 0,1	93,69 ± 0,1
60°C	14,41 ± 0,1	92,50 ± 0,1
70°C	14,22 ± 0,1	91,52 ± 0,1
80°C	14,00 ± 0,1	90,81 ± 0,1

Rezultatele obținute pentru piersicile uscate prin convecție sunt reprezentate în Figura 4.16.

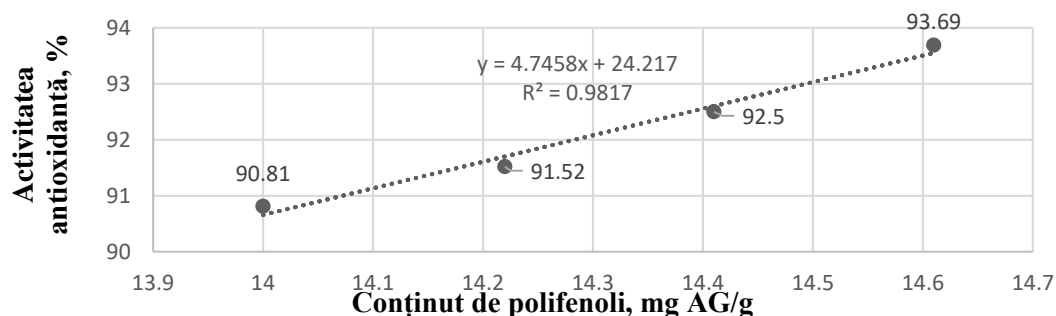


Figura 4.16 Dependența activității antioxidante de conținutul de polifenoli în piersicile uscate prin metoda convectivă.

Deoarece în cercetarea dată s-au aplicat diferite aporturi de energie, s-a analizat conținutul de polifenoli a mostrelor de piersici uscate și la aplicarea microundelor cu magnetronul de 900W, la diferite regimuri 180, 225 și 270W, Tabelul 4.14 [20, 21].

Tabelul 4.14

Conținut total de polifenoli și activitatea antioxidantă a piersicilor uscate cu microunde la diferite puteri ale magnetronului

Proba	Conținut total de polifenoli mg AG/g planta	Activitatea DPPH, %
270W	45,02 ± 0,1	76,62 ± 0,1
225W	42,37 ± 0,1	74,71 ± 0,1
180W	28,89 ± 0,1	55,87 ± 0,1

De asemenea sa construit graficul dependenței dintre polifenoli și activitatea antioxidantă, Figura 4.17.

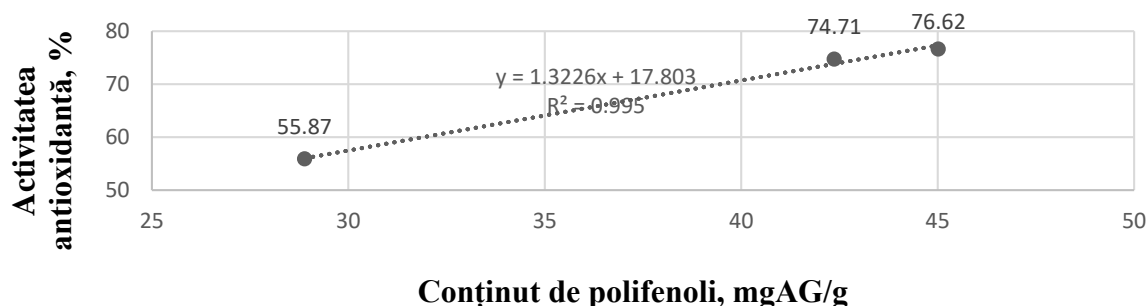


Figura 4.17. Dependența activității antioxidante de conținut total de polifenoli în piersicile uscate cu aplicarea microundelor.

În urma determinării și elaborării graficelor de dependență a activității antioxidante de conținutul de polifenoli, se observă o dependență liniară cu precizia înaltă a rezultatelor 0,95, 0,98 și 0,99. La rândul său conținutul de polifenoli este influențat de temperatură și regimurile termice ale microundelor, în așa mod că o dată cu creșterea temperaturii scade conținutul de polifenoli, o dependență invers proporțională, Tabelul 4.13, însă la aplicarea microundelor dependența este direct proporțională, Tabelul 4.14. Efectul negativ al temperaturii majorate asupra diminuării conținutului de polifenoli este descris în literatura de specialitate.

Ca rezultat al cercetării s-a determinat și prezentat influența a diferitor procedee de uscare cu diferite aporturi de energie asupra calității piersicilor; piersicii au fost supuși analizei organoleptice unde s-au identificat parametri optimi de uscare pentru a obține piersici uscați cu culoare, formă, suprafață, miros și gust atractiv [22].

Parametri optimi determinați sunt: pentru convecție sunt grosimea produsului de 4 mm, viteza aerului de 2 m/s, și temperatura de 60 și 70 °C; la aplicarea microundelor de asemenea grosimea produsului de 4 mm, viteza aerului de 2 m/s și puterea magnetronului de 225 și 270W; s-a determinat conținutul maxim de polifenoli: la uscarea prin convecție la temperatura de 50 °C – 14,61 mg AG/g plantă; și la aplicarea microundelor cu puterea de 270W – 45,02 mg AG/g plantă.

4.3 Modelarea matematică a procesului de uscare a semințelor de struguri și a produselor vegetale cu microunde

Luând în considerație că în struguri se conțin până la 7 % semințe, în urma procesării acestora, în Republica Moldova se obțin anual cca. 18-20 mii tone semințe de struguri. Prelucrarea industrială a semințelor de strugure reflectă o serie de operații tehnologice specifice inclusiv și uscarea [1]. La moment există multiple cercetări în domeniul optimizării procesului de uscare a semințelor de plante, inclusiv celor de struguri, prin diverse metode ale aportului de energie: convecție, în câmp cu microunde, cu aplicarea ultrasunetului, a razelor infraroșii, etc. [1]. Una din metodele de intensificare a procesului de uscare a semințelor de struguri poate fi considerată uscare în strat suspendat cu aplicarea surselor interne de căldură – microundelor [2]. Această metodă presupune sporirea calității produsului uscat și reducerea consumului de energie datorită aplicării selective a duratei de uscare pentru fiecare sămânță în parte, astfel, încât odată cu atingerea scăderii umidității până la valoarea finală, ea este eliminată din zona de tratare termică [3]. Pentru a asigura stabilitatea stratului suspendat, este necesar de elaborat un model matematic, în baza căruia ar putea fi simulat 3D comportamentul produsului supus câmpului de viteză, și câmpului de presiune sub diferite forme și dimensiuni geometrice ale tubului, care este și camera de uscare. Redându-i stratului suspendat stabilitate, este necesar de elaborat un model matematic, în baza căruia s-ar putea de simulat 3D procesul de uscare în strat suspendat asistat de convecție și apoi de curenți cu frecvență supraînaltă. Atingerea acestor obiective ar simula integral la nivel 3D procesul de uscare în strat suspendat, și ar permite realizarea lui în condiții de laborator.

Materiale și metode. Pentru descrierea procesului de uscare a semințelor de struguri în strat suspendat, au fost efectuate mai multe operații. Mai întâi a fost elaborat un model matematic, care descrie comportarea aerodinamică a semințelor de struguri aflate în strat suspendat, în interiorul unui tub cu secțiune variabilă, el fiind și camera de uscare. În baza modelului matematic, a fost analizat comportamentul semințelor de struguri, aplicând simularea 3D a lor, fiind supuse câmpurilor de viteze și câmpului de presiune. A fost elaborat un model matematic, în baza căruia s-a obținut o ecuație criterială, care descrie procesul de uscare a semințelor de struguri în strat suspendat [1]. Din analiza mișcării semințelor de struguri, s-a observat că asupra lor acționează o mulțime de parametri fizici (4.18).

$$F = f(t, a, m, \rho, D, \Delta p), \quad (4.18)$$

unde: F – forța, N;

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

t – timpul, s;
 a – accelerația, m/s²;
 m – masa unei semințe, kg;
 ρ – densitatea unei semințe, kg/m³;
 d – diametrul echivalent al unei semințe, m;
 D – diametrul tubului, m;
 ΔP – presiunea, N/m².

Rezultate și discuții. Mai jos putem reprezenta, dependența forței de parametrii enumerați mai sus în (4.18), care poate fi prezentată sub formă de funcție de putere (4.19):

$$F = c \cdot t^x \cdot a^y \cdot m^z \cdot \rho^k \cdot d^\gamma \cdot D^\beta \cdot \Delta p^\alpha, \quad (4.19)$$

unde: c, x, z, k, γ, β, α – sunt coeficienți adimensionali;
 Determinăm numărul criteriului în ecuația criterială, aplicând teorema “π”:

$$\pi = 8 - 3 = 5 \quad (4.20)$$

Introducând dimensiunile ecuației (4.19) putem scrie în felul următor:

$$kg \, m \, s^{-2} = s^x \cdot (ms^{-2})^y \cdot kg^z \cdot (kgm^{-3})^k \cdot m^\gamma \cdot m^\beta \cdot (kgm^{-1}s^{-2})^\alpha \quad (4.21)$$

Dacă exprimăm variabilele prin y, z, k, γ ecuația (4.21) va căpăta forma:

$$F = c \cdot t^{2y-2z-2k} \cdot a^y \cdot m^z \cdot \rho^k \cdot d^\gamma \cdot D^{2+2k-\gamma-z-y} \cdot \Delta p^{1-z-k} \quad (4.22)$$

Mai jos, comasăm parametrii pe criterii, și obținem:

$$F = c(D^2 \Delta p^1) \cdot (t^2 D^{-1} a)^y \cdot (t^{-2} m D^{-1} \Delta p^{-1})^z \cdot (t^{-2} \rho D^2 \Delta p^{-1})^k \cdot (D^{-1} d)^\gamma \quad (4.23)$$

Adică putem scrie următoarea egalitate:

$$\frac{F}{D^2 \Delta p^1} = c \left[\frac{t^2 a}{D} \right]^y \cdot \left[\frac{m}{t^2 D \Delta p} \right]^z \cdot \left[\frac{\rho D^2}{t^2 \Delta p} \right]^k \left[\frac{d}{D} \right]^\gamma \quad (4.24)$$

În continuare sunt criteriile, care sunt calculate în ecuația (4.24):

$C_a = \frac{t^2 a}{D}$ criteriul simplex pentru accelerație;

$C_{\Delta p} = \frac{m}{t^2 D \Delta p}$ criteriul simplex pentru forță;

$C_d = \frac{d}{D}$ criteriul simplex ca parametru geometric;

$Eu = \frac{\rho D^2}{t^2 \Delta p}$ criteriul Euler.

Pentru criteriul lui Newton, $Ne = \frac{F}{D^2 \Delta p^1}$, [1] care exprimă raportul dintre acțiunea forțelor externe și energia cinetică a corpului, adică a seminței de strugure, poate fi scris ecuația criterială (4.25). Ecuația criterială pentru procesul de uscare a semințiilor în strat suspendat va fi:

$$Ne = c Eu^k C_a^y \cdot C_{\Delta p}^z \cdot C_d^\gamma \quad (4.25)$$

unde: Ne – criteriul lui Newton;
 F – forța, N;

D – diametrul tubului, m;
 Δp – presiunea, N/m².

Ecuția 4.25 caracterizează procesul de uscare a semințelor de struguri în strat suspendat. În egalitatea dată, sunt trei criterii simplex și criteriul Euler. Aceste criterii descriu parametrii care au loc în interiorul tubului de uscare, în stratul suspendat, pe parcursul întregului proces.

4.4 Modelarea matematică a procesului de uscare cu microunde a produselor vegetale

Deshidratarea este una din cele mai energointensive operații utilizate în industria alimentară, în acest context se atrage atenția la reducerea consumului de energie ce poate fi efectuat prin proiectarea noilor echipamente de uscare. În cazul tratării termice sub influența microundelor trebuie de ținut cont de forma și gabaritele camerei de uscare; poziția amplasării magnetronului și tăvii cu produs; de forma și geometria ghidajelor de microunde, etc. [19, 20, 21, 23 – 26].

Procesul de încălzire și deshidratare în instalații cu microunde este descrisă de sistemul de ecuații Maxwell și Lykov [23, 24]. În cele mai multe cazuri se ia dependența vectorului inducției electrice D de la tensionarea electrică E și inducției magnetice B de la vectorul H, pentru un mediu izotrop ecuația matematică poate fi scris ca:

$$D = \varepsilon E ; B = \mu H ; j = \sigma E \quad (4.26)$$

unde: ε, μ este permeabilitatea absolută dielectrică și magnetică a mediului;
 σ – conductivitatea a mediului;
 j – densitatea curentului conductivității.

Pentru o mai bună înțelegere a imaginii de ansamblu a procesului de uscare cu microunde, este necesar să se rezolve problema principală a transferului de masă și căldură în timpul uscării, ținând cont de dinamica câmpului electric. Rezolvarea acestei probleme este posibilă prin determinarea distribuției câmpurilor electrice și magnetice. În acest caz, sistemul de ecuații de transfer masă-căldură și electrodinamică poate fi rezolvat folosind sistemul Lykov și Maxwell și poate fi scris ca:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + v \nabla T = a \nabla^2 + \frac{\varepsilon^2}{c} \frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{Qv}{c\rho} \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + v \nabla u = a_m \nabla^2 u + a_m \delta_T \nabla^2 T + \varepsilon \frac{\partial u}{\partial \tau} \quad (4.28)$$

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} + v \nabla p = a_p \nabla^2 p + \frac{\varepsilon}{c_b} \frac{\partial u}{\partial \tau} \quad (4.29)$$

$$\text{rot} H = j + \frac{\partial D}{\partial \tau} \quad (4.30)$$

$$\text{rot} E = - \frac{\partial B}{\partial \tau} \quad (4.31)$$

$$\text{div} D = 0 \quad (4.32)$$

$$\text{div} B = 0, \quad (4.33)$$

unde: T este temperatura mediului, °K;
 u – conținut de umiditate, g/cm³;
 v – viteza de transportare, m/s;
 a – conductivitate termică, m²/s;
 a_m – conductivitatea în masă, m²/s;
 a_p – coeficient de difuzie;

c_b – capacitate capilară-poroasă a corpului în raport cu aerul umed;
 c – căldura specifică, J/Kg°K;
 ρ – densitatea produsului, Kg/m³;
 p – presiunea vaporilor de apă, Pa.

Din sistemul Lykov, conform ecuațiilor al transferului de masă și căldură, Ecuațiile 4.27 și 4.28, se determină cantitatea de căldură obținută din conversia energiei electrice în energie termică:

$$Q_v = 2\pi f \varepsilon' t g \delta E^2, \quad (4.34)$$

unde: f este frecvența Hz;

ε' - constanta dielectrică, descrie capacitatea materialului de a stoca energie electrică;

ε'' - pierderile dielectrice, indică capacitatea materialului de a disipa energia electrică în căldură.

Câmpurile electromagnetice din zone separate sunt conjugate la interfața dintre medii, folosind condițiile de frontieră obținem:

$$\begin{aligned} [H_2 - H_1, n] &= 0 ; [n, E_2 - E_1] = 0 \\ n(D_2 - D_1) &= 0 ; n(B_2 - B_1) = 0, \end{aligned} \quad (4.35)$$

unde: n este vectorul unitate, dirijat dintr-un mediu în altul.

Condiția de limită pentru schimbul de căldură poate fi scris în modul următor:

$$\begin{aligned} \lambda \nabla T|_n + q(\tau) + 2j_n(\tau) &= Q \\ \lambda_m \nabla u_n + \delta_T \nabla T_n + \delta \nabla p_n + j_n(\tau) &= 0 \\ p_n &= 0, \end{aligned} \quad (4.36)$$

în care q, j_n sunt densitatea fluxului de căldură și masă.

În continuarea modelului matematic precedent se propune de al orienta spre condițiile inițiale și de frontieră concrete ale procesului de uscare. Dacă în perioada de încălzire a produsului neglijăm evaporarea umidității atunci putem scrie ecuația conductivității termice sub forma:

$$v \cdot \frac{\partial T}{\partial y} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{Q_v}{c\rho}, \quad (4.37)$$

unde: v este viteza de transfer în faza gazoasă, m/s;

Q_v – căldura termică internă, W/m³.

Pentru a asigura un randament înalt, produsul trebuie să fie bine aliniat cu generatorul de microunde, această condiție este scrisă ca:

$$T(x, y, z)|_{y=0} = T_o \quad (4.38)$$

$$\frac{\partial T^{(x,y,z)}}{\partial x} \Big|_{x=\pm R} = \mp \frac{\varphi}{\lambda_{sa}} (T_s - T_a) \Big|_{x=R} \quad (4.39)$$

$$\frac{\partial T^{(x,y,z)}}{\partial z} = \pm \frac{\varphi}{\lambda_{sa}} (T_s - T_a) \Big|_{z=0;l}, \quad (4.40)$$

unde: T_0 – temperatura inițială °K;
 T_s – temperatura la suprafața produsului °K;
 T_a – temperatura agentului de lucru °K.

Rezolvarea ecuațiilor de frontieră (4.38 – 4.40) prin metoda despărțirii variabilelor se scrie în forma următoare:

$$T = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} C_{mp}(y) \left[\cos(k_{zp} \cdot z) - \frac{\alpha}{\lambda k_{zp}} \sin(k_{zp} z) \right] \cdot \cos(k_{xm} x), \quad (4.41)$$

unde coeficienții se determină astfel:

$$C_{mp}(y) = A_{omp} l^{-\frac{\alpha}{v} k_{zp}^2 m p y} + \frac{1}{v} l^{-\frac{\alpha k^2}{v} m p y} \int_0^y B_{mp}(y) l^{\frac{\alpha k^2}{v} y} \cdot dy \quad (4.42)$$

$$A_{omp} = \frac{1}{w} \int_l^0 \int_{-R}^R T_0 \left[\cos(k_{zp} \cdot z) - \frac{\alpha}{\lambda k_{zp}} \sin(k_{zp} z) \right] \cdot \cos(k_{xm} x) dx dz \quad (4.43)$$

$$B_{mp} = \frac{2\alpha Q_v \sin(k_{xm} R)}{w \cdot b k_{xm} R [\varphi \beta^2 + k_{zp}^2]} \left\{ \left(\frac{\alpha}{\lambda} + 2\alpha^* \right) [1 - l^{-2\alpha^* l} \cdot \cos(k_{zm} l)] - \right. \\ \left. l e^{-2\alpha^* l} \frac{\sin}{k_{zp} l} (k_{zp} l) \left[2\alpha^* \frac{\alpha}{\lambda} - k_{zp}^2 \right] \right\} \quad (4.44)$$

$$w = \frac{Rl}{2} \left[1 + \frac{\sin(k_{xm} R)}{k_{xm} R} \right] \left[1 + \left(\frac{\alpha}{\lambda \cdot k_{zp}} \right)^2 + \frac{2\alpha}{\lambda k_{zp}^2} \right] \quad (4.45)$$

unde: k_{xm} și k_{zp} sunt rădăcinile ecuațiilor transcendentele.

$$(k_{xm} R) \operatorname{tg}(k_{xm} R) = \frac{\alpha R}{a} \quad (4.46)$$

$$\operatorname{tg}(k_{zp} l) = \frac{\frac{2\alpha}{\lambda k_{zp}}}{1 - \left(\frac{\alpha}{\lambda k_{zp}} \right)^2} \quad (4.47)$$

Cu condiția că $d \ll l$, Ecuațiile 4.46 și 4.47 oferă următoarele relații:

$$k_{xm} R = \sqrt{\frac{\alpha R}{a}}; \quad \pi; 2\pi; 3\pi \dots \\ k_{zp} l = (p - 1)\pi; \quad (p = 1, 2, \dots)$$

dacă: $2\alpha^* l \ll 1$ atunci

$$T = T_0 l^{\frac{-2\alpha y}{v \cdot c \rho R}} + \frac{Q_{vo}}{\alpha b} \cdot (1 - l^{\frac{-2\alpha y}{v \cdot c \rho R}}) \quad (4.48)$$

În continuare se va analiza etapa de uscare continuă, în acest caz:

$$\nabla^2 T = 0 \\ a \frac{\partial^2 P}{\partial X^2} = \frac{\partial^2 P}{\partial Y^2} = 0$$

Transferul de căldură pe axa y va avea loc datorită proprietăților fizico-mecanice ale produsului:

$$v \frac{\partial p}{\partial y} \gg a_p \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}$$

$$v \frac{\partial u}{\partial y} = a_m \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (4.49)$$

Pentru condițiile de frontieră date:

$$u(x, y, z)|_{y=0} = U_0 \quad (4.50)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x}(x, y, z) \Big|_{x=\pm R} = \frac{\beta}{\lambda_m} U(x, y, z) \Big|_{x=\pm R} \quad (4.51)$$

$$\frac{\partial U}{\partial z}(x, y, z) \Big|_{z=0, l} = \mp \frac{\beta}{\alpha_m} U(x, y, z) \Big|_{z=0, l} \quad (4.52)$$

Rezolvarea sistemului de Ecuatii 4.49 - 4.52 va avea forma:

$$U = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} A_j(y) \left(\cos(k_{zj}z) - \frac{\beta}{\alpha_m k_{zj}} \cdot \sin k_{zj}z \cdot \cos k_{xi}x \right) \quad (4.53)$$

în care:

$$A_j = l \frac{\alpha_m k_j^2}{v} \int_{-e}^0 \int_{-R}^R U_0 \left(\cos k_{zj}z - \frac{\beta}{\alpha_m k_{zj}} \cdot \sin k_{zj}z \cdot \cos(k_{xi}x) \right) dx dz \quad (4.54)$$

$$w_u = \frac{R}{2} l \left[1 + \frac{\sin(k_{xi}ZR)}{v k_{xi}R} \right] \cdot \left[1 + \frac{\beta}{\alpha_m k_{zj}} + 2 \frac{\beta}{\alpha_m l \cdot k_{zj}^2} \right] \quad (4.55)$$

în care: $k^2 = K_{xi}^2 + K_{zj}^2$ unde K_{xi} și K_{zj} sunt rădăcinile ecuațiilor

$$K_{xi}R \operatorname{tg}(K_{xi}R) = \frac{\beta R}{\alpha_m} \quad (4.56)$$

$$\operatorname{tg}(K_{zj}l) = \frac{\frac{2\beta}{\alpha_m k_{zj}}}{1 - \left(\frac{\beta}{\alpha_m k_{zj}} \right)^2} \quad (4.57)$$

În condițiile în care: $d \ll l$ și $\frac{\beta d}{\lambda_m} \leq 0,01$ atunci distribuția conținutului de umiditate se va determina conform Ecuații 4.58 [27–29]:

$$U = U_0 l^{-\frac{2\beta}{v \cdot c \rho R}} \quad (4.58)$$

Concluzii. Optimizarea procesului de uscare a semințelor de struguri a permis generalizarea următoarelor concluzii:

1. Analiza proprietăților aerodinamice a semințelor de struguri a demonstrat că parametrul principal pentru formarea stratului suspendat, este viteza de plutire a seminței, care depinde de diametrul echivalent al ei și de diametrul tubului.

2. Identificarea metodei optime de uscare a semințelor de struguri a fost stabilită prin cercetarea a două procedee: uscarea prin convecție și uscarea cu aplicarea microundelor.

3. Au fost identificați un șir de parametri caracteristici procesului de uscare, unde s-a stabilit: durata procesului la uscarea cu aplicarea curenților de frecvență supraînaltă este cu 45 min mai redusă decât la uscarea cu convecție; viteza procesului de uscare cu aplicarea SHF, are valoarea de 2,5 %/min și este mai mare, decât la uscarea cu convecție – 2 %/min.

4. Se recomandă uscarea semințelor de struguri cu aplicarea SHF, ce permite reducerea duratei de uscare la 140 min, și viteză sporită a procesului - 2,5 %/min.

5. Sporirea extracției fracției masice de lipide necesită uscarea cu aplicarea microundelor, regim de uscare: regim de lucru magnetron 750 W, durata de uscare 40 min;

S-a determinat și prezentat influența a diferitor procedee de uscare cu diferite aporturi de energie și diferiți parametri asupra calității piersicilor. Au fost supuși analizei organoleptice piersicile uscate prin convecție la 60 °C la diferite grosimi ale feliilor 2 – 10 mm, calificativul foarte bun 19,20 puncte din 20 a obținut proba uscată cu grosimea inițială de 4 mm; uscarea prin convecție la diferite viteze ale aerului 0,5 – 2,5 m/s, punctajul maxim a obținut proba uscată la viteza 2m/s cu 19,56 de puncte; uscarea prin convecție la diferite temperaturi ale aerului 50 - 60°C, cel mai bun calificativ a obținut proba uscată la 70 și 60 °C cu 19,78 și 19,67 de puncte; s-au uscat piersicile prin metoda aplicării microundelor la diferite regimuri 180 – 360 W, valorile cele mai înalte au obținut probele tratate la 225 și 270 W cu punctajul de 20, punctaj maxim. S-a determinat conținutul de polifenoli și activitatea antioxidantă ca fiind într-o strânsă legătură, la uscarea prin convecție și cu aplicarea microundelor. La uscarea convectivă conținutul de polifenoli este într-o dependență invers proporțională cu temperatura, conținutul maxim respectiv și valoarea maximă a activității antioxidante a obținut proba uscată la temperatura de 50 °C, 14,61 mgAG/g și 76 % DPPH; la uscarea în câmp electromagnetic regimul optim de uscare sa dovedit 270 W cu un conținut de 45 mgAG/g și 76 % activitatea antioxidantă.

Pentru a asigura procesul de uscare a semințelor de struguri în strat suspendat a fost analizată profund caracteristica comportării semințelor în camera de uscare, care este sub formă de tub. A fost elaborat un model matematic, ce descrie procesul de uscare a semințelor de struguri în strat suspendat, prin ecuația criterială, descrisă de criteriul lui Newton (Ne), care a fost elaborată în baza parametrilor dependenți de forța care acționează asupra seminței aflată în tub.

În urma modelării matematice al transferului de temperatură și umiditate se poate de concluzionat că sporirea eficienței procesului de uscare poate fi realizată prin determinarea răspândirii uniforme a câmpului de temperaturi; orientarea tăvii cu produs perpendicular direcției de propagare ale microundelor; alegerea unei distanțe optime dintre magnetron și tava cu produs în scopul reducerii maxime al efectului de reflexie ale microundelor și alegerea potrivită a formei produsului - o suprafață mai mare va fi mai intensiv tratată.

Bibliografie

1. Balan, M.; Bernic, M.; Țislinscaia, N. Drying installation for granular products in the suspension layer. *Journal of Engineering Sciences* 2020, 1, pp. 64-68 doi:10.5281/ZENODO.3713368. ISSN 2587-3474.
2. Bernic, M; Țislinscaia, N; Balan,; Popescu, V; Vișanu, V; Melenciuc, M. Instalație de uscare a produselor granulate în strat de suspensie. Brevet de invenție MD 1249 Z, F26B 3/10. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit s 2017 0097. Data depozit 2017.09.20. Publicat 30.11.2018. In: BOPI. 2018, nr. 4, pp. 62-64.
3. Bernic, M; Țislinscaia, N; Balan, M; Vișanu, V; Melenciuc, M. Instalație de uscare a produselor granulate în strat de suspensie. Brevet de invenție MD 1278 Z, F26B 3/347. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit s 2018 0028. Data depozit 2018.03.28. Publicat 31.03.2019. In: BOPI. 2019, nr. 9, pp. 168.
4. Luquerodriguez, J.; Luquedecastro, M.; Perezjuan, P. Extraction of Fatty Acids from Grape Seed by Superheated Hexane. *Talanta* 2005, 68, 126–130, doi:10.1016/j.talanta.2005.04.054.
5. Nedeff, Valentin et al. Researches Concerning the Aerodynamic Sorting of Solid Particles According to the Surface States. *Revista de Chimie*, 2008, 59, 360–365, doi:10.37358/RC.08.3.1763.
6. Yeng, L. Pneumatic Transport of Granular Materials through a 90° Bend. *Chemical Engineering Science* 2004, 59, 4637–4651, doi:10.1016/j.ces.2004.07.007.

7. Lim, E.W.C.; Yao, J.; Zhao, Y. Pneumatic Transport of Granular Materials with Electrostatic Effects. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 2012, 58, 1040–1059, doi:10.1002/aic.12638.
8. Logachev, I.N.; Logachev, K.I. Aerodinamicheskiye osnovy aspiratsii [online]. [citat 12.05.2021]. ISBN: 5-93808-051-9. Disponibil: <http://eqworld.ipmnet.ru/ru/library/books/LogachevLogachev2005ru.pdf>
9. Abd Elnaby, K.; Medhat, E.; Bastawissi, H. A. E.; Elbanna, A. M. An experimental and theoretical study on particles-in-air behavior characterization at different particles loading and turbulence modulation. *Alexandria Engineering Journal* 2019, 58, 451-465, doi: 10.1016/j.aej.2019.04.002.
10. Kaliniewicz, Z.; Zbigniew, Z.; Kusinska, E. Physical Properties of Seeds of Eleven Spruce Species. *Forest Journal* 2018, 9, 617-630, doi: 10.3390/f9100617.
11. Dong, K.; Wang, C.; Yu, A. A Novel Method Based on Orientation Discretization for Discrete Element Modeling of Non-Spherical Particles. *Chemical Engineering Science* 2015, 126, 500–516, doi:10.1016/j.ces.2014.12.059.
12. Parviz, E.; Shevchenko, O.; Drebenstedt, C. Particle Transport Velocity in Vertical Transmission with an Airlift Pump. *Fluids Journal* 2022, 3, 1-13, doi: 10.3390/fluids 7030095.
13. Bernic, M; Țislinscaia, N; Balan, M; Vișanu, V; Melenciuc, M; Sandu, A.-V.; Patraș, A. Procedeu de uscarea a semințelor de struguri. Brevet de invenție MD 1578 Y, A23B 9/00. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit s 2021 0006. Data depozit 2020.02.15. Publicat 31.12.2021. In: BOPI. 2022, nr. 1, pp. 226.
14. Zargaraan, A. Challenges of Edible Oils From Farm to Industry: Views of Stakeholders. *Food and Nutrition Bulletin* 2019, 40, 99-110, doi: 10.1177/037957211 8813758.
15. Hotărîre de Guvern cu privire la aprobarea Reglementării tehnice „Uleiuri vegetale comestibile”: nr. 434 din 02 noiembrie 2018. In: Monitorul oficial al Republicii Moldova 2018, nr. 410-415, art. 1109, (Anexa 3).
16. Bernic, M; Țislinscaia, N; Balan, M; Vișanu, V; Melenciuc, M. Procedeu de uscarea a semințelor de struguri. Brevet de invenție MD 1579 Y, A23B 9/00. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit s 2021 0008. Data depozit 2020.02.17. Publicat 31.12.2021.
17. Vișanu, V. Peaches convective drying. *Journal of Engineering Sciences*, 2018, 25 (3), 100-110. ISSN 2587-3474. DOI: 10.5281/zenodo.2557337
18. Vișanu, V; Țislinscaia, N; Dodon, A; Balan, M; Melenciuc, M. Determinarea parametrilor tehnici optimi la uscarea prin convecție și cu aplicarea microundelor în procesul deshidratării piersicilor. *Akademios*, 2022, 2(65), 37-44.
19. Țislinscaia, N; Popescu, V; Vișanu, V; Tofan, G; Balan, M; Melenciuc, M. Metodă de deshidratare a fructelor cu consum redus de energie. *Intellectus* 2022, 1, 113-117. ISSN 1810-7079. DOI: 10.56329/1810-7087.22.1.12
20. Popa, S; Vișanu, V; Balan, M; Melenciuc, M; Malai, C. Sistem pentru deshidratarea fructelor cu eficiență energetică înaltă. *Știința Agricolă* 2022, 1, 97-102. ISSN 1857-0003. DOI: 10.55505/sa.2022.1.14
21. Popescu, V; Țirșu, M; Țislinscaia, N; Vișanu, Vitali; Balan, M; Melenciuc, M. Sporirea eficienței procesului de uscarea a fructelor tratate cu SHF. *Problemele Energeticii Regionale*, 2022, 3(55), 130-139. ISSN 1857-0070. DOI: 10.52254/1857-0070.2022.3-55.10
22. Deseatnicova, O.; Boaghe, E.; Suhodol, N.; Vișanu, V.; Țislinscaia, N. Impact of drying process on peach quality. In: Modern Technologies in the Food Industry, 20-22 octombrie 2022, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova, 2022, 23.
23. Bernic, M; Raducan, M; Ciobanu, E. Drying Kinetics of Sunflower Seeds using Pulsed UHF Energy Intake, *TEM Journal*, 2013, 2(4), 305-308.
24. Bernic, M. Uscarea produselor oleaginoase în câmp U.H.F. prin impuls Chișinău.: „Tehnica-Info” SRL, 2011, 271 p. ISBN 978-997563-331-4
25. Vișanu, V. Peaches convective drying. *Journal of Engineering Sciences* 2018, 25 (3), 100-110. ISSN 2587-3474. DOI: 10.5281/zenodo.2557337

26. Țislinscaia, N; Vișanu, V; Balan, M; Melenciuc, M. Practical developments regarding drying peaches through hybrid method. In: Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes, 7-8 octombrie 2021, Chișinău. Chișinău: Tipografie „MS Logo” SRL, 2021, 26. ISBN 978-9975-3464-2-9.
27. Ivanov, L.; Visanu, V. Fenomene ale transferului de masă și căldură, ciclul de prelegeri. Chișinău. Editura „Tehnica-UTM” 2015, 93
28. Ivanov, L; Vișanu, V. Electrodynamics, mass and heat transfer limit problem for microwave sistem. In: Modern Technologies in the Food Industry, Ed. 4, 18-20 octombrie 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: 2018, pp. 23-24. ISBN 978-9975-87-428-1.
29. Ivanov, L.; Visanu, V.; Tislinscaia, N.; Balan, M.; Melenciuc, M. The mathematical model of mass and heat transfer for microwave installations. In: Proceedings of the International Conference Modern Technologies in the Food Industry–2022 MTFI – 2022. Ch.: UTM, 2022, 33. ISBN. ISBN 978-9975-45-851-1 (PDF). https://mtfi.utm.md/files/Materialele_Conferintei_MTFI-2022.pdf.

CAPITOLUL V. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR FĂINOASE FUNCȚIONALE CU ADAOSURI VEGETALE

Nadejda TURCULEȚ, Valentina BANTEA-ZAGAREANU, Elena CRISTEA, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Rodica STURZA, Angela GUREV, Veronica DRAGANCEA, Olga DESEATNICOVA, Olga BOEȘTEAN, Adelina DODON

5.1. Aplicarea pulberii de cătină în fabricarea pâinii din făină de grâu

De milenii, pâinea și alte produse de panificație au fost și sunt încă de bază în multe țări. Deși fabricarea pâinii poate părea simplă la prima vedere, producția acesteia devine din ce în ce mai complexă din cauza cerințelor consumatorilor în ceea ce privește funcționalitatea, proprietățile nutriționale și caracteristicile senzoriale. Aceste produse reprezintă o parte importantă a alimentelor produse în multe țări, de exemplu, indicele mediu al volumului de produse de panificație și produse făinoase consumate în Republica Moldova între 2012 și 2017 a fost de 102,6 [1].

În prezent, producătorii de alimente acordă o mare atenție siguranței alimentare. În cazul produselor de panificație, acest aspect este legat de calitatea făinii de grâu, mai exact de contaminarea boabelor de grâu cu microorganisme. În ultimii ani, făina și produsele de panificație au fost din ce în ce mai afectate de boala întinderii [2]. Aceasta boala este generată de o populație microbială relativ eterogenă de bacterii genului *Bacillus*, de exemplu, *Bacillus subtilis* și *Bacillus mesentericus*, reprezentând o problemă serioasă pentru producători [3,4]. O potențială soluție la rezolvarea acestei probleme rezidă din corelație directă dintre conținutul de compuși bioactivi al anumitor ingrediente alimentare naturale care au și proprietăți antibacteriene [5].

Fructele de cătină (*Hippophae rhamnoides* L.) sunt cunoscute pentru conținutul lor important de antioxidanți (acid ascorbic, polifenoli, carotenoizi), aciditatea ridicată, culoarea galben strălucitoare, gustul și mirosul plăcut și pot fi adăugate în rețeta diferitelor alimente [6], inclusiv și în pâine. Este de așteptat ca, în afară de aportul de compuși bioactivi, pot fi îmbunătățite proprietățile senzoriale, potențialul antioxidant, stabilitatea microbiologică și durata de valabilitate a produselor de panificație. Proprietățile antimicrobiene ale fructelor de cătină împotriva *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella enterica*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter baumannii*, *Proteus mirabilis*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* au fost declarate de studii anterioare [7,8].

Scopul acestei cercetări a fost de a studia efectele diferitelor concentrații de pulbere de cătină asupra proprietăților senzoriale, fizico-chimice și antioxidante, precum și asupra termenului de valabilitate a pâinii de grâu, în vederea diversificării gamei de produse de panificație.

Materiale și metode. Pulberea de cătină (PC) folosită pentru cercetare a fost preparată din fructe de soi „Clara” recoltate dintr-o plantație din satul Pohrebea din raionul Dubăsari, situată în centrul Republicii Moldova.

Substanțele uscate, solubile și aciditatea titrabilă a fructelor proaspete au fost determinate folosind metodele descrise în ISI Handbook of Food Analysis [9], ISO 2173: 2003 [10] și, respectiv, ISO 750: 1998 [11]. La producerea pulberii, fructele de cătină au fost uscate prin metoda convectivă la temperatura de 65 ± 1 °C, măcinate și cernute. Granulozitatea pulberii a fost de 40 ± 10 μm.

Pentru cercetare a fost utilizată făină de grâu de calitate superioară. Au fost analizați indicatorii de calitate ai făinii, respectiv umiditatea, conținutul de cenușă, conținutul de gluten umed și aciditatea prin metode standardizate [12].

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate pentru extractele hidroetanolicе (50%) din PC la temperatura camerei în raportul 1:10 (*m/v*), cu agitarea mecanică a amestecului la 60 rpm timp de 30 min.

Activitate antioxidantă a pulberii de cătină prin reacție cu radicalul ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-acid sulfonic)). Capacitatea de inhibare a radicalului ABTS a PC a fost măsurată după metoda descrisă de Re et al. [13].

Conținutul total de polifenoli și flavonoide în pulberea de cătină. Conținutul de polifenoli totali a fost determinat urmând metoda descrisă de Singleton și Rossi [14]. Conținutul total de flavonoide în PC a fost determinat folosind precipitația cu formaldehidă, urmată de reacția Folin-Ciocalteu, conform metodei descrise de Spranger et al. [15].

Conținutul total de polifenoli prin absorbție la 280 nm. Pentru a determina conținutul total de polifenoli în PC a fost aplicată metoda descrisă de Ribereau-Gayon et al. [16], care înregistrează absorbbanțele extractelor din PC în UV-vis la 280 nm.

Conținutul total de acizi cinamici. Conținutul total de acizi cinamici în PC a fost evaluat folosind metoda descrisă de Demir et al. [17].

Conținutul total de flavonoli. Conținutul total de flavonoli în PC a fost determinat folosind metoda descrisă de Demir et al. [17].

Conținutul total de carotenoizi. Conținut total de carotenoide în PC a fost determinat urmând metoda descrisă de Pop et al. [18].

Analiza concentrației de acid L-ascorbic prin metoda HPLC. A fost utilizat un sistem HPLC Shimadzu 2010 echipat cu detector PDA și coloana Grace Alltima C18 (100 × 3 mm, 3μm) pentru a determina conținutul de acid L-ascorbic în pulberea de cătină [19].

Prepararea probelor de pâine. Eșantioanele de pâine au fost preparate cu adaos de 1%, 3% și 5% pulbere de cătină pentru a determina influența acesteia asupra indicatorilor organoleptici, fizico-chimici și microbiologici ai pâinii. Cantitatea de PC a înlocuit o cantitate egală de făină de grâu. Proba-martor a fost preparată fără adaos de pulbere de cătină. Făină de grâu de calitate superioară, drojdie comprimată *Saccharomyces cerevisiae*, sare iodată și apa au fost folosite la fabricarea pâinii. Aluatul pentru probele de pâine a fost preparat prin metoda directă, în conformitate cu cerințele din GOST 27669-88 [20]. Procesul de preparare a aluatului a fost monofazic, timpul de fermentare de 3 h la temperatura de 31 ± 1 °C. Probele obținute au fost analizate peste 12 ore după coacere pentru a determina influența pulberii de cătină asupra calității produselor de panificație. Conținutul de umiditate, aciditatea, porozitatea și volumul specific al pâinii au fost testate după metoda standard SR 91: 2007 [21].

Capacitatea de inhibare a radicalilor liberi DPPH a probelor de pâine. Activitatea antioxidantă DPPH a probelor de pâine a fost determinată *in vitro* prin simularea digestiei gastrice [22, 23].

Analiza senzorială. Evaluarea senzorială a produselor obținute a fost realizată folosind o metodă la scară de 30 de puncte descrisă de Lawless și Heymann [24]. Pâinea care acumulează între 24,1 și 30 de puncte este considerată de calitate foarte bună; între 18,1 și 24,0 puncte este de calitate bună; între 12,1 și 18,0 puncte este de calitate satisfăcătoare; între 6,1 și 12,0 este de calitate slabă; între 0,1 și 6,0 este de calitate foarte slabă.

Studiul dezvoltării bolii întinderii în probele de pâine. Dezvoltarea bolii întinderii în probele de pâine a fost analizată conform metodei lui Thompson et al. [25].

Prelucrarea statistică a datelor experimentale. Valorile medii și abaterile standard au fost calculate din trei experimente paralele. Toate teste au fost efectuate la temperatura camerei 20 ± 1 °C. Au fost utilizate un test unic ANOVA și testul post-hoc Turkey. Pragul semnificației statistice ales $p < 0,05$. Toate calculele au fost efectuate folosind IBM SPSS Statistics 23 și Microsoft Excel 2010. Analiza informațională a fost făcută folosind MathWorks (Inc., Natick, MA, SUA), ceea ce permite evaluarea influențelor mutuale ale parametrilor măsurați [26].

Rezultate și discuții. Au fost analizate fructe proaspete de cătină. S-a constatat că masa a 100 de fructe proaspete de cătină a fost de 72 ± 10 g, conținutul de substanță uscată - $18,1 \pm 0,11$ %, conținutul de substanță solubilă în pulpa fructelor - $8,94 \pm 0,15$ Brix și aciditate totală titrabilă - $1,7 \pm 0,1$ g /100 g raportată la acid citric.

Caracteristicile făinii de grâu și a pulberii de cătină. Indicatorii de calitate fizico-chimici ai făinii de grâu sunt reprezentați în Tabelul 5.1. Rezultatele denotă că făina de grâu corespunde calității superioare.

Tabelul 5.1

Indicatorii fizico-chimici ai făinii de grâu utilizată la fabricarea pâinii.

Indicator	Valoare
Conținut de umiditate, %	$13,3 \pm 0,1$
Conținut de cenușă, %	$0,52 \pm 0,01$
Conținut de gluten umed, %	$25,56 \pm 0,2$
Aciditate, grade	$2,1 \pm 0,1$

În acest studiu, s-a folosit făina de grâu care nu conține stratul aleuronic, fiind îndepărtat în procesul de măcinare. Este cunoscut că făina de grâu de calitate superioară are un conținut fenolic foarte scăzut, deoarece polifenolii sunt prezenți în special în tăratele îndepărtate. Acizii fenolici și flavonoidele sunt cele mai frecvente substanțe biologice active conținute în bobul integral de grâu. Se găsesc în principal în coaja de cereale, sub formă de compuși liberi sau conjugați solubili, care sunt esterificați cu zaharuri și alte substanțe cu masă moleculară mică. Polifenolii în forma insolubilă sunt legați prin legături esterice cu componente structurale ale peretelui celular, cum ar fi celuloza, lignina și proteinele [27]. Conținutul total de polifenoli în PC a fost de 1467 mg echivalent acid galic (GAE)/100 g, determinat prin metoda Folin-Ciocalteu și 1311 mg GAE/100 g, determinat prin absorbție la 280 nm. Dintre acestea, 555 mg GAE/100 g au fost flavonoide. Aceste diferențe pot fi explicate prin interferențele care apar atunci când se folosește metoda Folin-Ciocalteu, care cuantifică practic potențialul de reducere al unei soluții și, prin urmare, supraestimează conținutul total de polifenoli [28].

Hajazimi et al. au raportat că conținutul total de polifenoli determinat în fructele de cătină a fost de 270,5 mg/100 g SU [29], care este semnificativ mai mic în comparație cu cantitatea găsită în cercetarea actuală. Originea geografică, clima, solul, perioada de recoltare, variabilitatea genetică și a cultivărilor au un efect important atât asupra tipului, cât și asupra conținutului polifenolilor identificați [30,31]. Zece soiuri de cătină din diferite habitate naturale situate în Munții Albraz Central din Iran au fost colectate și evaluate în 2014 și 2015 [31]. Cel mai mare conținut de flavonoide din fructe de cătină în anii 2014 și 2015, adică 2,40 și 3,19 mg/g, a fost raportat pentru soiul *Baladeh*, în timp ce cel mai mic, adică 1,04 și 0,92 mg/g - pentru *Dehdar*. Aceiași autori au documentat faptul că conținutul de flavonoide variază semnificativ între genotipurile din Rusia, Canada, China și Finlanda [31,32]. Alți cercetători [33,34] au raportat că activitatea antioxidantă și conținutul total de polifenoli și de carotenoizi depind în mod semnificativ de specia și de soiul fructelor de cătină. Metoda utilizată pentru determinarea conținutului total de polifenoli, de asemenea, a influențat foarte mult rezultatul, așa cum este prezentat în Tabelul 5.2.

Tabelul 5.2

Caracteristicile generale ale pulberii de cătină utilizate pentru experimente

Caracteristicile pulberii de cătină	Valoarea
Conținut de umiditate, %	7,80±0,20
Conținut de L-ascorbic, mg/100 g	352,5±23,4
Conținutul total de polifenoli (Folin-Ciocalteu), mg GAE/100 g	1467±471
Conținutul total de polifenoli (Abs280), mg GAE/100 g	1311±105
Conținutul total de flavonoide, mg GAE/100 g	555±61
Acizi cinamici, mg CAE/100 g	425±34
Flavonoli, mg QE/100 g	668±33
Conținutul total de carotenoizi, mg/100 g	34,93±1,30
Activitate antioxidantă ABTS, mmol TE/100 g	7,64±0,41
Activitate antioxidantă DPPH, %	67,99±1,20

Notă: GAE - echivalenți de acid galic; CAE - echivalenți de acid cafeic; QE - echivalenți de quercetină; ABTS - 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonic); DPPH - 2,2-difenil-1-picrilhidrazil; TE - echivalenți trolox.

Kant et al. au analizat activitatea antioxidantă ABTS și DPPH în extractele metanolice (100 %) și apoase de cătină. Extractele au fost capabile să capteze diferiți radicali în funcție de concentrație. Analiza de regresie liniară a arătat că extractul metanolic a fost cel mai bun captator al radicalilor ABTS și DPPH [35].

O cantitate relativ scăzută de carotenoizi de 34,93 mg/100 g SU a fost determinată în pulbere de fructe de cătină (Tabelul 5.2), în timp ce Pop et al. [36] au obținut valori cuprinse între 53 și 97 mg/100 g SU în fructele a șase soiuri de cătină din Carpați (*Hippophae rhamnoides* L., ssp. Carpatica) [36]. Andersson et al. [37] au raportat că analizând 4 soiuri de cătină în timpul maturării în trei ani consecutivi, conținutul total de carotenoizi a variat între 12 mg/100 g și 142,5 mg/100 g SU. Mai multe studii au demonstrat ca compoziția carotenoizilor în pulbere de fructe de cătină prezintă nu numai proprietăți antioxidante, dar și proprietăți antibacteriene [38,39].

Efectele adăugării pulberii de cătină asupra proprietăților pâinii. Rezultatele analizei senzoriale a probelor de pâine cu adaos de pulbere de cătină sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Tabelul 5.3

Profilul senzorial ale probelor de pâine fortificate cu adaos de pulbere de cătină

Caracteristica senzorială	Proba-martor	1% PC	3%PC	5%PC
Forma și volumul	4,00 ± 0,00 ^c	4,00 ± 0,00 ^c	3,34 ± 0,01 ^b	3,20 ± 0,05 ^a
Culoarea și aspectul cojii	4,00 ± 0,00 ^c	4,00 ± 0,00 ^c	3,72 ± 0,02 ^b	3,58 ± 0,03 ^a
Gradul de coacere și aspectul miezului	5,80 ± 0,02 ^b	6,00 ± 0,00 ^c	6,00 ± 0,00 ^c	5,60 ± 0,04 ^a
Porozitatea miezului și structura porilor	6,00 ± 0,00 ^c	6,00 ± 0,00 ^c	5,30 ± 0,06 ^b	5,10 ± 0,07 ^a
Aromă	4,00 ± 0,00 ^c	4,00 ± 0,00 ^c	3,60 ± 0,04 ^b	3,20 ± 0,07 ^a
Gust	6,00 ± 0,00 ^c	6,00 ± 0,00 ^c	5,40 ± 0,03 ^b	5,20 ± 0,05 ^a
Scor total	29,80 ± 0,20 ^c	30,00 ± 0,00 ^c	27,36 ± 0,24 ^b	25,88 ± 0,31 ^a

Notă: PC- probe de pâine cu diferite cantități de adaos de pulbere de cătină.

Rezultatele analizei senzoriale au arătat că adăugarea de 1% pulbere de cătină a influențat favorabil caracteristicile senzoriale al probei obținute. Acest eșantion a avut o crustă netedă, lucioasă, aurie, miez elastic, uscat, porozitate bine dezvoltată, gust și aromă plăcută. Pe de altă parte, probele cu 3% și 5% de PC aveau crustă închisă, miez uscat, porozitate slab dezvoltată și o aromă

și miros specific de fructe de cătină. Cu toate acestea, scorurile totale ale analizei organoleptice a eșantioanelor de 3% și 5% sunt în intervalul 25,88-30,0, ceea ce arată că produsele sunt de foarte bună calitate [24].

Indicatorii fizico-chimici de calitate ai probelor obținute cu adaos de PC și proba-martor sunt prezentați în Tabelul 5.4.

Tabelul 5.4

Influența adaosului de pulbere de cătină asupra calității pâinii (erorile reprezintă abaterile standard ale trei replici)

Denumirea parametrilor	Proba-martor	1% PC	3%PC	5%PC
Conținut de umiditate, %	42,0 ± 0,32 ^a	42,5 ± 0,28 ^a	43,2 ± 0,30 ^b	43,7 ± 0,25 ^b
Aciditate, grade	1,2 ± 0,1 ^a	2,4 ± 0,2 ^b	3,2 ± 0,2 ^c	4,7 ± 0,2 ^d
Porozitatea miezului, %	72,3 ± 1,4 ^a	72,7 ± 1,3 ^a	68,2 ± 1,2 ^b	59,7 ± 1,5 ^c
Volumul specific, cm ³ /100g	237 ± 18 ^a	247 ± 14 ^a	195 ± 12 ^b	181 ± 10 ^b

Notă: PC – probe de pâine cu diferite cantități de adaos de pulbere de cătină.

Analiza rezultatelor prezentate în Tabelul 5.4 a demonstrat că adăugarea PC a influențat conținutul de umiditate al miezului pâinii. Prin urmare, cătina încetinește procesul de învechire datorită capacității componentelor sale (celuloză, hemiceluloză, pectină) de a lega și reține apa în produs. Migrația lentă a umidității în timpul depozitării produsului de panificație contribuie la menținerea prospețimii miezului [40].

Aciditatea produselor de panificație a crescut odată cu concentrația PC adăugată. Acest fenomen poate fi explicat prin prezența acizilor organici și a zaharurilor din cătină, care au accelerat fermentarea aluatului. În consecință, aciditatea probelor cu PC a crescut de la 2,4 până la 4,7 grad. comparativ cu proba-martor – 1,2 grad.

Porozitatea joacă un rol principal în digestibilitatea produselor de panificație. Cu cât este mai mare porozitatea miezului de pâine, cu atât este mai ușor digerat de către organismul uman [41]. Conform cercetărilor noastre, porozitatea miezului din proba cu adaos de 1 % pulbere de cătină a crescut la 72,7 %.

Vitaminele și carbohidrații simpli din cătină stimulează activitatea fermentativă a drojdiei de panificație, influențând porozitatea miezului de pâine. Porozitatea a scăzut cu 5,7 % și cu 17,4 % în probele cu 3 % și respectiv 5 % PC, comparativ cu proba-martor. Acest lucru se poate explica prin faptul că aluatul obținut a avut o extensibilitate redusă, contribuind la scăderea capacității retenției gazelor în timpul fermentației. Ca urmare, volumul specific a probelor respective a fost redus cu 17,7 % și 23,6 % în comparație cu proba-martor.

S-a investigat influența adăugării PC asupra siguranței microbiologice a pâinii, Tabelul 5.5. Analiza rezultatelor a arătat că chiar și 1 % de PC adăugată a redus riscul apariției bolii întinderii în pâine. Boala întinderii a apărut după 96 de ore pentru proba de 1 %, 120 de ore pentru 3 % și 144 ore pentru 5 %, în comparație cu proba-martor, pentru care semnele alterării au apărut după 72 de ore. Termenul de valabilitate a produselor fortificate a fost prelungit cu 24, 48 și, respectiv, 72 h.

Creșterea timpului de păstrare a pâinii cu adaos de PC poate fi legată de conținutul semnificativ de compuși fenolici, deoarece multe studii documentează efectul antimicrobian al polifenolilor și recomandă utilizarea extractelor bogate în polifenoli în procesarea alimentelor [42-45]. Substanțele biologice active, cum ar fi carotenoizii, polifenolii și alți antioxidanți naturali, inhibă dezvoltarea microorganismelor și permit stabilizarea matricei alimentare [46].

Este bine cunoscut faptul că adăugarea unor surse bogate de antioxidanți de origine vegetală influențează nu numai stabilitatea microbiologică a alimentelor, ci și activitatea antioxidantă [47-49]. Proba-martor și proba cu 1% adaos de PC nu au prezentat activitate antioxidantă DPPH. Odată cu creșterea procentului de pulbere de cătină în pâine, activitatea antioxidantă a probelor crește. Astfel, capacitatea de inhibare a radicalului liber DPPH pentru probele cu adaos de 3% și 5% PC a atins 13,96 și 20,05 %, respectiv.

Datele obținute confirmă că deși pâinea cu adaos de 1 % de PC nu a manifestat activitate antioxidantă, utilizarea pulberii din fructe de cătină în concentrație mică în produsele din făină de grâu influențează pozitiv proprietățile structural-mecanice, fizico-chimice, organoleptice și stabilitatea microbiologică a produselor finite.

Tabelul 5.5

Influența pulberii de cătină asupra dezvoltării bolii întinderii în timpul păstrării pâinii

Durata de păstrare a probelor de pâine până la apariția semnelor bolii întinderii, h	Proba-martor	1% PC	3%PC	5%PC
24	-	-	-	-
48	-	-	-	-
72	+	-	-	-
96	++	+	-	-
120	+++	+++	+	-
144	+++	+++	++	+

Notă: „-” – lipsa semnelor de alterare microbiană; „+” – semne inițiale de dezvoltare a bolii întinderii; „++” – intensitatea medie de dezvoltare a bolii întinderii (lipiciozitate, miros neplăcut); „+++” – dezvoltare intensivă a bolii întinderii (consolidarea mirosului neplăcut, lipiciozității). PC – probe de pâine cu diferite cantități de adaos de pulbere de cătină.

Modelarea matematică a rezultatelor a arătat că adaosul diferitelor cantități de PC influențează asupra indicatorilor fizico-chimici (conținutul de umiditate, aciditatea, porozitatea, volumul specific al pâinii), scorul total al indicilor organoleptici, activitatea antioxidantă DPPH *in vitro* și dezvoltarea bolii întinderii în pâinea de grâu, adică apariția primelor semne de boală. Valorile analizei mutuale sunt prezentate în Tabelul 5.6.

Tabelul 5.6

Analiza informațională privind influența diferitelor cantități de pulbere de cătină asupra parametrilor fizico-chimici și senzoriali ai pâinii de grâu, a activității antioxidante DPPH și a dezvoltării bolii întinderii

Parametru	Analiza informațională privind influența diferitelor cantități de pulbere de cătină, biți
Conținut de umiditate	0,712
Aciditate	0,662
Porozitatea miezului	0,612
Volumul specific	0,726
Scor total senzorial	0,698
Activitate antioxidantă DPPH	0,856
Dezvoltarea bolii întinderii	0,755

S-a demonstrat că cantitățile adăugate de pulbere de cătină influențează mai mult asupra activității antioxidante DPPH (0,856 biți), asupra bolii întinderii în pâine (0,755 biți), urmată de influința asupra volumului specific (0,726 biți) și mai puțin asupra porozității pâinii (0,612 biți) [50].

5.2. Compoziții alimentare din făinuri fortificate cu ingrediente din spirulina

În ziua de astăzi, știința pune accentul pe relația dintre sănătatea umană și nutriție, încurajând astfel crearea de alimente cu anumite proprietăți și structuri, realizate din materii prime de înaltă calitate, bogate în antioxidanți, vitamine, minerale, proteine, fibre etc., din surse naturale și ecologice. Pe lângă sursele tradiționale de fitonutrienți, (legumele, fructele, pomuşoarele, plantele,

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

etc.), microalgele atrag tot mai mult atenția datorită valorii nutriționale înalte și capacității de a sintetiza substanțe biologice active cu structură variată: carotenoizi, proteine, aminoacizi esențiali, vitamine, acizi grași polinesaturați ω_3 , polifenoli, fitosteroli, polizaharide, compuși cu sulf, microelemente etc. [51].

Biomasa de microalge este considerată o sursă superioară de fitonutrienți și antioxidanți, nu numai datorită productivității sale mult mai mari, comparativ cu sursele terestre convenționale, ci și datorită conținutului bogat de substanțe bioactive, estimat astfel: 8-14 % pigmenți, 12-30 % carbohidrați, 4-20 % lipide, 40-70 % proteine și vitaminele A, C, B₁, B₂, B₁₂, E, K, D [52,53].

Multe studii științifice au arătat că substanțele bioactive sintetizate de microalge prezintă proprietăți antioxidante, protejează celulele de radiațiile ultraviolete, reduc stresul oxidativ din organism și modulează sistemul imunitar [54,55].

Microalgele și derivatele lor sunt utilizate pentru a crește valoarea funcțională a alimentelor convenționale: fortificarea pastelor, produselor de panificație, gustărilor, produselor de cofetărie, dulciurilor, băuturilor, produselor lactate etc. [56,57]. Din microalge se obțin diverși aditivi naturali, cum ar fi agar-agar, caragenan, cu proprietăți emulsionante și de îngroșare, utilizați la producerea lactatelor, înghețatei și a produselor de cofetărie. Un alt aditiv alimentar obținut din microalge este alginatul, care previne delaminarea și se folosește la fabricarea sosurilor, maionezei și a. Microalgele și preparatele derivate din acestea pot fi folosite ca coloranți naturali și precursori ai vitaminelor, inofensive pentru organismul uman și pot înlocui aditivii alimentari nocivi, sintetizați chimic [51, 58-60].

Speciile *Spirulina* sunt cianobacterii multicelulare, filamentoase și au fost utilizate pe scară largă ca sursă de hrană încă din cele mai vechi timpuri [61]. Este dovedit că spirulina conține de 6,7 ori mai multe proteine decât tofu, de 1,8 ori mai mult calciu decât laptele, de 51 de ori mai mult fier decât spanacul și de 31 de ori mai mulți carotenoizi decât morcovii [53-55]. Conține aproximativ 2000 de componente funcționale, cum ar fi vitamine, pigmenți, minerale, aminoacizi, inclusiv aminoacizi și enzime esențiale [55,62].

Spirulina sp. este, de asemenea, utilizată pentru proprietățile sale antioxidante, imunostimulatoare și de scădere a colesterolului, în timp ce polizaharidele cu sulf au o funcție antivirală [63,64]. Extractul din biomasă de spirulina prezintă activitate antimicrobiană. Există mai multe beneficii oferite de microalge, cum ar fi carotenoizii, care se manifestă prin mai multe efecte, inclusiv prin activitate de provitamină A. Valoarea terapeutică a carotenoizilor nu poate fi ignorată, acestea fiind aplicați în prevenirea și tratamentul bolilor inflamatorii cronice, cancerului, tratamentul sistemului cardiovascular, bolilor renale, pulmonare, hepatice, intestinale, tratamentul tulburărilor metabolice și bolilor autoimune [63-65]. Carotenoizii luteina și zeaxantina din microalge sunt vitale pentru vedere, previn deteriorarea retinei și o protejează împotriva luminii și a radiațiilor ultraviolete [64,66].

Multe țări au standarde de siguranță pentru utilizarea spirulinei. Regulile de siguranță alimentară au fost dezvoltate în Japonia și Statele Unite. Studiile inițiate în 1980, de către Organizația Națiunilor Unite pentru Dezvoltare Industrială (*UNIDO*), au dovedit siguranța și beneficiile spirulinei ca hrană umană [67].

Produsele de panificație au un rol important în preferințele alimentare ale consumatorului modern datorită gustului, aspectului, texturii, ușurinței în preparare și efectului de sațietate. Cu toate acestea, conținutul de proteine, vitamine, minerale și fibre alimentare în produsele de panificație este nesemnificativ. Prin urmare, produsele de panificație pot servi ca suport (matrice) pentru nutrienții vitali. Utilizarea microalgelor în panificație poate furniza pigmenți de culoare și caracteristici funcționale modificate, cum ar fi activitate antioxidantă [68]. Cercetările efectuate în domeniul produselor de panificație, fortificate cu macro și microelemente din alge, au arătat că adăugarea a 1,0 % de *Laminaria* în biscuiți crește valoarea nutritivă a acestora, îmbogățindu-i cu vitaminele din grupa B [69]. Algele brune (*Fucus*), unele dintre cele mai bogate surse de iod [70], au fost măcinate și adăugate la prăjituri din făină de calitate superioară, într-un raport de 3,7 și 12,0 % din masa făinii [71,72]. Salehifar et al. [73] au investigat impactul spirulinei (0,5-1,0 și 1,5 %), utilizată la producerea biscuiților tradiționali iranieni, asupra proprietăților nutriționale, culorii

și texturii. Un alt studiu arată că adăugarea *Spirulinei sp.* și *Chlorella sp.* la fidea, îi conferă proprietăți nutriționale, organoleptice (culoare, miros, gust) și structurale bune [74]. Conform datelor bibliografice [75], au fost dezvoltate tehnologii de fabricare a aluatului congelat, cu adaos de spirulină. Adăugarea de spirulina în aluatul congelat crește aportul de fibre alimentare, aminoacizi și minerale Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Se, etc. și sporește proprietățile reologice ale aluatului.

Având în vedere toate cele de mai sus, cercetarea oportunității utilizării biomasei de microalge ca sursă de fitonutrienți și coloranți alimentari naturali și dezvoltarea de noi produse funcționale, a devenit noul obiectiv al industriei alimentare moderne [76].

Materiale și metode. Principalele ingrediente pentru producerea sticksurilor au fost făinurile din grupa cerealelor: făină de grâu de calitate superioară „Băneasa”, România, făină de ovăz din fulgi măcinați fin „Haferflocken OATS”, Germania, făină integrală de grâu „Beatrice-Com” [77] și preparat (S2) pe bază de *Spirulina pl.* (*Arthrospira platensis*). Rețetele de fabricație includ și alte ingrediente: zahăr tos [78], sare, ulei vegetal [79], praf de copt [80] și lapte integral (1,5 % grăsime) [81].

Preparatul S2, care prezintă un extract din biomasă de cianobacterii de *Spirulina platensis* CNM-CB-02, a fost elaborat de laboratorul „Ficobiotehnologie” al Institutului de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei. Cianobacteriile au fost inoculate în medii nutritive cu o compoziție aleasă, care stimulează producția de pigmenți, aminoacizi liberi și oligopeptide [82]. Biomasa a fost separată de lichidul de cultură, demineralizată, congelată și decongelată; apoi supusă extracției cu solvenți inofensivi (alcool etilic apos 30-85 %). Extractele alcoolice, cu conținut de biocomponente lipofile și hidrofile, au fost separate, purificate și uscate, conform metodei elaborate [83,84].

Determinarea conținutului de pigmenți în S2. Conținutul de pigmenți de porfirină din preparatul S2 a fost determinat prin metoda spectrofotometrică (DR5000) [86]. Pentru aceasta, s-au dizolvat 0,2 g de S2 în 10 mL de alcool metilic, apoi s-au centrifugat timp de 10 minute la 3500 rpm. Procedura s-a repetat de două ori. Supernatanții au fost recuperați, transferați în baloane cotate și volumele au fost ajustate cu solvent. Probele au fost obținute în trei repetiții. Concentrația totală de clorofilă, raportată la masa uscată, a fost determinată prin metoda spectrofotometrică, în raport cu curba de calibrare a soluției de clorofilină în metanol (5-100 μg/mL). Absorbanța a fost înregistrată la o lungime de undă de $\lambda=650$ nm.

Determinarea calității și proprietăților tehnologice ale făinurilor. Pentru a determina calitatea și proprietățile tehnologice ale făinurilor proteice și aprotice s-au utilizat metode de analiză senzorială și metode fizico-chimice [86]: conținutul total de cenușă, umiditatea, aciditatea titrabilă și indicele de cădere. Au fost testați indicatorii de calitate a făinii și proprietățile tehnologice: caracteristicile organoleptice, granulozitatea făinii (dimensiunea particulelor – cu microscopul digital Motic DM, cu opțiunea de mărire a imaginii 40X (S)). Au fost determinate cantitatea de gluten și capacitatea de hidratare, conform metodelor internaționale [86].

Prepararea sticksurilor. Tehnica de preparare a aluatului pentru sticksuri presupune procesul de lucru direct, conform metodei clasice [87]. Pentru determinarea indicatorilor fizico-chimici ai aluatului s-au folosit metode cunoscute [86].

Determinarea calității sticksurilor. Pentru a determina calitatea probelor experimentale au fost utilizate următoarele metode senzoriale [88,89] și fizico-chimice: conținutul de umiditate, alcalinitatea, conținutul de grăsimi, concentrația de zaharuri reducătoare, indicele de îmbibare (umectare), cenușa totală, inclusiv insolubilă în soluție de HCl (10 %), aplicând metode standard SR 91:2007 [90,91].

Determinarea conținutului total de polifenoli (TPC) în sticksuri. TPC a fost determinat conform metodei bibliografice [14], cu modificări minore, cu reactivul Folin-Ciocalteu. Probele de 0,3 g de sticksuri măcinate au fost dizolvate în 15 mL de metanol: apă deionizată (6:4, v/v) și sonicate (ISOLAB Laborgeräte GmbH) timp de 30 min (frecvență 47 kHz), la temperatura $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Extractele au fost centrifugate (10 min, 3500 rpm) și supernatanții colectați. Experimentele au fost efectuate în 3 repetiții. Absorbanța a fost citită la spectrofotometru DR5000, la lungimea de undă de 765 nm. Rezultatele au fost exprimate în echivalenți de acid galic (mg GAE/g), conform curbei de calibrare a acidului galic (0-1000 mg/L, $R^2 = 0,9997$).

Analiza statistică a datelor. Analiza statistică a datelor experimentale a fost efectuată [92] prin analiza varianței (ANOVA unidirecțională), prin comparație la un nivel de semnificație de 95 % ($p \leq 0,05$). Testele au fost efectuate în trei repetiții, rezultatele au fost prezentate ca medie \pm abatere standard. Calculele au fost făcute folosind IBM SPSS Statistics 23 și Microsoft Excel 2010.

Caracteristicile preparatului S2. Preparatul S2, elaborat de laboratorul „Ficobiotehnologie” al Institutului de Microbiologie și Biotehnologie al Academiei de Științe a Moldovei, prezintă un extract din biomasa cianobacteriilor *Spirulina platensis*. Conform rezultatelor mai multor ani de studii, realizate în incinta laboratorului menționat, biomasa obținută din cianobacterii, cultivat în medii nutritive cu o compoziție aleasă, are un conținut bogat de fitonutrienți și substanțe biologice active, Tabelul 5.7 [52].

Tabelul 5.7

Compoziția biochimică a biomasei *Spirulina platensis* (masă uscată) [52]

Componente	Valoare, %	Componente	Valoare
Proteine	61-68	Acid ascorbic	>1,17 mg/g
Aminoacizi liberi	4-6	α -tocoferol	>0,1 mg/g
Lipide,	5-61	Cianocobalamina	>0,017 $\mu\text{g/g}$
Acid gama-linolenic	1-1,4	Zn	0,2-0,4%
Carbohidrați	10-17	Fe	1,0-1,15%
Clorofile	1-2	I ₂	<0,2%
Caroteni	1,2-4		
β -caroten	0,2-0,4	Alte minerale	
Ficobiliproteine	12-14	Na, K, Mg, Ca, P, Cu,	
C-ficocianine	1,25-9	Cr, B	
aloficocianine	1,2-6		

Preparatul S2 a fost obținut din biomasa spirulinei (separată de lichidul de cultură, demineralizată, congelată și decongelată) cu alcool etilic apos. Extractele alcoolice, cu un conținut de biocomponente lipofile și hidrofile, au fost separate, purificate și uscate [52,83].

Preparatul S2 este o pudră de culoare verde intens cu un miros plăcut, cu o umiditate de $6,89 \pm 0,24\%$ și un conținut de cenușă de $6,08 \pm 0,2\%$. Conținutul de pigmenți porfirinici ($6,41 \pm 0,3 \text{ mg/g}$) din preparatul S2, obținut din biomasa de *Spirulina pl.*, a fost determinat conform procedurii descrise în bibliografie [85].

Proprietățile fizico-chimice ale făinurilor. La realizarea sticksurilor s-au folosit trei tipuri de făină: făina de grâu de calitate superioară „Băneasa” (România), făina de ovăz din fulgi măcinați fin „Haferflocken OATS” (Germania), făina de grâu integral „Beatrice-Com” (Moldova) și preparatul pe bază de spirulină S2. Analiza senzorială a stabilit că făina utilizată pentru obținerea probelor de sticksuri respectă cerințele de calitate [88,89]. În urma determinărilor fizico-chimice s-a stabilit că parametrii înregistrați pentru făinurile folosite se încadrează în limitele admise și corespund tipurilor de făină analizate, Tabelul 5.7. Cenușa brută conține substanțe minerale obținute ca urmare a arderii complete a substanțelor organice. Acest indice nu trebuie să depășească 0,55%

pentru făina de grâu de calitate superioară, 2,1 % pentru făina de ovăz și 2,0 % pentru făina integrală de grâu [90].

Conținutul de gluten determinat în făina de grâu de calitate superioară este de $24,4 \pm 0,3$ %, în făina integrală de grâu – $15,2 \pm 0,3$ % iar fulgii de ovăz nu conțin gluten, Tabelul 5.8.

Tabelul 5.8

Rezultatele experimentale privind analiza fizico-chimică a făinurilor utilizate

Materia primă sau auxiliară	Umidi-tate, %	Aciditate, grad	Conținut de cenușă, %	Indice de cădere, s	Conținut de gluten, %	Conținut de impurități fieromagnetice, mg/kg
Făina de grâu calitate superioară	$14,5 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$	$0,45 \pm 0,1$	$300 \pm 10,0$	$24,4 \pm 0,3$	Lipsă
Făină de ovăz	$9,6 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$	$1,03 \pm 0,1$	$250 \pm 10,0$	Lipsă	Lipsă
Făină integrală de grâu	$10,3 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$	$1,29 \pm 0,1$	$250 \pm 10,0$	$15,2 \pm 0,3$	Lipsă

Notă: rezultate exprimate ca media a trei replici \pm devierea standard.

Rezultatele determinării indicelui de cădere a făinurilor analizate au arătat că valorile obținute se încadrează în limitele stabilite, indicele de cădere pentru făina de grâu de calitate superioară fiind de 300 s, și de 250 s atât pentru făina de ovăz, cât și pentru cea integrală [86].

Granulozitatea făinurilor are impact asupra: capacității de hidratare, proprietăților reologice ale aluatului, activității enzimelor amilolitice și asupra calității produsului finit. Rezultatele determinate la microscop denotă că cele mai mari dimensiuni ale particulelor le reprezintă făina integrală de grâu de 250 μ m, urmată de făina de grâu de calitate superioară de 55 μ m [77,93]. Faina de ovăz are cele mai mici dimensiuni ale particulelor, de 50 μ m. De asemenea, are cele mai neuniforme particule, deoarece făina a fost obținută din fulgi de ovăz măcinați într-o rășniță. Capacitatea de hidratare a făinii prezintă cantitatea de apă absorbită de făină pentru a forma un aluat de consistență standard, ea se exprimă în mL de apă absorbită de 100 g făină. Capacitatea de hidratare a făinurilor, cu valori în limitele 50-60 %, depinde de sortimentul de făină și de granulozitatea acesteia (se recomandă 150-180 μ m). Rezultatele obținute în această cercetare arată că capacitatea de hidratare a făinii de grâu de calitate superioară este maximală, de $63,0 \pm 0,3$ %, datorită conținutului ridicat de substanțe proteice [86]. Făina de ovăz are o capacitate de hidratare de $57,0 \pm 0,2$ %, iar făina de grâu integrală de $54,0 \pm 0,2$ %.

Tehnica de preparare a aluatului presupune procedeul direct, unde toate ingredientele se frământă timp de 10-15 minute. Cele 3 tipuri de produse obținute au o consistență diferită a aluatului, în funcție de făina folosită. Datorită conținutului ridicat de gluten, aluatul preparat din făina de grâu de calitate superioară are consistența moale și elasticitate suficientă. Aluatul obținut din făina de ovăz și făina integrală are un conținut scăzut de gluten, astfel este mai ferm, mai sfărâmic și mai puțin elastic.

Pentru evaluarea calității semifabricatelor au fost determinate principalele caracteristici ale acestora: influența hidrocoloizilor asupra parametrilor fizico-chimici și reologici ai aluatului, umiditatea aluatului.

Rezultatele prezentate în Tabelul 5.9 denotă că praful de copt a condus la creșterea alcalinității. Aluatul din făina de ovăz cu adaos de S2 are alcalinitatea cea mai mare ($2,3 \pm 0,1$ %) datorită particularităților acestui tip de făină, urmat de aluatul din făina integrală cu adaos de S2 ($2,2 \pm 0,2$ %) și cel din făina de grâu de calitate superioară, cu cea mai mică valoare a alcalinității ($1,5 \pm 0,2$ %).

Tabelul 5.9

Rezultatele experimentale privind analiza fizico-chimică a aluatului

Semifabricat	Indicatori fizico-chimici	
	Umiditate, %	Alcalinitate, grad
Aluat din făina de grâu, calitatea superioară	35,2±0,1	1,5±0,2
Aluat din făină de ovăz	29,9±0,2	2,3±0,1
Aluat din făină integrală de grâu	31,1±0,1	2,2±0,2

Notă: rezultate exprimate ca media a trei replici ± devierea standard.

Umiditatea semifabricatului a fost determinată a fi în intervalul 29,9-35,2 %. Datorită indicelui de cădere și a granulozității făinii, aluatul din făină de ovăz cu adaos de S2 are cea mai mică valoare de umiditate (29,9±0,2 %), urmat de aluatul din făină de grâu integral cu adaos de S2 (31,1±0,1 %). Cea mai mare valoare îi revine aluatului din făina de grâu de calitate superioară cu S2 (35,2±0,1 %), care are și un conținut crescut de proteine.

Proprietățile fizico-chimice a sticksurilor. În urma incorporării preparatului S2 în rețetele de fabricație a sticksurilor se observă o creștere neesențială a valorilor umidității în toate probele cu adaos, comparativ cu probele-martor, astfel: în P1 cu 0,29 %, în P2 cu 1,6 % iar în proba P3 cu 1,4%, Tabelul 5.10.

Tabelul 5.10

Rezultatele experimentale privind analiza fizico-chimică a sticksurilor

Indicatori fizico-chimici	Produsele obținute					
	PM1	P1	PM2	P2	PM3	P3
Umiditate, %	6,78±0,3	6,80±0,1	6,10±0,1	6,20±0,2	6,41±0,1	6,50±0,3
Alcalinitate, grade	-	1,0±0,09	-	2,0±0,1	-	1,90±0,09
Cenușă, %	0,07±0,3	0,10±0,2	0,55±0,2	0,60±0,3	0,75±0,3	0,80±0,1
Grăsimi, %	6,49±0,24	6,70±1,3	8,19±0,40	8,54±1,1	5,19±0,14	5,50±1,0
Conținut de zaharuri reducătoare, %	2,35±0,8	2,29±0,9	1,64±0,9	1,60±0,9	1,38±0,9	1,35±0,9
Indice de înmuiere, %	135±5,0	140±5,0	125±5,0	130±5,0	135±5,0	135±5,0

Notă: PM1- sticksuri din făină de grâu; P1- sticksuri din făină de grâu cu adaos de preparat S2; PM2- sticksuri din făină de ovăz; P2- sticksuri din făină de ovăz cu adaos de S2; PM3- sticksuri din făină integrală; P3- sticksuri din făină integrală cu adaos de S2. Rezultatele sunt exprimate ca medie ± abatere standard (n = 3).

Datorită modificării rețetei sticksurilor prin adăugarea prafului de copt ca agent de afânare pentru aluat, produsele finite au un mediu alcalin. Valorile de alcalinitate ale produselor finite nu depășesc normele stabilite, Tabelul 5.10. Aceste valori sunt mai mici în comparație cu semifabricatele, datorită procesului de coacere, unde procesele biochimice și microbiologice reduc alcalinitatea [94,95].

În rezultatul determinării conținutului de grăsime [91] a fost stabilit că P2 are cea mai mare valoare, datorită compoziției chimice a făinii de ovăz [77], și conține aproximativ 8,54% lipide. Urmează P1, care conține aproximativ 6,70 % lipide. P3 are cea mai mică valoare, cu un conținut

de lipide de aproximativ 5,50 %. După cum se poate observa, încorporarea S2 în rețete a condus la o creștere esențială a conținutului de grăsime în toate probele, comparativ cu probele martor PM, astfel: o creștere de 3,20 % în P1, o creștere de 4,43 % în P2 și o creștere de 6,0 % în P3, respectiv, Tabelul 5.10.

Conform datelor bibliografice, spirulina este bogată în lipide formate din acizi polinesaturați esențiali, inclusiv acidul gama-linolenic [55]. Odată cu adăugarea de S2, o parte din lipidele conținute de spirulină sunt incorporate în sticksuri, crescând astfel valoarea nutritivă a acestora.

Determinarea conținutului de zaharuri reducătoare [90,91] au arătat că sticksurile P1, din făină de grâu de calitate superioară cu adaos de S2 au cea mai mare valoare (2,29 %), aceasta se datorează compoziției chimice a făinii [95], urmează sticksurile din făină de ovăz P2 (1,60 %) și sticksurile din făina de grâu integrală, P3 (1,35 %). Analiza comparativă a rezultatelor față de probele martor arată o scădere a conținutului de zaharuri reducătoare în sticksurile cu adaos de S2 cu 2,56 % în P1, cu 2,50 % în P2, cu 2,19 % în P3, respectiv. Prin urmare, prin adăugarea de S2 la sticksuri, conținutul de zaharuri reducătoare s-a diminuat, în timp ce aportul de ingrediente funcționale a crescut.

Variația conținutului de cenușă din probele analizate este evidentă, odată cu încorporarea S2, conținutul de cenușă crește cel mai mult în P3 (făină integrală). Creșterea conținutului de cenușă în toate probele de sticksuri cu adaos de S2 se explică prin aportul de minerale și fibre din microalge, Tabelul 5.9.

Cel mai mare indice de înmuiere a fost identificat în sticksurile din făina de grâu de calitate superioară cu adaos de S2 (P1), care se datorează umidității din produsele finite. Adăugarea preparatului S2 pe bază de spirulină crește umiditatea produselor, cu excepția probei P3. În comparație cu probele martor, capacitatea de hidratare a P1 crește cu 3,7 %, iar a P2 cu 4,0 %, respectiv Tabelul 5.10.

Analiza concentrațiilor de antioxidanți din toate probele de sticksuri, folosind metoda spectrofotometrică Folin-Ciocalteu [14], denotă o creștere semnificativă a TPC în sticksurile cu adaos de S2. Rezultatele înregistrate arată că în probele de făină de grâu de înaltă calitate, PM1 și P1, conținutul de antioxidanți este mai mic. Conținutul de antioxidanți este mai mare în făina de ovăz și sticksurile din făina, integrală de grâu, atât la probele martor, cât și la probele cu adaos de S2. Adăugarea a 3 % de S2 la rețete a dus la o creștere a conținutului total de polifenoli, cu 41,67 % în probele P2, cu 56,17 % în P3 și cu 15,21 % în P1, respectiv Figura 5.1.

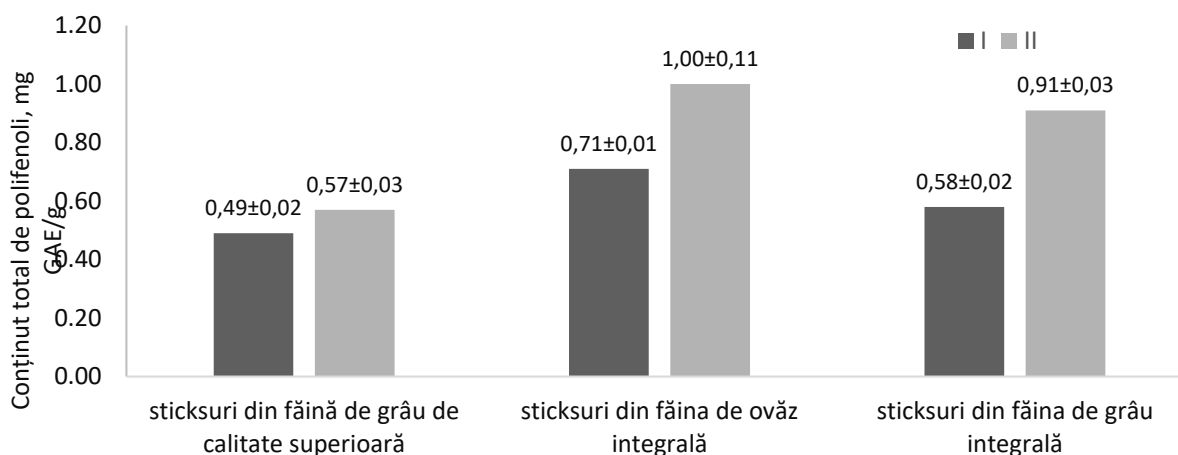


Figura 5.1 Conținut total de polifenoli în sticksuri fără (I) și cu adaos de preparat S2 (II) din spirulină. Rezultatele sunt exprimate ca medie ± abatere standard (n = 3).

Conform cerințelor normative sticksurile trebuie să corespundă indicilor specificați în [87,94]. Probele experimentale au fost analizate senzorial de către un grup de 5 evaluatori, aplicând scara de punctaj de la 0 la 5. Fiecare evaluator a avut la dispoziție fișa individuală de analiză

senzorială. Pentru fiecare caracteristică senzorială a fost acordat un punctaj cu valori de la 0 la 5. În baza rezultatelor au fost calculate punctajele medii.

Rezultatele evaluării calităților organoleptice și senzoriale ale produselor finite pe baza scării de punctaj [88] sunt reprezentate pe Figura 5.2.

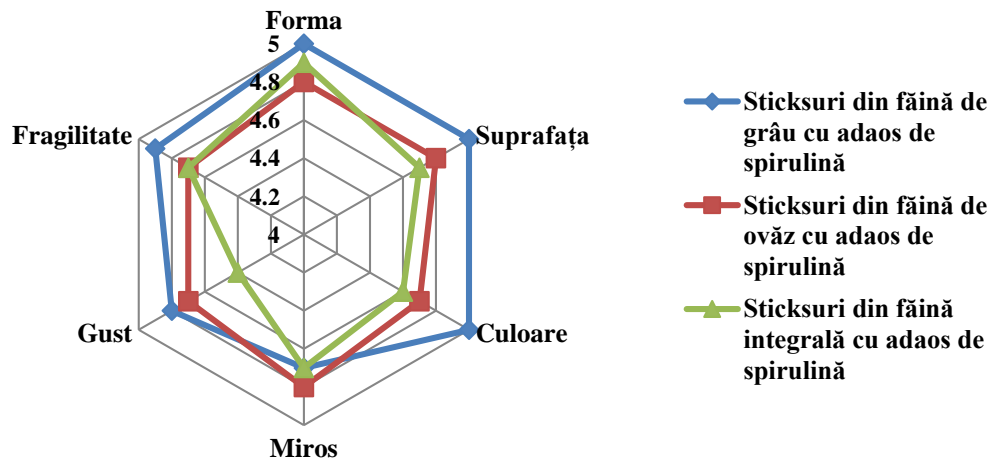


Figura 5.2 Diagrama de profil a sticksurilor cu adaos de preparat pe bază de spirulină

Conform datelor ilustrate în Figura 5.2, putem constata că P1 cu adaos de S2 a fost apreciat cu cel mai mare punctaj privind forma, suprafața, culoarea, frăgezimea și gustul, iar proba P2 din făină de ovăz este favorizată din punct de vedere al mirosului și gustului cu formă aplatizată neesențial. Cel mai mic punctaj a fost reprezentat de produsul P3 din făină integrală cu adaos de S2 din cauză că unii evaluatori au fost respinși de gustul persistent al tărâțelor. Cu toate acestea, cele 3 produse au obținut un punctaj mediu ridicat, evaluatorii fiind interesați să includă sticksurile în alimentația lor zilnică.

Concluzii. Au fost elaborate produse de panificație noi, cu valoare funcțională sporită, prin aportul de ingrediente din cătină (*Hippophae rhamnoides*) și din microalge (*Spirulina platensis*). Au fost stabiliți parametri tehnologici, determinați indicii de calitate și caracteristicile organoleptice a produselor. Adăugarea făinii din fructe de cătină în pâinea de grâu a prelungit termenul de valabilitate cu 24-72 de ore și a îmbunătățit proprietățile antioxidante, iar aceste beneficii au fost mai semnificative atunci când procentul de cătină din pâine a crescut. Aceste modificări se datorează conținutului ridicat în compuși antioxidanți și antimicrobieni ai cătinii, cum ar fi polifenolii și carotenoizii. Caracteristicile organoleptice ale pâinii au fost îmbunătățite, dar numai în cazul adaosului de 1% făină de cătină.

S-a stabilit că adăugarea 3% de preparat S2 din biomasă de spirulină în sticksuri din făină de grâu de calitate superioară, din făină de ovăz și din făină de grâu integrală, are ca rezultat o creștere a conținutului total de polifenoli (între 15,2-56,17 %), o scădere a conținutului de zaharuri reducătoare (cu 2,19-2,56 %), o creștere a conținutului de grăsime (cu 3-6,0 %) față de probele-martor. Rezultatele cercetării arată că fortificarea sticksurilor cu S2 contribuie la creșterea valorii nutritive a produselor de panificație prin aportul crescut de aminoacizi, acizi grași de origine cianobacteriană, minerale, vitamine și substanțe bioactive, care lipsesc din produsele convenționale consumate zilnic. În urma evaluării senzoriale, sticksurile cu adaos de S2 au obținut un punctaj maxim de 4,4 puncte dintr-un total de 5.

Rezultatele studiului de față recomandă adăugarea a 1 % de pulbere de fructe de *Hippophae rhamnoides* în pâinea de grâu, în vederea obținerii unui produs îmbogățit în biomolecule favorabile sănătății, cu proprietăți senzoriale mai bune și un termen de valabilitate mai lung. De asemenea, preparatul S2 pe bază de microalge poate fi aplicat în calitate de aditiv natural, care furnizează pigmenți de culoare și caracteristici funcționale modificate produselor de panificație.

Bibliografie

1. National Bureau of Statistics of the Republic of Moldova. National Bureau of Statistics of the Republic of Moldova. Anuarul statistic al Republicii Moldova (Statistical Yearbook of the Republic of Moldova) (In Romanian); National Bureau of Statistics of the Republic of Moldova: Chisinau, Republic of Moldova, 2018, p. 249.
2. Vaičiulytė-Funk, L.; Žvirdauskienė, R.; Šalomskienė, J.; Šarkinas, A. The effect of wheat bread contamination by the *Bacillus* genus bacteria on the quality and safety of bread. *Zemdirbyste-Agriculture* 2015, 102, 351–358. doi:10.13080/z-a.2015.102.045.
3. Voysey, P.A. Rope: a problem for bakers. *J. Appl. Bacteriol.* 1989, 67, XXV–XXVI.
4. Saranraj, P.; Geetha, M. Microbial Spoilage of Bakery Products and Its Control by Preservatives. *Int. J. Pharm. Biol. Sci. Arch.* 2012, 3, 38–48.
5. Kaushal, M.; Sharma, P. Nutritional and antimicrobial property of sea buckthorn (*Hippophae* sp.) seed oil. *J. Sci. Ind. Res.* 2011, 70, 1033–1036.
6. Ghendov-Moșanu, A.; Sturza, R.; Opreș, O.; Lung, I.; Popescu, L.; Popovici, V.; Soran, M.-L.; Patras, A. Effect of lipophilic sea buckthorn extract on cream cheese properties. *J. Food Sci. Technol.* 2020, 57, 628–637. doi:10.1007/s13197-019-04094-w.
7. Puupponen-Pimiä, R.; Nohynek, L.; Meier, C.; Kähkönen, M.; Heinonen, M.; Hopia, A.; Oksman-Caldentey, K.M. Antimicrobial properties of phenolic compounds from berries. *J. Appl. Microbiol.* 2001, 90, 494–507. doi:10.1046/j.1365-2672.2001.01271.x.
8. Krejkarova, J.; Strakova, E.; Suchy, P.; Herzig, I.; Karaskova, K. Sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) as a potential source of nutraceuticals and its therapeutic possibilities-a review. *Acta Vet. Brno* 2015, 84, 257–268. doi:10.2754/avb201584030257.
9. Chandrasekhar, U. Determination of Moisture in Dehydrated Vegetables. In *ISI Handbook of Food Analysis (Part VIII)*; Indian Standards Institution: New Delhi, India, 1984, p. 12.
10. ISO 2173:2003 Fruit and vegetable products. Determination of soluble solids. In *Refractometric Method*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2003.
11. ISO 750:1998 Fruit and vegetable products. In *Determination of Titratable Acidity*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1998.
12. (AACC) International. *Approved Methods of American Association of Cereal Chemists*, 10th ed.; American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota, USA, 2000.
13. Re, R.; Pellegrini, N.; Proteggente, A.; Pannala, A.; Yang, M.; Rice-Evans, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biol. Med.* 1999, 26, 1231–1237. doi:10.1016/s0891-5849(98)00315--3.
14. Singleton, V.L.; Rossi, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 1965, 16, 144–158.
15. Spranger, I.; Sun, B.; Mateus, A.M.; de Freitas, V.; Ricardo-da-Silva, J. Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds. *Food Chem.* 2008, 108, 519–532. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.
16. Ribereau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. *Handbook of Enology—Volume 2, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*; John Wiley and Sons Ltd.: Chichester, UK, 2006; pp. 171–174.
17. Demir, N.; Yioldiz, O.; Alpaslan, M.; Hayaloglu, A. A. Evaluation of volatiles, phenolic compounds and antioxidant activities of rose hip (*Rosa* L.) fruits in Turkey. *LWT Food Sci. Technol.* 2014, 57, 126–133. doi:10.1016/j.lwt.2013.12.038.
18. Pop, E.A.; Diaconeasa, Z.M.; Fetea, F.; Bunea, A. Carotenoids, Tocopherols and Antioxidant Activity of Lipophilic Extracts from Sea Buckthorn Berries (*Hippophae rhamnoides*), Apricot Pulp and Apricot Kernel (*Prunus armeniaca*). *Bull. Univ. Agric. Sci. Vet. Med. Cluj-Napoca, Food Sci. Technol.* 2015, 72, 169–176. doi:10.15835/buasvmcn-fst:11425.
19. Popovici, V.; Sturza, R.; Ghendov-Moșanu, A.; Soran, L.; Lung, I.; Patras, A. Influența condițiilor de extracție asupra compoziției și activității antioxidante a extractelor liposolubile de

- măceșe (In Romanian) (The influence of extraction conditions on the composition and antioxidant properties of rose hip liposoluble extracts). *Meridian ingineresc* 2018, 1, 23–27.
20. GOST 27669-88. Wheat Bread Flour; Method for Experimental Laboratory Breadmaking: Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification (EASC). Moscow, Russian Federation, 1988.
21. SR 91:2007 Bread and bakery products. Methods of analysis. (Pâine și produse de patiserie. Metode de analiză); Romanian Standards Association ASRO: Bucharest, Romania, 2007.
22. Mosen, E.R. Iron nutrition and absorption: Dietary factors which impact iron bioavailability. *J. The Am. Diet. Assoc.* 1988, 88, 786–790.
23. Brand-Williams, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT Food Sci. Technol.* 1995, 28, 25–30. doi:10.1016/S0023-6438(95)80008-5.
24. Lawless, H.T.; Heymann, H. *Sensory Evaluation of Food. Principles and Practices*; Springer: Berlin, Germany, 2010.
25. Thompson, J.M.; Waites, W.M.; Dodd, C.E.R. Detection of rope spoilage in bread caused by *Bacillus* species. *J. Appl. Microbiol.* 1998, 85, 481–486. doi:10.1046/j.1365-2672.1998.853512.x.
26. Fellin, W. *Analyzing Uncertainty in Engineering*; Springer: Berlin, Germany, 2005.
27. Žilić, S. Phenolic compounds of wheat their content, antioxidant capacity and bioaccessibility. *MOJ Food Process Technol.* 2016, 2, 85–89. doi:10.15406/mojfpt.2016.02.00037
28. Box, J.D. Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. *Water Res.* 1983, 17, 511–525. doi:10.1016/0043-1354(84)90135-0.
29. Hajazimi, E., Landberg, R.; Zamaratskaia, G. Simultaneous determination of flavonols and phenolic acids by HPLC-CoulArray in berries common in the Nordic diet. *LWT Food Sci. Technol.* 2016, 74, 128–134. doi.org/10.1016/j.lwt.2016.07.034.
30. Sytařova, I.; Orsavová, J.; Snopek, L.; Mlček, J.; Byczyński, Ł.; Miřurova, L. Impact of phenolic compounds and vitamins C and E on antioxidant activity of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries and leaves of diverse ripening times. *Food Chem.* 2020, 310, 125784. doi:10.1016/j.foodchem.2019.125784
31. Kuhkheil, A.; Naghdi Badi, H.; Mehrafarin, A.; Abdossi, V. Chemical constituents of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) fruit in populations of central Alborz Mountains in *Iran*. *Res. J. Pharmacogn.* 2017, 4, 1–12.
32. Barl, B.; Akhov, L.; Dunlop, D.; Jana, S.; Schroeder, WR. Flavonoid content and composition in leaves and berries of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) of different origin. *Acta Hort.* 2003, 626, 397–405.
33. Ma, X.; Laaksonen, O.; Zheng, J.; Yang, W.; Trepanier, M.; Kallio, H.; Yang, B. Flavonol glycosides in berries of two major subspecies of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) and influence of growth sites. *Food Chem.* 2016, 200, 189–198. doi:10.1016/j.foodchem.2016.01.036.
34. Burri, S.C.M.; Ekholm, A.; Hakansson, A.; Tornberg, E.; Rumpunen, K. Antioxidant capacity and major phenol compounds of horticultural plant materials not usually used. *J. Funct. Foods* 2017, 38, 119–127. doi:10.1016/j.jff.2017.09.003.
35. Kant, V.; Mehta, M.; Varshneya, C. Antioxidant potential and total phenolic contents of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) pomace. *Free Rad. Antiox.* 2012, 2, 79–86. doi:10.5530/ax.2012.4.14.
36. Pop, R.M.; Weesepeel, Y.; Socaciu, C.; Pintea, A.; Vincken, J.P.; Gruppen, H. Carotenoid composition of berries and leaves from six Romanian sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) varieties. *Food Chem.* 2014, 147, 1–9. doi:10.1016/j.foodchem.2013.09.083.
37. Andresson, S.C.; Olsson, M.E.; Johansson, E.; Rumpunen, K. Carotenoids in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries during ripening and use of pheophytin a as a maturity marker. *J. Agric. Food Chem.* 2009, 57, 250–258. doi:10.1021/jf802599f.

38. Yoo, A.Y.; Alnaeeli, M.; Park, J.K. Production control and characterization of antibacterial carotenoids from the yeast *Rhodotorula mucilaginosa* AY-01. *Process Biochem.* 2016, 51, 463–473. doi:10.1016/j.procbio.2016.01.008.
39. Moreira, M.D.; Magalhaes, M.M.; Coimbra, J.M.; dos Reis, K.C.; Freitas Schwan, R.; Ferreira Silva, C. Solid coffee waste as alternative to produce carotenoids with antioxidant and antimicrobial activities. *Waste Manag.* 2018, 82, 93–99. doi:10.1016/j.wasman.2018.10.017.
40. Ameh, M.O.; Gernah, D.I.; Igbabul, B.D. Physicochemical and sensory evaluation of wheat bread supplemented with stabilized undefatted rice bran. *Food Nutr. Sci.* 2013, 4, 43–48. doi:10.4236/fns.2013.49A2007.
41. Greene, J.L.; Bovell-Benjamin, A.C. Macroscopic and Sensory Evaluation of Bread Supplemented with Sweet Potato Flour. *J. Food Sci.* 2004, 69, 167–173. doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb06359.x.
42. Taguri, T.; Tanaka, T.; Kouno, I. Antibacterial spectrum of plant polyphenols and extracts depending upon hydroxyphenyl structure. *Biol. Pharm. Bull.* 2006, 29, 2226–2235. doi: 10.1248/bpb.29.2226.
43. Liepiņa, I.; Nikolajeva, V.; Jākobsone, I. Antimicrobial activity of extracts from fruits of *Aronia melanocarpa* and *Sorbus aucuparia*. *Environ. Exper. Biol.* 2013, 11, 195–199.
44. Anastasiadi, M.; Choriantopoulos, N.; Nychas, G.; Haroutounian, S. Antilisterial activities of polyphenol-rich extracts of grapes and vinification by-products. *J. Agric. Food Chem.* 2009, 57, 457–463. doi:10.1021/jf8024979.
45. Ahn, J.; Grün, I.; Mustapha, A. Effects of plant extracts on microbial growth, color change, and lipid oxidation in cooked beef. *Food Microbiol.* 2007, 24, 7–14. doi:10.1016/j.fm.2006.04.006.
46. Karrar, E.M.A. A review on: Antioxidant and its impact during the bread making process. *Int. J. Nutr. Food Sci.* 2014, 3, 592–593. doi:10.11648/j.ijnfs.20140306.26.
47. Quadir, M.I.; Abbas, K.; Younus, A.; Shaikh, R.S. Antibacterial activity of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) against methicillin resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). *Pak. J. of Pharm. Sci.* 2016, 29, 1711–1713.
48. Gill, N.S.; Sharma, R.; Arora, R.; Bali, M. Antioxidant and antibacterial activity of *Hippophae rhamnoides* methanolic leaf extracts from dry temperate agro-climatic region of Himachal-Pradesh. *J. Plant Sci.* 2012, 7, 194–200. doi:10.3923/jps.2012.194.200.
49. Pilar de Torre, M.; Caverro, R.Y.; Calvo, M.I.; Vizmanos, J.L. A Simple and a Reliable Method to Quantify Antioxidant Activity In Vivo. *Antioxidants* 2019, 8, 142; doi:10.3390/antiox8050142
50. Ghendov-Moșanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Padureanu, S.; Deseatnicova, O.; Turculeț, N.; Boeștean, O.; Niculaua, M. Potential Application of *Hippophae Rhamnoides* in Wheat Bread Production. *Molecules*, 2020, 25, 1272, doi:10.3390/molecules25061272.
51. Niccolai, A.; Chini, Zittelli G.; Rodolfi, L.; Biondi, N.; Tredici M. R. Microalgae of interest as food source: Biochemical composition and digestibility. *Algal Research* 2019, 42, 1-9.
52. Rudic, V.; Cojocari, A.; Cepoi, L. *Phycobiotechnology-fundamental research and practical achievements*. Chisinau, 2007, 365 p.
53. Becker, W. Microalgae in human and animal nutrition. In: Richmond, A. (Ed.), *Microalgal Culture*. Handbook, Blackwell, Oxford 2004, 8, 312–351.
54. Eldahshan, O.A.; Singab, A.N. Carotenoids. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 2013(2), 225–234.
55. Griffiths, K.; Aggarwal, B.; Singh, R.; Buttar, H.; Wilson, D.; De Meester, F. Food antioxidants and their anti-inflammatory properties: A potential role in cardiovascular diseases and cancer prevention. *Diseases* 2016, 4(28).
56. Capelli, B.; Cysewski, G. Potential health benefits of spirulina microalgae. *Nutrafoods*, 2010, 9, 19–26. <http://dx.doi.org/10.1007/BF03223332> (accessed on March 10, 2023).
57. Belay, A. The potential application of *Spirulina (Arthrospira)* as a nutritional and therapeutic supplement in health management. *The Journal of the American Nutraceutical Association* 2002, 5(2), 27-40.

58. Korotysheva, L. B. Razrabotka i issledovaniye kachestva rassol'nogo syra «Osetinskiy» s laminariyey. *Zhurnal Tekhniko-tehnologicheskoye problemy servisa*, 2015, 5-10.
59. Bolkunov, P. Nauchnaya novizna i prakticheskaya znachimost' morozhenogo biologicheskoy aktivnyy kompleksom spirulina-lon. *Zhurnal Vestnik agrarnoy nauki* 2017, 50-55.
60. Anbuechzian, R.; Valliappan, K.; Zhiyong, L. Prospect of Marine Algae for Production of Industrially Important Chemicals: in Debabrata Das (ed). *Algal Biorefinery: An Integrated Approach*, New York, Capital Publishing Company, 2015.
61. Liang, S.; Liu, X.; Chen, F.; Chen, Z. Current microalgal health food R & D activities in China, in: P.O. Ang (Ed.), *Asian Pacific Phycology. 21st Century Prospect. Challenges*, Springer, Netherlands, Dordrecht, 2004, 45–48.
62. Casco, D. General feature and benefits of spirulina platensis in biology and medicine. Ed. *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2013, 14-18.
63. Milani, A.; Basirnejad, M.; Shahbazi, S.; Bolhassani, A. Carotenoids: biochemistry, pharmacology and treatment. *British Journal of Pharmacology*, 2016. doi:10.1111/bph.13625 (accessed on March 10, 2021).
64. Gammone, MA.; Riccioni, G.; D'orazio, N. Marine carotenoids against oxidative stress: effects on human health. *Marines Drugs*, 2015, 13, 6226–6246. doi: 10.3390/md13106226 (accessed on March 10, 2021).
65. Caragia, S. Peculiarities of the modification of the reproductive system function in males under the influence of biopreparations from algae Spirulina Plantetis. *Academia de Științe a Republicii Moldova*, Chisinau, 2001.
66. Tapiero, H.; Townsend, D. M.; Tew, K. D. The role of carotenoids in the prevention of human pathologies. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 2004, 58, 100–110. doi: 10.1016/j.biopha.2003.12.006 (accessed on March 10, 2021).
67. Morsy, O. M.; Sharoba, A. M.; El-Desouky, A. I.; and al. Production and evaluation of extruded food products by using spirulina algae, 2015.
68. Batista, A. P.; Niccolai, A.; Bursic, I.; and al. Microalgae as Functional Ingredients in Savory Food Products: *Application to Wheat crackers foods* 2019, 8 (611), 1-22. doi:10.3390/foods8120611 (accessed on March 10, 2023).
69. Lipatov, I. V. Razrabotka tekhnologii i retseptur funktsional'nykh produktov s yodsoderzhashchim syr'yem. Peterburg, 2004, 12-13. Disponibil: <https://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-tehnologii-i-retseptur-funktsionalnyh-produktov-s-yodsoderzhaschim-syriem> (accessed on March 10, 2023).
70. Dzhatdoyeva, F. A. Profilirovaniye iod-defitsitnykh zabolevaniy. Moskva, 2005, 1, 25-26.
71. Pavlov, A. V. Sbornik retseptov muchnykh konditerskikh i bulochnykh izdeliy. Moskva, 2014, 296-270.
72. Vafina, L. K. Obosnovaniye kompleksnoy tekhnologii pererabotki burykh vodorosley (Phaeophyta) pri poluchenii funktsional'nykh pishchevykh produktov. Moskva, 2010, 20-23. <https://www.dissercat.com/content/obosnovanie-kompleksnoi-tehnologii-pererabotki-burykh-vodoroslei-phaeophyta-pri-poluchenii> (accesat la 10.03.2023).
73. Salehifar, M.; Shahbazizadeh, S.; Khosravi, Darani K.; Behmadi, H.; Ferdowsi, R. Possibility of using microalgae *Spirulina Platensis* powder in industrial production of Iranian traditional cookies. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology* 2013, 63-72.
74. Fradique, M.; Batista, A.P.; Nunes, M. C.; and al. Incorporation of Chlorella vulgaris and Spirulina maxima biomass in pasta products. Part 1: Preparation and evaluation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2010, 90(10), 1656-1664.
75. Apurav, K.; Kit Wayne, C.; Krishnamoorthy, R.; Yang, T.; Dinh-Toi, C.; Pau-Loke, S. Microalgae: A potential alternative to health supplementation for humans. In: *Food Science and Human Wellness* 2019, 8, 16–24.
76. Gurev, A.; Dragancea, V.; Haritonov, S. Microalgae – non-traditional sources of nutrients and pigments for functional foods. *Journal of Engineering Science*, 2020, 27, 75 – 98.

77. Decision of the Government of the Republic of Moldova No. 68 of 29.01.2009. Flour, semolina and cereal bran. Disponibil online https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=22139&lang=ro (accesat la 10.03.2023).
78. Decision of the Government of the Republic of Moldova No. 774 of 03.07.2007. Sugar. Production and marketing. Disponibil online : https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=31826&lang=ro (accesat la 10.03.2023).
79. Decision of the Government of the Republic of Moldova No. 434 of 27.05.2010. Edible vegetable oils. Disponibil online : https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=97602&lang=ro (accesat la 10.03.2023).
80. Decision of the Government of the Republic of Moldova No. 229 of 29.03.2013. Regarding the Approval of the Sanitary Regulation on Food Additives. 2013. Disponibil online: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=109707&lang=ro (accesat la 20.03.2023).
81. Decision of the Government of the Republic of Moldova No. 158 of 29.03.2019. Milk and dairy products. Disponibil online: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=113282&lang=ro (accesat la 20.03.2023).
82. Rudic, V.; Turtă, C.; Bulimaga, V. Process for cultivating the cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Brevet MD2386*, 2004.
83. Rudic, V.; Bulimaga, V.; Chiriac, T. Technologies for obtaining new immunomodulatory bioremedies of algal origin. *Buletinul AȘM. Stiințe biologice, chimice și Agricole* 2004, 294 (3), 95-99.
84. Rudic, V.; Denchikova, L.; Scutaru, Iu. Pigmentis of fotosyntetic apparatus in *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitl. *International Journal of Algae* 2000, 2(2), 91-95.
85. Ritchie, R. J. Universal chlorophyll equations for estimating chlorophylls a, b, c, and d and total chlorophylls in natural assemblages of photosynthetic organisms using acetone, methanol, or ethanol solvents. *Photosynthetica* 2008, 46, 115–126.
86. SR 90: 2007 Wheat flour. Methods of analysis; Romanian ASRO Standardization Association: Bucharest, Romania, 2007.
87. GOST 14033-96. Kreker (sukhoye pechen'ye). Obshchiye tekhnicheskiye usloviya.
88. Popescu L., Bantea-Zagareanu V., Gudima A. Sensory analysis of food products. Tehnica-UTM, Chișinău, RM, 2020, 84 p.
89. ISO 6658:2017 Sensory analysis - Methodology - General guidance; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2017.
90. SR 91:2007 Bread and bakery products. Methods of analysis. Romanian Standards Association ASRO: Bucharest, Romania, 2007.
91. Internațional. *Approved Methods of American Association of Cereal Chemists*, X ed.; American Association of Cereal Chemists: St. Paul, MN, SUA, 2000.
92. Shmoylova, R. A.; Minashkin, V. G.; Sadovnikova, N. A.; Shuvalova, Ye. B. Teoriya statistiki, Moskva, *Finansy i statistika*, 2014 p.
93. Sehn, G.; Steel, C. Classification of whole wheat flour using a dimensionless number. *Journal of Food Science and Technology -Mysore- September* 2017, 54(12):1-10. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2811-5> (accessed on March 2, 2021).
94. Decision of the Government of the Republic of Moldova No. 775 of 03.07.2007. Bakery products and pasta. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=97589&lang=ro (accessed on March 20, 2023).
95. Kozimina, N. Biochimia hlebopecenia. *Izd. Pischevaia promishlenosti*, Moskva, 1971, 437 p.

CAPITOLUL VI. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR LACTATE FERMENTATE CU ADAOSURI VEGETALE

Viorica BULGARU, Tatiana CUȘMENCO, Liliana POPESCU, Tatiana CEȘKO, Alexandra SAVCENCO, Alexei BAERLE, Ruslan ȚĂRNA, Artur MACARI, Rodica STURZA, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Elisaveta SANDULACHI, Angela GUREV, Pavel TATAROV

6.1 Proprietăți reologice și de textură ale iaurtului din amestec de lapte de capră și de vacă cu fructe

Îmbunătățirea proprietăților reologice ale produselor alimentare se reflectă pozitiv asupra desfășurării procesului tehnologic și asupra calității produsului [1].

Textura este un indicator de calitate esențial în evaluarea calității iaurtului. Pentru produsele alimentare, conform ISO, textura reprezintă ansamblul atributelor reologice și structurale perceptibile de către receptorii mecanici, tactili și, după caz, vizuali [2].

Pe baza curbelor de modelare obținute experimental, se realizează calculul timpului de gelifiere. Dacă se stabilește și curba de acidifiere, se poate evalua valoarea pH-ului de gelifiere. Cunoașterea proprietăților dinamice, cum ar fi modulul elastic G' și G'' , permit estimarea celorlalte proprietăți viscoelastice liniare, precum și a comportamentului fluidului în alte tipuri de deformări, cum ar fi întinderea [3].

Scopul lucrării este de a studia vâscozitatea iaurtului obținut din lapte de capră și a iaurtului din amestec de lapte de capră și de vacă cu adaos de fructe blănșate.

Materiile prime utilizate, datorită compoziției chimice diferite, prevăd rezultate diferite pentru proprietățile reologice ale produsului finit. Iaurtul clasic din lapte de capră are un coagul mai puțin consistent în comparație cu iaurtul din lapte de vacă [4].

Cea mai comună metodă de îmbunătățire a texturii iaurturilor este creșterea conținutului de substanță uscată din lapte, care poate fi realizată prin evaporare sau prin adăugarea de lapte praf degresat, proteine din lapte sau agenți de îngroșare [5] sau hidrocoloizi precum guma xantan, caragenanul, guma guar și pectina, sunt polimeri hidrofilii utilizați în mod obișnuit pentru a conferi produselor alimentare proprietăți de îngroșare, stabilizare, gelificare și emulsionare [9]. Astfel de hidrocoloizi ar putea fi conținute în fructe, care, pe lângă proprietățile funcționale, pot influența pozitiv vâscozitatea iaurtului.

Laptele de capră are un conținut mai mic de cazeină și o capacitate de coagulare mai mică. Această diferență în ceea ce privește puterea de coagulare este atribuită nivelurilor scăzute de α S1-cazeină din laptele de capră în comparație cu laptele de vacă, fiind un motiv esențial pentru care laptele de capră este considerat mai ușor de digerat decât laptele de vacă. Cazeina din laptele de capră este hidrolizată 96 %, în comparație cu 76 – 90 % cazeină din laptele de vacă. Rezultatul este atribuit nivelului mai ridicat de β -cazeină și unui nivel mai scăzut de α S1-cazeină din laptele de capră [6, 7].

Proprietățile reologice ale iaurtului sunt determinate de condițiile de producție și de compoziția acestuia [7, 8].

Materiale și metode. Laptele de capră conform Standardului Moldovenesc 317:2015 "Lapte crud de capră și de oaie Specificații". Laptele de vacă conform HG nr 158, din 07.03.2019 cu privire la aprobarea Reglementării tehnice "Lapte și produse lactate". Cultura Starter, care conține *Lactobacillus delbrueckii ssp Bulgaricus* și *Streptococcus salivarius ssp thermophilus* pentru inoculare directă. Lapte praf 26%, conform HG nr 158, din 07.03.2019 cu privire la aprobarea Reglementării tehnice "Lapte și produse lactate". Fructe de aronia, piersică, zmeură, căpșună, din producția locală, conservate sub formă de piureu, conform cerințelor HG nr. 221 din

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

16.03.2009 cu privire la aprobarea regulamentului privind criteriile microbiologice pentru produsele alimentare. Zahăr, în conformitate cu cerințele HG nr. 774, reglementări tehnice "Zahăr. Producerea și comercializarea".

Prepararea iaurtului s-a realizat conform tehnologiei de obținere a iaurtului clasic prin metoda de termostatare. În iaurt s-au adăugat fructe blanșate de aronia, piersică, zmeură, căpșună în concentrație de 10% din compoziția iaurtului, Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1

Notificarea probelor			
Codul probei Seria I	Descrierea probei	Codul probei Seria II	Descrierea probei
P1	Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%, iaurt clasic	P6	Lapte de capră 100%, iaurt clasic
P2	Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+aronia	P7	Lapte de capră 100%+aronia
P3	Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+piersică	P8	Lapte de capră 100%+piersică
P4	Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+zmeură	P9	Lapte de capră 100%+zmeură
P5	Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+căpșună	P10	Lapte de capră 100%+căpșună

Evaluarea texturii, s-a efectuat după metoda descrisă de Friedman [10], evaluarea vâscozității iaurtului, realizată la vîscometrul Brookfield DV3T [11], pH-ul a fost determinat cu ajutorul unui pH-metru TESTO 205 [12], conținutul total de substanță uscată, conform SM EN ISO 5534:2004/AC:2017 [13], analiza statistică a datelor s-a realizat cu utilizarea programului Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft, Redmond, WA, USA).

Rezultate și discuții. Proprietățile reologice ale produselor lactate fermentate sunt influențate de mai mulți factori tehnologici: temperatura, tratamentul termic, procesul de răcire și tipul culturii starter (temperatura și durata de fermentare) [14].

Temperatura tratamentului termic trebuie să fie apropiată de 95°C. Dannenberg și Kessler (1988) au arătat relația strânsă dintre proprietățile reologice și gradul de denaturare a β -lactoglobulinei: între 60 și 90 %, fermitatea gelului obținut crește considerabil. În funcție de procesul de încălzire și de intensitatea termică, o parte de β -lactoglobulină și α -lactoalbumină este legată de cazeină. Acest lucru determină proprietățile reologice ale iaurtului [15].

De asemenea, procesul de răcire crește fermitatea gelului. La răcire, legăturile hidrofobe dintre cazeină sunt înlocuite treptat cu legături necovalente, cum ar fi legăturile de hidrogen, dipolare și electrostatice, care sunt responsabile pentru creșterea fermității gelurilor [16].

Microorganismele din cultura starter determină vâscozitatea ulterioară a produsului finit. Exopolimerii produși de bacterii sunt adesea cauza unei structuri fluide a iaurtului sau a unui gel lactic dur.

Pentru un proces de fermentare optim, se recomandă respectarea regimului de temperatură, specific tipului de culturi starter utilizate, deoarece o fermentare prelungită la o temperatură scăzută duce la scăderea vâscozității produsului finit. La o temperatură de 45 °C, vâscozitatea devine mai mare datorită creșterii cantității de exopolizaharide.

Valorile pH-ului obținut (Tabelul 6.2) sunt specifice tipului de microorganisme din cultura starter utilizată, în funcție de curba de creștere a acestora și susțin formarea completă a gelului lactic. Iaurtul cu adaos de zmeură și căpșună în ambele serii a prezentat valori mai mici ale pH-ului față

de iaurt clasic, datorită conținutului mai mare de acizi organici din aceste fructe, care nu prezintă modificări semnificative pe întreg procesul de fermentare. Substanța uscată joacă un rol important în formarea texturii produsului finit. Atunci când conținutul total de substanțe solide crește, intensitatea forțelor de atracție dintre micellele de cazeină scade, crește capacitatea de reținere a apei și scade contracția gelului, porozitatea și procesul de sinereza [4].

Tabelul 6.2

Probă	Evoluția pH-ului în timpul fermentării iaurtului			
	Inițial	Timpul, ore		
		2	4	6
Seria I				
P1	6,25±0,21	6,25±0,20	6,25±0,21	6,25±0,20
P2	6,24±0,12	6,24±0,12	6,24±0,13	6,24±0,16
P3	6,07±0,20	6,07±0,19	6,07±0,20	6,07±0,21
P4	5,83±0,20	5,83±0,18	5,83±0,18	5,83±0,18
P5	5,94±0,14	5,94±0,14	5,94±0,12	5,94±0,15
Seria II				
P6	6,28±0,12	6,28±0,13	6,28±0,11	6,28±0,11
P7	6,10±0,13	6,10±0,12	6,10±0,15	6,10±0,11
P8	6,03±0,16	6,03±0,16	6,03±0,18	6,03±0,17
P9	5,55±0,11	5,55±0,11	5,55±0,11	5,55±0,13
P10	5,75±0,21	5,75±0,19	5,75±0,19	5,75±0,19

Notă: P1 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%, iaurt clasic, P2 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+aronia, P3 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+piersică, P4 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+zmeură, P5 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+căpșună, P6 - Lapte de capră 100%, iaurt clasic, P7 - Lapte de capră 100%+aronia, P8 - Lapte de capră 100%+piersică, P9 - Lapte de capră 100%+zmeură, P10 - Lapte de capră 100%+căpșună.

Fructele adăugate, datorită conținutului ridicat de fibre și, respectiv, conținutului de hidrocoloizi, îmbunătățesc acest parametru, deși etapa de blanșare, efectuată incorect, poate crește conținutul de apă în produsul finit [17]. În Tabelul 6.3 se observă o creștere a conținutului de substanță uscată doar pentru unele probe de iaurt cu fructe față de iaurt clasic, respectiv 24,24 % iaurt cu aronia, 26,56 % iaurt cu zmeură.

Tabelul 6.3

Indice de calitate	Conținutul total de substanță uscată în iaurt				
	Probe de iaurt				
Substanță uscată, %	Seria I				
	P1	P2	P3	P4	P5
	18,63±0,01	24,24±0,02	22,98±0,02	26,56±0,03	18,78±0,01
Substanță uscată, %	Seria II				
	P6	P7	P8	P9	P10
	15,27±0,02	25,86±0,02	17,88±0,03	18,05±0,02	16,19±0,01

Notă: P1 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%, iaurt clasic, P2 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+aronia, P3 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+piersică, P4 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+zmeură, P5 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+căpșună, P6 - Lapte de capră 100%, iaurt clasic, P7 - Lapte de capră 100%+aronia, P8 - Lapte de capră 100%+piersică, P9 - Lapte de capră 100%+zmeură, P10 - Lapte de capră 100%+căpșună

Proprietățile mecanice sunt legate de reacția produsului la comprimare, sunt cinci caracteristici primare: fermitate, coezivitate, vâscozitate, elasticitate, adezivitate și trei caracteristici secundare: fracturabilitate, masticabilitate și gumozitate [18].

Iaurtul din seria I, pentru parametrii de textură (Tabelul 6.4), a prezentat valori mult mai mari decât iaurtul din seria II, ceea ce coincide cu conținutul de substanță uscată totală, respectiv calitatea coagulului format, datorită prezenței fracțiunilor de cazeină specifice laptelui de vacă.

Fruitele adăugate în iaurt au avut un impact pozitiv asupra parametrilor de textură, posibil datorită hidrocoloizilor conținuți care conferă iaurtului proprietăți de îngroșare, stabilizare, gelificare și emulsionare și datorită legăturii polifenolilor cu proteinele [19].

Tabelul 6.4

Valorile parametrilor de textură a iaurtului				
Probe	Guminozitate, g	Fermitate, g	Adezivitate, N·s	Lipiciozitate, g
Seria I				
P1	27,41±0,01	28,12±0,01	94,21±0,02	14,52±0,02
P2	27,92±0,03	28,20±0,02	94,13±0,01	14,64±0,01
P3	33,32±0,02	30,16±0,01	119,70±0,11	15,12±0,02
P4	42,10±0,01	35,12±0,01	174,71±0,26	18,10±0,03
P5	40,43±0,01	35,09±0,01	162,31±0,12	18,22±0,01
Seria II				
P6	15,01±0,02	19,02±0,03	20,12±0,01	11,10±0,03
P7	13,43±0,01	18,10±0,01	11,20±0,03	8,62±0,01
P8	19,52±0,02	23,21±0,02	25,33±0,02	11,14±0,04
P9	21,11±0,03	24,11±0,02	36,21±0,01	11,61±0,01
P10	16,21±0,02	20,03±0,02	16,11±0,01	9,94±0,02

Notă: P1 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%, iaurt clasic, P2 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+aronia, P3 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+piersică, P4 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+zmeură, P5 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+căpșună, P6 - Lapte de capră 100%, iaurt clasic, P7 - Lapte de capră 100%+aronia, P8 - Lapte de capră 100%+piersică, P9 - Lapte de capră 100%+zmeură, P10 - Lapte de capră 100%+căpșună.

Gelurile de iaurt sunt de tip solid moale, iar aceste rețele sunt sisteme relativ dinamice predispușe la rearanjamente structural [20]. Fruitele adăugate în iaurt influențează parametrii vâscoelastici mai mult prin intermediul unor componente prezente în compoziția lor [21]. Conținutul mai mare de substanță uscată al probelor de iaurt cu adaos de fructe de aronia și de piersică indică valori mai mari pentru parametrii G' și G'' , respectiv pentru iaurtul din seria II (100% lapte de capră).

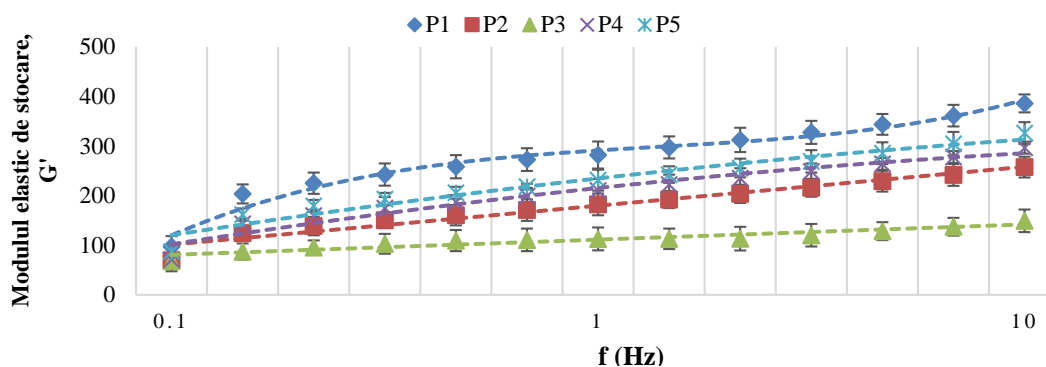


Figura 6.1 Modulul elastic de stocare (G') din frecvența iaurturilor, seria I: P1 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%, iaurt clasic, P2 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+aronia, P3 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+piersică, P4 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+zmeură, P5 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+căpșună.

Analizând curbele din Figurile 6.1 - 6.4, toate probele de iaurt au prezentat caracteristici vâscoelastice, G' fiind mai mare decât G'' pe toată gama de frecvențe. Modulul G' este responsabil pentru fermitatea gelului format prin interacțiunile proteină-proteină [22].

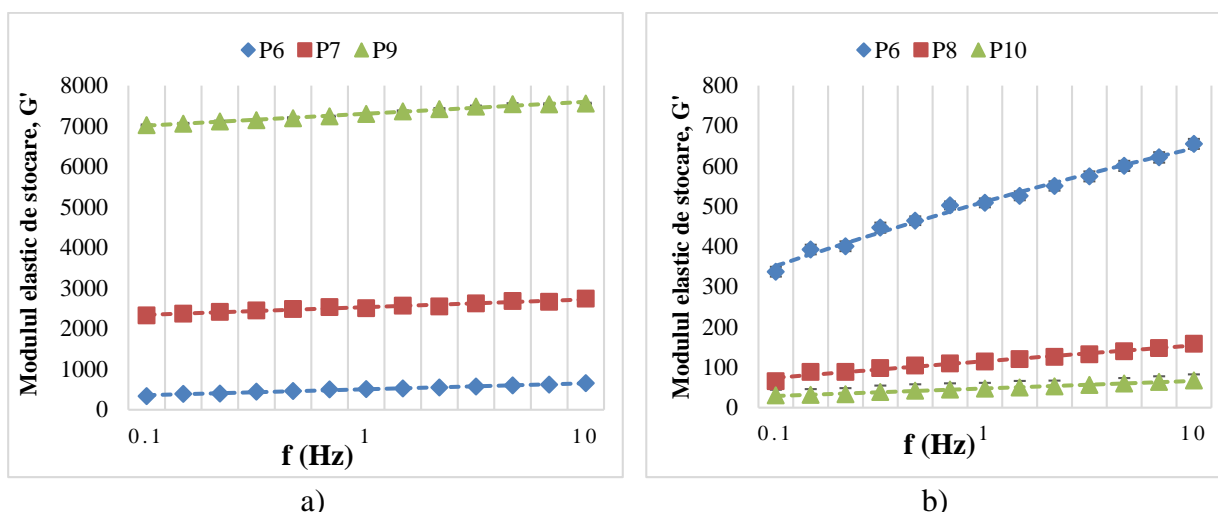


Figura 6.2 Modulul elastic de stocare (G') din frecvența iaurturilor, seria II, (a, b): P6 - Lapte de capră 100%, iaurt clasic, P7 - Lapte de capră 100%+aronia, P8 - Lapte de capră 100%+piersică, P9 - Lapte de capră 100%+zmeură, P10 - Lapte de capră 100%+căpșună

Fabricarea iaurtului din amestec de lapte de capră și lapte de vacă a contribuit la formarea unui gel de iaurt mai tare (seria I), ceea ce este în concordanță cu rezultatele din Figurile 6.1 - 6.4, datorită unui conținut mai mare de α caseină în laptele de vacă în comparație cu laptele de capră.

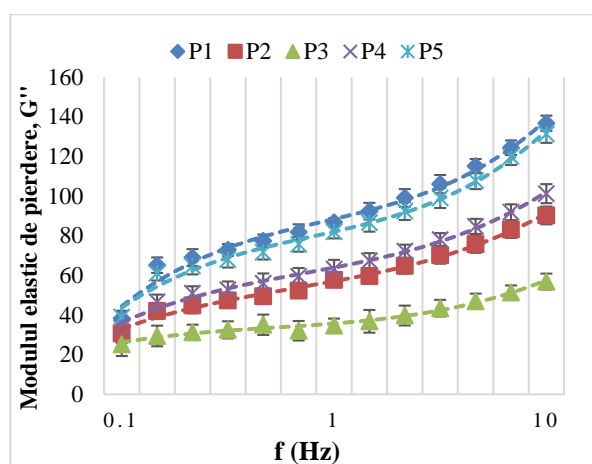


Figura 6.3 Modulul elastic de pierdere G'' , din frecvența iaurturilor, seria I: P1 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%, iaurt clasic, P2 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+aronia, P3 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+piersică, P4 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+zmeură, P5 - Lapte de capră 50%+lapte de vacă 50%+căpșună.

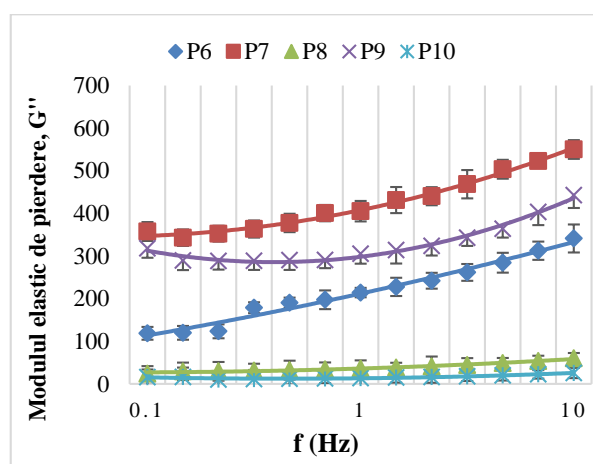


Figura 6.4 Modulul elastic de pierdere G'' , din frecvența iaurturilor, seria II: P6 - Lapte de capră 100%, iaurt clasic, P7 - Lapte de capră 100%+aronia, P8 - Lapte de capră 100%+piersică, P9 - Lapte de capră 100%+zmeură, P10 - Lapte de capră 100%+căpșună.

În cazul gelurilor lactate, modulul de elasticitate G' caracterizează energia conservată de ciclul de deformare și fermitatea gelului, care este determinată de interacțiunile proteină-proteină. Formarea curbelor G' și G'' depinde de caracteristicile materialului, dar și de valorile variabilelor independente, frecvență, timp, temperatură, efort, [23].

6.2 Evoluția indicatorilor fizico-chimici și a proprietăților funcționale ale iaurtului cu fructe în timpul depozitării

Laptele de capră are o compoziție superioară laptelui de vacă datorită efectelor sale nutritive, tonifiante, antirahitice, antianemice și antiinfecțioase [24]. Laptele de capră are avantaje tehnologice față de laptele de vacă, dimensiunile globulelor de grăsime mai mici care asigură o textură mai fină în produsele lactate. Laptele de capră, datorită unui conținut mai mare de β -caseină, formează un gel cu o rețea mai slabă în comparație cu laptele de vacă, în care predomină conținutul de α -caseină [6, 14].

Produsele lactate fermentate sunt alimente cu o proprietăți funcționale înalte datorită caracteristicilor senzoriale plăcute și potențialului lor de a menține și îmbunătăți sănătatea consumatorului, dar și pentru o posibilă schimbare a gustului și, în consecință, a cerințelor tuturor categoriilor de consumatori- se propune o gamă largă de produse lactate îmbogățite cu fructe, cereale, fibre și alți aditivi cu valoare biologică ridicată [25].

Fructele sunt valoroase pentru conținutul de carbohidrați, vitamine, minerale, pigmenți și alte substanțe biologice active [26]. Fructele de aronia, zmeură, căpșună au un efect alcalinizant în organism și sunt considerate produse care influențează favorabil sănătatea consumatorului prin reducerea riscul de apariție a bolilor cornice [27]. Activitatea lor antimicrobiană este determinată de conținutul ridicat de compuși fenolici. Printre aceștia se numără taninurile, flavonoidele, glicozidele, acizii fenol-carboxilici, alcoolii fenolici, antocianii și fenolii simpli, Tabelul 6.5 [28].

Stabilitatea în timp a produselor lactate este o problemă pentru industria produselor lactate, deoarece unele procese (oxidarea) pot duce la scăderea calității iaurtului. Stabilitatea la oxidare a laptelui și a produselor lactate depinde de concentrația de vitamine, carotenoide, polifenoli, antociani etc. [29].

Tabelul 6.5

Indicii fizico-chimici ai fructelor de căpșună, zmeură și aronia [29, 30]

Indicatorii fizico-chimici	Căpșună	Zmeură	Aronia
Substanță uscată totală, %	10,00±0,23	9,75±0,26	12,10±0,21
Aciditatea activă, pH	3,51±0,09	3,50±0,05	3,50±0,08
Aciditatea titrabilă, %	1,03±0,14	1,10±0,18	0,96±0,11
Activitatea apei, a_w	0,988±0,006	0,982±0,009	0,985±0,005
Acid L-hidroascorbic, mg/100g	46,6 ± 0,3	34,2 ± 0,2	40,2 ± 0,2
Conținut de polifenoli, mg EAG/100 g SU	295,0 ± 8,5	288,9 ± 8,8	719 ± 8,7
Conținut de antocieni, mg/100g SU	33,3 ± 0,5	35,7 ± 0,4	357 ± 0,2
Potențial antioxidant, K, mg AA/g SU	15,4 ± 0,1	3,8 ± 0,2	26,4 ± 0,2

Scopul cercetării este analiza indicilor de calitate a iaurtului din amestec de lapte de capră și a lapte de vacă cu adaos de fructe blanșate în timpul depozitării.

Materiale și metode. Prepararea iaurtului s-a realizat conform tehnologiei de obținere a iaurtului clasic prin metoda de termostatare. În iaurt s-au adăugat fructe blanșate de aronia, zmeură, căpșună. Sortimentul de iaurt obținut este prezentat în Tabelul 6.6.

Notificarea probelor de iaurt cu fructe

Codul probei	Descrierea probei
P1	50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor
P2	45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10 % aronia
P3	45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10 % zmeură
P4	45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10 % căpșună

Metode de analiză a calității iaurtului cu fructe. Determinarea acidității titrabile conform ISO/TS 11869 [12], pH-ul a fost determinat cu ajutorul unui pH-metru cu electrozi de sticlă [12], conținutului de substanță uscată s-a determinat prin metoda standard de uscare la etuvă la $102 \pm 2^\circ\text{C}$, conform SM EN ISO 5534:2004/AC:2017 [13], activitatea apei a fost determinate conform metodei descrisă de Powitz [30], vâscozitatea a fost determinată cu ajutorul reometrului "Brookfield DV - III" [11], conținutului de vitamina C prin titrarea cu extract pregătit cu soluție indicator de 2,6 diclorfenolindofenol 0,001 N [31], conținutul de carotenoide prin determinarea fotometrică a concentrației masice de caroten în soluția obținută după extragerea carotenoidelor cu un solvent organic și purificarea substanțelor însoțitoare cu ajutorul colorantului prin cromatografie pe coloană [32], conținutului de antociană a fost determinată prin metoda spectrofotometrică la 540 nm, extrasă cu o soluție de alcool etilic 95% și HCl 1,5 n până la decolorare [33], conținutul total de polifenoli a fost determinat prin metoda Folin-Ciocalteu [34], potențialul antioxidant a fost determinat conform [35, 36]. Analiza statistică a rezultatelor a fost realizată prin programul Microsoft Office Excel versiunea 2010.

Analiza indicatorilor fizico-chimici ai iaurtului cu fructe la depozitare. Proprietățile fizico-chimice și valoarea biologică a iaurtului cu fructe au fost analizate în timpul depozitării în prima zi, în a 5-a, în a 10-a și în a 15-a zi, când structura iaurtului a devenit mai compactă, iar gustul și mirosul au fost mai bine evidențiate.

Figura 6.5 prezintă evoluția acidității titrabile a iaurtului cu fructe pe durata depozitării, unde pentru P1 aciditatea titrabilă crește cu 9,3 %, pentru P2 - 13,3 %, proba P3 - 30,7 % și pentru proba P4 aciditatea titrabilă crește cu 21,4 %. Aceste rezultate indică că iaurtul este un mediu favorabil pentru dezvoltarea bacteriilor lactice [37].

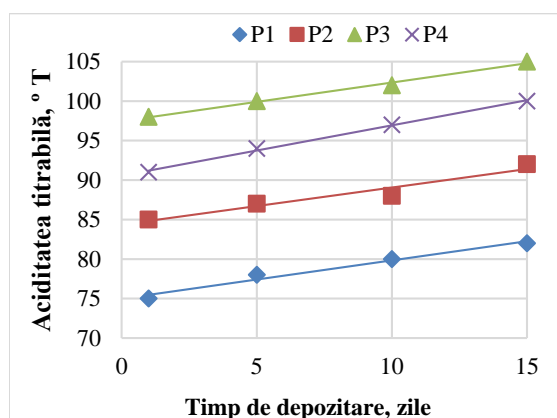


Figura 6.5 Evoluția acidității titrabile a iaurtului cu fructe la depozitare.

Notă: P1-50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună

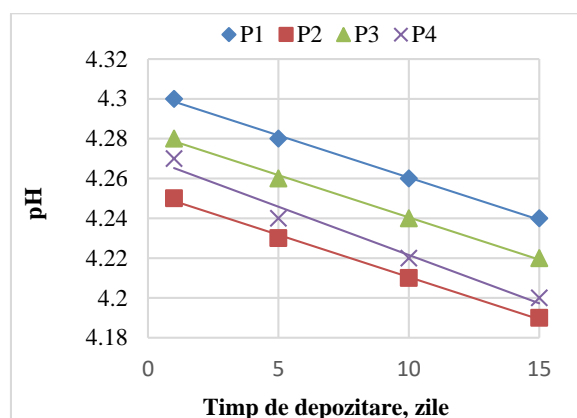


Figura 6.6 Evoluția pH-ului iaurtului cu fructe la depozitare.

Fructele de aronia, căpșună și zmeură introduse în iaurt au o aciditate ridicată (Tabelul 6.5), conducând astfel la creșterea acidității titrabile în comparație cu proba-martor, dar menținând-o în intervalul valorilor admise, conform documentului normative în vigoare [38].

În tehnologia de fabricare a iaurtului nu se acceptă un pH mai mic de valoarea 4,0, deoarece excesul de acid lactic influențează negativ activitatea vitală a microorganismelor benefice din produsul finit [39], reducând astfel beneficiile produsului asupra sănătății consumatorului [40]. pH-ul probelor de iaurt scade odată cu creșterea duratei de depozitare (Figura 6.6), datorită activității metabolice a culturii starter.

Temperatura de refrigerare este responsabilă de scăderea pH-ului probelor de iaurt în timpul depozitării în prezența microorganismelor termofile din iaurt [41]. Modificarea pH-ului în timpul depozitării a arătat valori ușor în descreștere cu circa până la 1,5 % pentru toate probele de iaurt cu fructe. Rezultate similare, cu valori ale pH-ului în scădere și valori ale acidității titrabile în creștere pentru iaurt în timpul depozitării au fost obținute și de autorii [42]. Valori în creștere a pH-ului poate fi influențată de creșterea conținutului de substanță uscată. Creșterea cantității totale de substanță uscată din lapte a avut un efect semnificativ asupra scăderii ratei pH-ului în timpul fermentării [43], iar conținutul de substanță uscată nu a avut nici un efect negativ asupra activității culturii starter sau a timpului de coagulare, conform [8].

Tabelul 6.7

Ecuatiile de regresie și coeficienții de corelație R^2 pentru determinarea valorilor acidității titrabile și a pH-ului probelor de iaurt cu fructe în timpul depozitării

Probă	Ecuatia de regresie		Coeficienți de corelație	
	Aciditatea titrabilă	pH	Aciditatea titrabilă	pH
P1	$y = 0,4853x + 74,989$	$y = -0,0038x + 4,3047$	$R^2 = 0,9752$	$R^2 = 0,8584$
P2	$y = 0,4695x + 84,361$	$y = -0,0042x + 4,2529$	$R^2 = 0,9391$	$R^2 = 0,9973$
P3	$y = 0,6366x + 90,577$	$y = -0,0042x + 4,2829$	$R^2 = 0,9973$	$R^2 = 0,9973$
P4	$y = 0,4898x + 97,454$	$y = -0,0042x + 4,2675$	$R^2 = 0,9934$	$R^2 = 0,9752$

Notă: P1: 50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună

Analiza ecuațiilor de regresie și a corelației coeficientului R^2 (pătratul coeficientului Pearson) în timpul depozitării probelor de iaurt (Tabelul 6.7) arată credibilitatea rezultatelor obținute ($R^2 = 0,9752 - 0,9973$).

Zaharurile din fructe împreună cu proteinele din lapte (cazeina), influențează conținutul de substanță uscată a iaurtului [19], respectiv calitatea coagulului format. Fructele adăugate în iaurt au avut un impact pozitiv asupra indicilor de textură, datorită hidrocoloizilor conținuți care conferă produselor alimentare proprietăți de îngroșare, stabilizare, gelificare și emulsionare [44], iar polifenolii- datorită legăturii lor cu proteinele [45], această ipoteză fiind susținută de rezultatele obținute pentru probele de iaurt la depozitare, în special pentru iaurtul cu aronia, care s-a evidențiat printr-un conținut ridicat de polifenoli (Figura 6.13), precum și printr-un conținut mai mare de substanță uscată totală (Figura 6.7). Rezultatele din Figura 6.7 privind conținutul substanța uscată totală prezintă valori mai mari pentru P2 (iaurt cu aronia) valoarea maximă este de la 18,45 % în prima zi și o creștere până la 19,15 % în a 15-a zi, în comparație cu P1 (iaurt clasic) cu o valoare de 17,57 %, datorită scăderii gradului de sinereză.

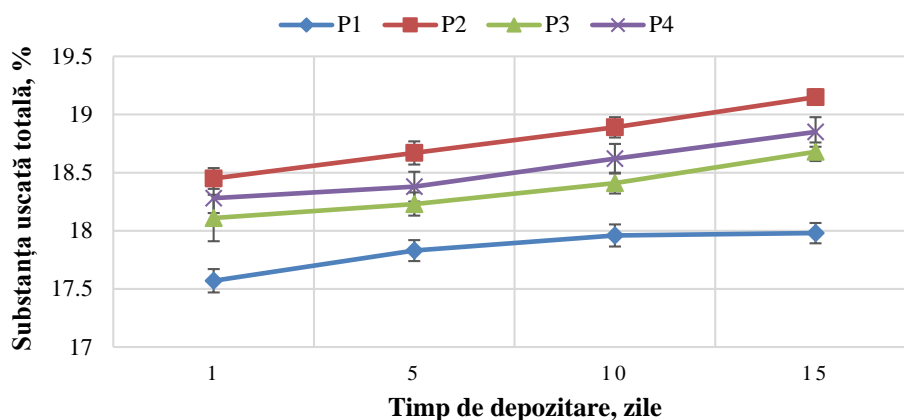


Figura 6.7 Variația conținutului de substanță uscată în iaurtul cu fructe la depozitare.

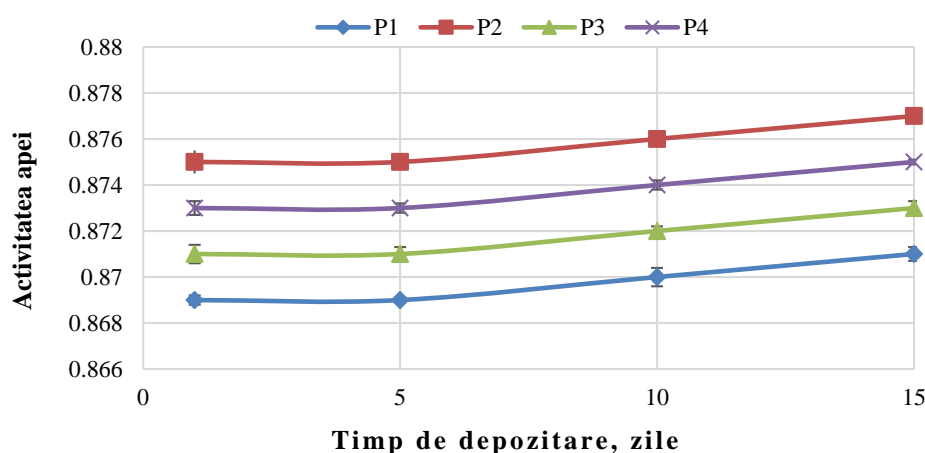


Figura 6.8 Variația activității apei din iaurtul cu fructe la depozitare. P1: 50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

În vederea evaluării stabilității probelor de iaurt cu fructe la păstrare, s-a determinat activitatea apei. Stabilitatea și siguranța iaurtului depinde în mod direct de valoarea activității apei, ce poate fi aplicată în moduri utile pentru prezicerea creșterii bacteriilor, drojdiilor sau mușcăiurilor [46], pentru a avea un iaurt cu un termen de valabilitate mai mare. În cazul probelor analizate, valoarea activității apei crește în timpul depozitării iaurtului cu fructe, respectiv crește și numărul de bacterii lactice. P2 prezintă rezultate bune pentru valorile activității apei la depozitare comparativ cu celelalte probe, la a 15-a zi de depozitare 0,877, Figura 6.8.

Proprietățile reologice ale iaurtului sunt determinate de condițiile de obținere și de compoziția materiilor prime. Perturbarea echilibrului dintre componentii laptelui are un impact direct asupra proprietăților reologice ale iaurtului [47]. FAO și OMS recomandă ca la fabricarea iaurturilor fortificate să se utilizeze o concentrație de 5-15 % fructe [48, 49]. Pectina și fructoza din fructe îmbunătățesc consistența și vâscozitatea iaurtului. Pectinele sunt adăugate în produsele lactate acide pentru a reduce procesul de sinereză [50]. Pectina este absorbită ireversibil pe suprafața cazeinei, ceea ce conduce la o creștere a repulsiei sterice și, astfel, la scăderea puterii de agregare a acesteia [51, 52].

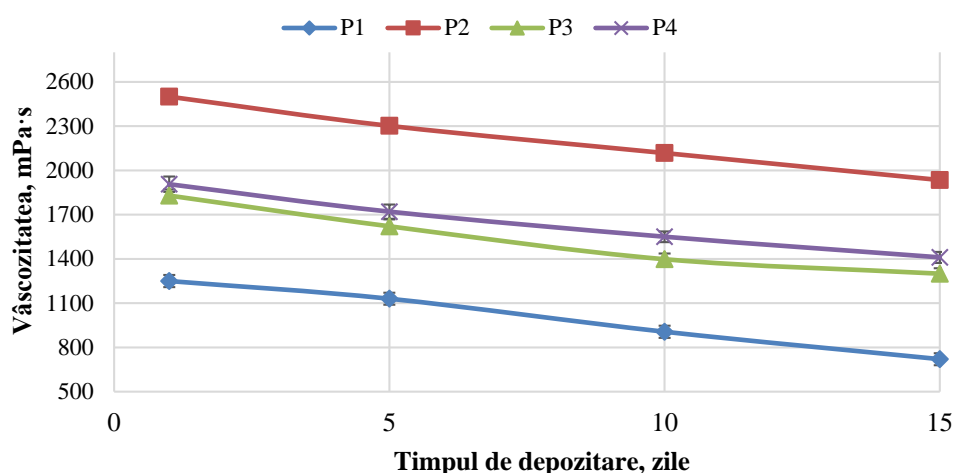


Figura 6.9 Variația valorilor vâscozității iaurtului cu fructe la depozitare. P1: 50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

Modificarea valorilor vâscozității iaurtului de fructe sunt prezentate în Figura 6.9. Vâscozitatea tuturor probelor de iaurt cu fructe scade odată cu creșterea duratei de depozitare. Cele mai mari valori la depozitare, 2500 mPa·s prima zi și 1935 mPa·s în a 15-a zi, au fost înregistrate pentru P2 (iaurt cu aronia), proba în care s-a format un coagul mai stabil și bine format în comparație cu celelalte probe, proces explicat prin raportul dintre fracțiunile de cazeină, raportul cazeină:proteine serice din materiile prime și prin legăturile proteinelor din lapte cu polifenolii din aronia. Acest lucru confirmă faptul că adaosul de aronia contribuie mai mult, în comparație cu căpșuna și zmeura, la reducerea procesului de sinereză în structura gelului și la formarea unui gel stabil în timp, ca urmare a aranjării sale în rețeaua de proteine [16].

Analiza proprietăților funcționale ale iaurtului cu fructe în timpul depozitării. Adaosul fructelor în iaurt permite regularea conținutului de vitamine, carbohidrați, minerale și fibre alimentare. De asemenea, conferă un gust și un miros pronunțat, precum și un aspect atractiv.

Acidul ascorbic este unul dintre cei mai puternici antioxidanți naturali. Este principalul antioxidant hidrosolubil prezent în lapte, iar activitatea de eliminare a radicalilor liberi a acidului ascorbic se datorează potențialului său redox scăzut (330 mV) [53].

În Figura 6.10 este prezentată variația conținutului de vitamina C în probele de iaurt în timpul depozitării, unde se observă o scădere a valorilor acestuia, deoarece oxidarea acidului ascorbic depinde de temperatură, lumină, oxigen, cantitatea de catalizatori, sarcina sa principală fiind protecția acizilor grași polinesaturați și a compușilor biochimici. Din asortimentul de iaurt, P4 (iaurt cu căpșună) are cel mai mare conținut de vitamina C. În prima zi de depozitare P4 are o valoare de 47,87 mg/100g și în a 15-a zi de depozitare- 25,18 mg/100g, scăzând în timpul depozitării cu 32,45%. Conținutul de vitamina C al P3 (iaurt de zmeură) a scăzut cu 18,70%, P2 (iaurt de aronia) cu 25,10%, deoarece vitamina C este instabilă la un mediu alcalin, oxigen, lumină și căldură, pierderile sunt substanțiale în toate probele, inclusiv în proba martor.

Produsele lactate sunt recunoscute după potențialul de activitate antioxidantă, datorită conținutului de compuși antioxidanți, cum ar fi cazeina din lapte și proteinele din zer [54]. În plus, laptele conține o varietate de compuși antioxidanți, și anume tioli cu greutate moleculară mică, ascorbat, tocoferol, retinol și carotenoizi. Carotenoizii sunt fitonutrienți răspândiți, pigmenți din fructe datorită rolului lor provitaminic și antioxidant [55].

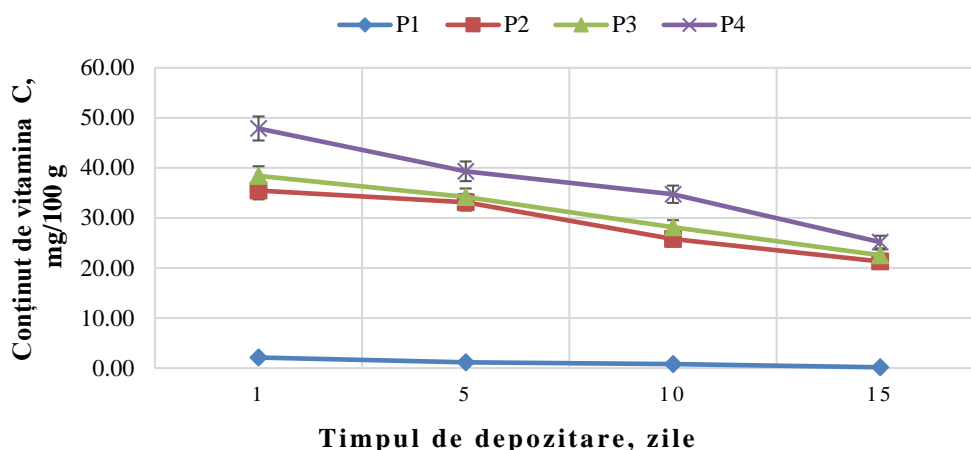


Figura 6.10 Variația conținutului de vitamina C în iaurtul cu fructe la depozitare. P1: 50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

Variația conținutului de carotenoizi în iaurtul cu fructe în timpul depozitării este prezentată în Figura 6.11, unde se observă o scădere în toate probele, deoarece carotenoizii nu sunt stabili în timp, absorb oxigenul și trec astfel printr-un proces de oxidare. Acest lucru se explică prin faptul că au molecule lipofile cu tendință de a se acumula în membrana globulelor de grăsime din iaurt.

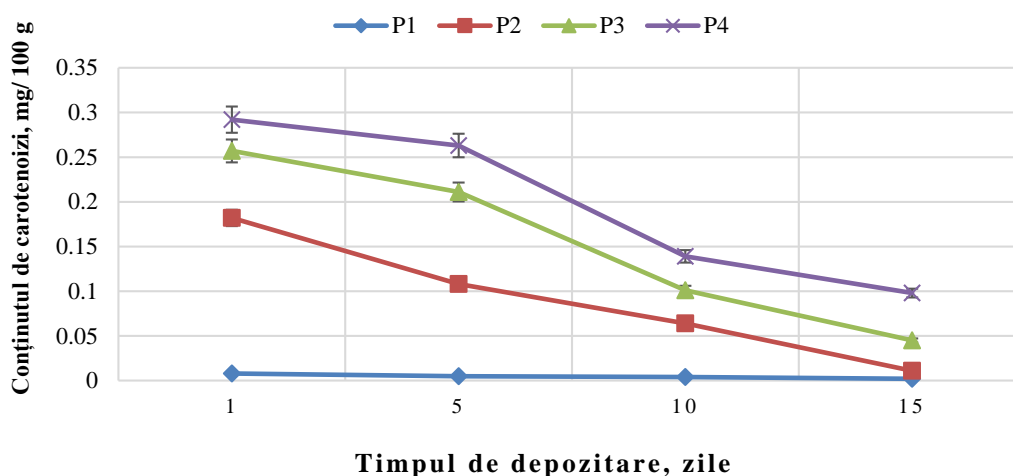


Figura 6.11 Variația conținutului de carotenoizi în iaurtul cu fructe la depozitare. P1: 50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

Cantități semnificative au fost obținute în proba P4 (iaurt cu căpșună), de la 0,292 mg/100g la 0,098 mg/100g (o scădere de 33,15%), valori cu o tendință de scădere pe parcursul perioadei de depozitare, proba P3 (iaurt de zmeură) de la 0,292 mg/100g la 0,098 mg/100g, scăzând cu 28,15%, proba P2 (iaurt de aronia) a prezentat valori de la 0,182 mg/100g la 0,011 mg/100g, în scădere cu 30,15%. Tendința de scădere a fost vizibilă și pentru proba P1 (iaurt clasic) de la 0,008 mg/100g la 0,002 mg/100g, reducerea cantității de carotenoizi fiind de 25%.

Antocienii joacă un rol important în determinarea calității iaurtului cu fructe datorită culorilor impregnate, astfel fiind utilizate în fabricarea iaurtului ca coloranți naturali inofensivi [59].

Antocienii prezintă un mare interes pentru industria alimentară datorită puterii lor antioxidante, a culorii atractive și a stabilității în alimentele bogate în acizi [56].

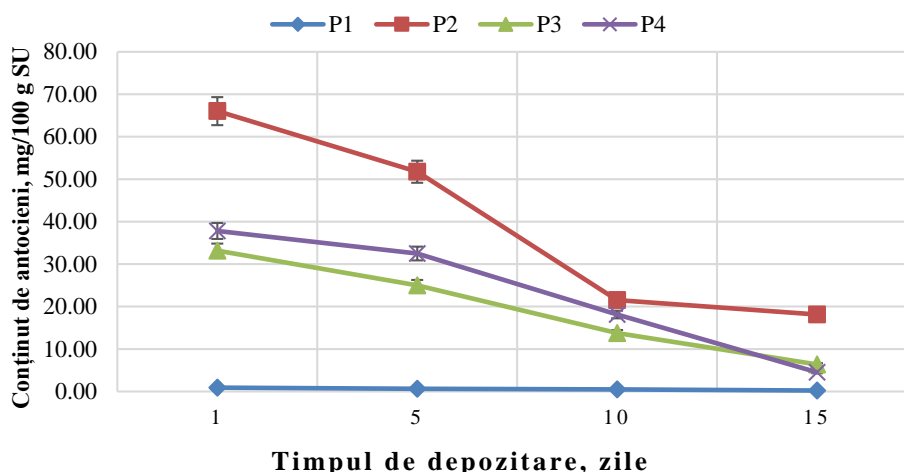


Figura 6.12 Variația conținutului de antocieni în iaurtul cu fructe la depozitare. P1: 50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

Stabilitatea antocienilor în timpul depozitării este afectată de temperatură, valoarea pH-ului, activitatea apei, expunerea la lumină, activitatea microbiană, conținutul de grăsime, gradul de metoxilare a pectinei utilizate în producția de iaurt [26, 57]. Practic, toate condițiile expuse sunt specifice iaurturilor, ceea ce poate servi drept explicație pentru reducerea conținutului de antocieni în probele de iaurt cu fructe (Figura 6.12) în timpul depozitării. Proba P2 (iaurt cu aronia) s-a evidențiat cu un conținut maxim de antocieni datorită conținutului ridicat al componentului în fructul de aronia, dar care scade în timpul depozitării, de la 66,03 mg/100 g SU până la 18,12 mg/100 g SU. Scăderea valorii în timpul depozitării este de 65 %. Conținutul inițial de antocieni în proba P3 este de 37,16 mg/100 g SU, care a scăzut până la 15 zile - 28,36 mg/100 g, scăderea constituind 60 % în timpul depozitării. P4 a prezentat o valoare inițială de 31,82 mg/100 g SU, care a scăzut până la 15 zile - 15,52 mg/100 g SU, cu o scădere de 55 % în timpul depozitării. Pentru proba P1 se observă o scădere a conținutului de antocieni de 70 % - de la 0,691 mg/100 g SU la 0,115 mg/100 g SU.

Polifenolii naturali sunt compuși care contribuie la creșterea activității antioxidante totale a iaurtului. Reprezentanții polifenolilor, antocienii, diferă de alți compuși fenolici datorită capacității lor de a forma structuri diferite în funcție de pH [29]. Un aspect important de menționat este efectul fermentației asupra reducerii fenolilor și a fitaților. Reducerea fitaților în timpul fermentării este bine stabilită [58], ce rezultă în urma acțiunii fitazei produse de microorganisme din specia de *Lactobacillus*. Scăderea compușilor fenolici poate fi atribuită acțiunii polifenoxidazei microbiene și peroxidazei [59].

În Figura 6.13 este prezentată variația rezultatelor privind conținutul de polifenoli pentru toate probele de iaurt. Scăderea conținutului de polifenoli în timpul depozitării este moderată. Toate fructele au un conținut ridicat de polifenoli, dar proba P2 (iaurtul cu aronia) are cel mai mare conținut - 268,97 mg EAG/100 g SU care la depozitare scade la 156,47 mg EAG/100 g SU, scăderea fiind de 27 %, urmat de proba P3 (iaurtul cu zmeură) cu un conținut cuprins între 174,01 mg EAG/100 g SU până la 122,45 mg EAG/100 g SU, cu o scădere la depozitare de 22 % și proba P4 (iaurt cu căpșună) cu un conținut cuprins între 159,89 mg EAG/100 g SU și 95,29 mg EAG/100 g SU cu o scădere la păstrare de 32 %.

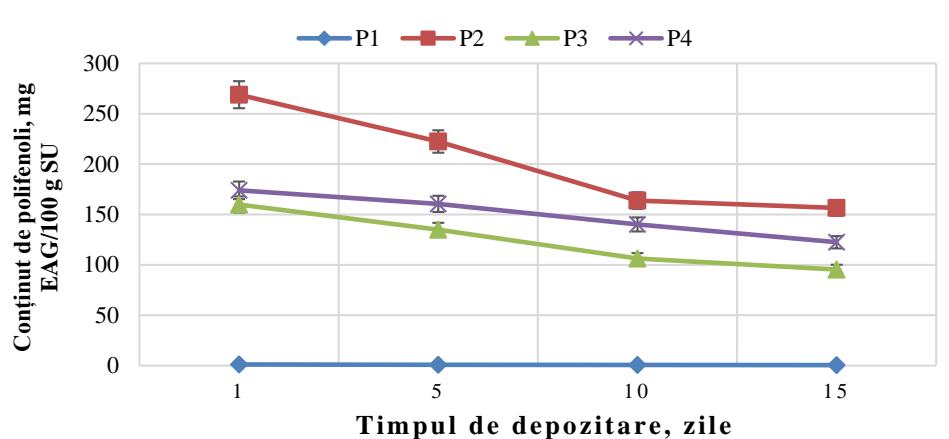


Figura 6.13 Variația conținutului de polifenoli în iaurtul cu fructe la depozitare. P1: 50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

Fructele, bogate în antioxidanți naturali și compuși fenolici, sunt utilizate progresiv în industria produselor lactate, pentru a îmbunătăți proprietățile nutriționale și funcționale [60]. Antioxidanții naturali pe bază de fructe pot fi utilizați pentru a controla formarea excesivă de radicali liberi și pentru a crește capacitatea antioxidantă, pentru a înlocui antioxidanții de sinteză și pentru extinderea termenului de valabilitate al alimentelor.

Capacitatea antioxidantă a laptelui și a produselor lactate se datorează în principal aminoacizilor care conțin sulf, cum ar fi cisteina, fosfatul, vitaminele A, E, carotenoizii, zincul, seleniul, sistemele enzimatică, superoxid dismutaza, catalază, glutatión peroxidază, oligozaharidele din lapte și peptidele care sunt produse în timpul procesului de fermentare [61]. Activitatea antioxidantă a produselor lactate poate fi îmbunătățită prin suplimentarea fitochimică, în timp ce produsele lactate fermentate au fost raportate cu o capacitate mai mare de antioxidanți în comparație cu produsele lactate nefermentate [62].

În Figura 6.14 este prezentată variația potențialului antioxidant a probelor de iaurt la depozitare

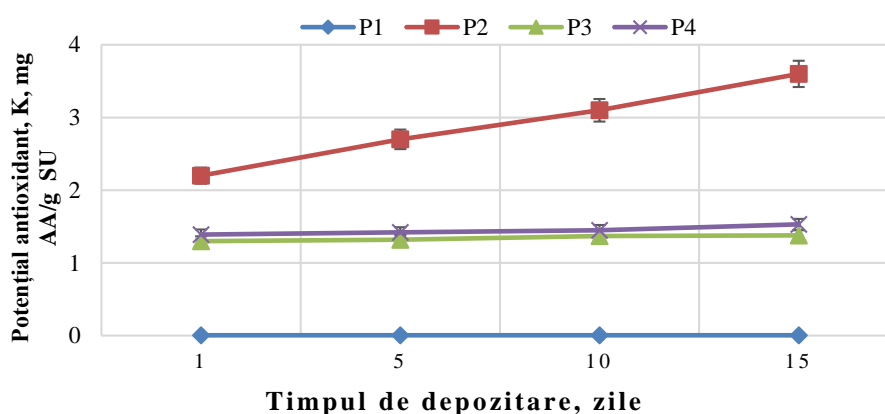


Figura 6.14 Variația potențialului antioxidant al iaurtului cu fructe la depozitare. P1: 50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4: 45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

Valoarea maximă a fost obținută în proba P2 (iaurt cu aronia), care crește în timpul depozitării de la 2,2 mg AA/g SU la 3,6 mg AA/g SU, cu o creștere de 45 %. Aceste rezultate se

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

datorează substanțelor bioactive din fructele de aronia care previn oxidarea reacțiilor promovate de oxigen sau de peroxizi acumulați în timpul fermentării iaurtului [63]. Pentru proba P4 (iaurt de căpșună) și proba P3 (iaurt de zmeură), variația în timp prezintă valori mai mici în prima zi de 1,49 mg AA/g SU la P4 și 1,30 mg AA/g SU, valori care cresc ușor în timpul depozitării cu 15%. În cazul probei martor P1 (iaurt clasic), potențialul antioxidant în prima zi are valori de 0,002 mg AA/g SU g care la sfârșitul depozitării crește până la 0,006 mg AA/g SU, cu o creștere de 2,5 %.

6.3 Rolul fructelor de pădure în asigurarea calității și siguranței iaurtului din lapte de capră și de vacă

Iaurtul se obține prin fermentarea lactică a laptelui sub acțiunea bacteriilor lactice, care are un impact important asupra sănătății, deoarece la fermentare se eliberează peptide bioactive [64]. Activitatea microorganismelor joacă un rol semnificativ în procesul de fermentare, prezentând modificări în proprietățile fizico-chimice ale iaurtului [65].

Pentru a prelungi durata de valabilitate a iaurtului [66] și pentru a-i conferi un gust mai plăcut [67], în compoziția sa se adaugă stabilizatori, conservanți și arome sintetice, care adesea afectează sănătatea umană și inhibă proprietățile nutriționale ale iaurtului [68]. În acest sens, utilizarea fructelor de pădure (aronia, zmeură și căpșună) ar putea fi o alternativă sănătoasă pentru a înlocui conservanții sintetici cu cei naturali [69, 28]. În același timp, compoziția chimică a fructelor [70] are un impact direct asupra calității produsului finit- iaurt [71]. Prezenta cercetare a fost efectuată pentru a demonstra posibilitatea utilizării în calitate de conservanți naturali a fructelor de pădure ca adaos în iaurtul din amestec de lapte de vacă și lapte de capră, în vederea inhibării creșterii bacteriilor patogene prin utilizarea substanțelor biologice active a acestora.

Materiale și metode. Prepararea iaurtului cu fructe s-a realizat conform fluxului tehnologic de fabricare a iaurtului clasic. Sortimentul de iaurt obținut este următorul: P1 (iaurt din amestec din lapte de capră și lapte de vacă în raport de 50%:50%), P2 (iaurt din amestec din lapte de capră și lapte de vacă în raport de 45%:45% cu adaos de 10 % aronia), P3 (iaurt din amestec din lapte de capră și lapte de vacă în raport de 45%:45% cu adaos de 10 % zmeură) și P4 (iaurt din amestec din lapte de capră și lapte de vacă în raport de 45%:45% cu adaos de 10 % căpșună).

Metode fizico-chimice. Determinarea acidității titrabile conform ISO/TS11869/IDF/RM 150:2012 [12]. Aciditatea activă cu ajutorul pH-metrului [12]. Dispozitivul LabSwift, Novasina (Powitz, 2007), a fost utilizat pentru determinarea activității apei [30]. Conținutul de substanță uscată a fost determinat după metoda standard SM EN ISO 5534:2004/AC:2017 [13]. Reometrul "Brookfield DV - III" s-a folosit pentru determinarea vâscozității [11]. Conținutul de cenușă a fost determinat prin metoda calcinării [72]. Conținutul total de proteine s-a realizat prin metoda Kjeldahl [73].

Metode microbiologice. Rata de creștere a bacteriilor lactice a fost determinate prin metoda descrisă în lucrarea lui Lambert [74]. Monitorizarea creșterii bacteriilor lactice, a fost studiată prin măsurarea densității optice (DO) la lungimea de undă $\lambda = 600$ nm și a valorii pH-ului. Determinarea conținutului de acid lactic prin titrare, ținând cont de faptul că 1 ml de 0,1 N NaOH corespunde la 0,009008 g de acid lactic [75]. Determinarea numărului total de microorganisme prin metoda descrisă de Stevenson [76]. Determinarea numărului de drojdii și mucegaiuri conform metodei descrisă de AOAC [77]. Determinarea numărului de bacterii lactice folosind mediul agar ManRogosa Sharpe (MRS) [78].

Rezultate și discuții. Rezultatele evoluției pH-lui probelor de iaurt cu fructe în procesul de fermentare sunt prezentate în Figura 6.15, din care se observă o dinamică specifică dezvoltării microorganismelor, unde valoarea pH-ului indică rezultate care denotă că procesul de fermentare

este finalizat. Rezultatele obținute pentru probele de iaurt în timpul fermentării au variat în fiecare probă, P2 (5,31-4,28), P3 (5,27-4,25) și P4 (5,19-4,27) în raport cu P1 (5,63-4,38).

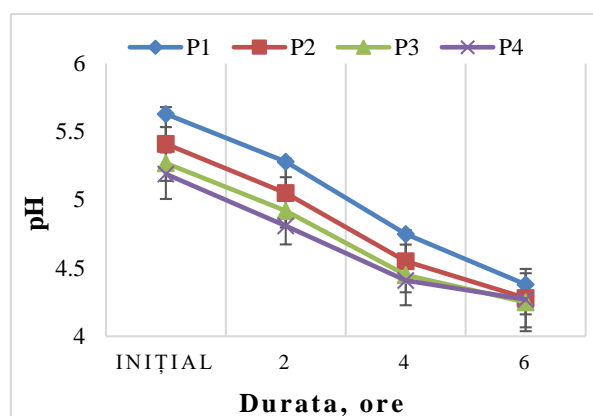


Figura 6.15 Evoluția pH-ului în procesul de fermentare a iaurtului cu fructe, ore.

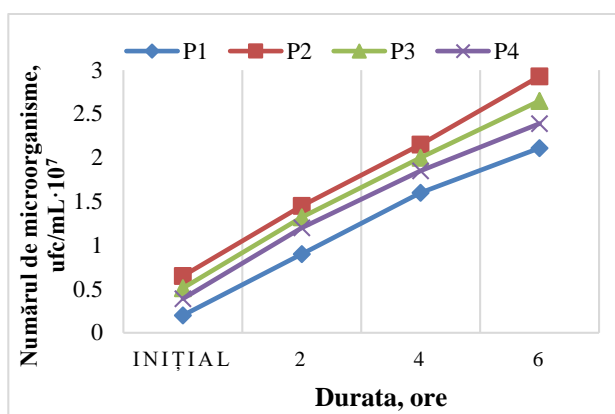


Figura 6.16 Curba de creștere a bacteriilor lactice în iaurtul cu fructe.

În timpul fermentării, numărul de microorganisme a crescut exponențial și a atins un număr maxim la 6 ore, Figura 6.16. Rezultatele obținute pentru P2 constituie de la $0,65 \cdot 10^7$ ufc/mL până la $2,93 \cdot 10^7$ ufc/mL în raport cu P1 de la $0,20 \cdot 10^7$ ufc/mL până la $2,11 \cdot 10^7$ ufc/mL, P3 are valori în intervalul $0,51 \cdot 10^7$ ufc/mL - $2,65 \cdot 10^7$ ufc/mL și P4 valori de la $0,39 \cdot 10^7$ ufc/mL până la $2,99 \cdot 10^7$ ufc/mL. Aceste rezultate pot fi explicate prin faptul că relația simbiotică dintre *Lactobacillus bulgaricus* și *Streptococcus thermophilus* au stimulat creșterea numărului de bacterii lactice [79].

Rezultatele obținute în Tabelul 6.8 arată că dezvoltarea bacteriilor lactice s-a datorat atât substanțelor chimice relevante din fructe cât și pH-ului mediului de fermentare [80]. În proba-martor, rata de creștere a bacteriilor lactice la 6 h a fost P1- 0,83 μ , iar pentru P2- 0,95 μ , P3-0,93 μ , respectiv P4- 0,90 μ .

Tabelul 6.8

Evoluția numărului de bacterii lactice în iaurtul cu fructe în procesul de fermentare				
Timpul de fermentare/ Parametrii evaluați	P1	P2	P3	P4
Durata Inițial				
Cantitatea de acid lactic, g/dm ³	2,53±0,07	3,36±0,1	2,79±0,09	2,49±0,02
A _{opt} , λ _{600nm}	0,084±0,007	0,058±0,005	0,047±0,006	0,092±0,005
2 ore				
Cantitatea de acid lactic, g/dm ³	14,13±0,05	16,89±0,12	15,12±0,17	14,58±0,07
A _{opt} , λ _{600nm}	0,161±0,007	0,215±0,005	0,175±0,003	0,136±0,006
Monitorizare creștere, μ	0,21	0,35	0,29	0,30
4 ore				
Cantitatea de acid lactic, g/dm ³	35,15±0,04	37,55±0,14	36,85±0,09	35,86±0,10
A _{opt} , λ _{600nm}	0,450±0,035	0,821±0,031	0,758±0,030	0,652±0,032
Monitorizare creștere, μ	0,51	0,78	0,76	0,72
6 ore				
Cantitatea de acid lactic, g/dm ³	68,18±0,11	81,56±0,08	80,94±0,07	79,64±0,13
A _{opt} , λ _{600nm}	0,961±0,025	1,526±0,028	1,428±0,030	1,400±0,026
Monitorizare creștere, μ	0,83	0,95	0,93	0,90

Notă: P1-50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

La calculul corelației Pearson între pH și intensitatea creșterii bacteriilor lactice în procesul de fermentare a probelor de iaurt s-a constatat o corelație strânsă între variabile, invers proporțională. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 6.9 și în Figura 6.17.

Tabelul 6.9

Durata de fermentare, h	P1		P2		P3		P4	
	NTG·10 ⁷ , ufc/mL	pH	NTG·10 ⁷ , ufc/mL	pH	NTG·10 ⁷ , ufc/mL	pH	NTG·10 ⁷ , ufc/mL	pH
0	0,22± 0,02	5,63± 0,01	0,65± 0,04	5,41± 0,04	0,51± 0,03	5,27± 0,04	0,39± 0,03	5,19± 0,05
2	0,96± 0,05	5,28± 0,04	1,45± 0,05	5,05± 0,02	1,2± 0,02	4,92± 0,01	1,21± 0,01	4,81± 0,04
4	1,6± 0,04	4,75± 0,02	2,15± 0,02	4,55± 0,01	2,05± 0,04	4,41± 0,02	1,85± 0,02	4,41± 0,03
6	2,31± 0,02	4,38± 0,04	2,85± 0,02	4,27± 0,02	2,79± 0,02	4,27± 0,04	2,79± 0,04	4,27± 0,02
Coefficientul Pearson Pc= f (pH și NTG*)	-0,99672		-0,99436		-0,9782		-0,96873	

Coefficientul Pearson general pentru toate probele de iaurt cu fructe -0,95066

Notă: NTG-numărul total de germeni ($\cdot 10^7$ ufc/mL). P1-50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

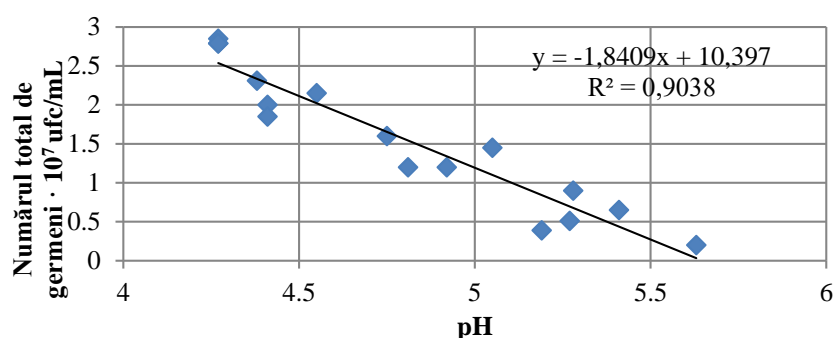


Figura 6.17 Interdependența dintre pH și numărul de bacterii lactice în probele de iaurt cu fructe.

Din datele prezentate în Tabelul 6.10 rezultă că adaosul de fructe au format un sinergism în controlul riscului microbiologic și a stabilității iaurtului.

Tabelul 6.10

Indicii microbiologici ai iaurtului cu fructe					
Nr	Parametru	P1	P2	P3	P4
1	NTG·10 ⁷ , ufc/mL·	2,11± 0,17	2,93± 0,30	2,65± 0,25	2,39± 0,28
2	Drojdii, ufc/g, max.	-	-	-	-
3	Mucegaiuri, ufc/g, max.	-	-	-	-

Notă: NTG-numărul total de germeni ($\cdot 10^7$ ufc/mL). P1-50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

Evoluția indicilor fizico-chimici ai iaurtului cu fructe în timpul depozitării. În timpul depozitării aciditatea titrabilă (Tabelul 6.11) a probelor de iaurt cu fructe a crescut cu pînă la 10%,
Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

aciditatea probei P3 a crescut cel mai mult cu 9,9 %. Aceste rezultate indică faptul că iaurtul a fost un mediu favorabil pentru dezvoltare bacteriile lactice [81].

Tabelul 6.11

Evoluția indicilor de calitate ai iaurtului cu fructe în timpul depozitării

Proba	Timp, zile	AT, °T	pH	Acid lactic, g
P1	1	75,00±0,80	4,30±0,02	0,021±0,001
	5	78,22±0,82	4,28±0,03	0,029±0,009
	10	80,32±0,81	4,26±0,02	0,035±0,003
	15	82,12±0,85	4,24±0,03	0,049±0,005
P2	1	85,24±0,78	4,28±0,02	0,097±0,002
	5	87,16±0,81	4,26±0,04	0,107±0,004
	10	88,29±0,83	4,24±0,03	0,115±0,007
	15	92,30±0,80	4,22±0,04	0,122±0,001
P3	1	98,22±0,82	4,25±0,03	0,088±0,004
	5	100,08±0,84	4,23±0,02	0,105±0,002
	10	102,10±0,81	4,23±0,03	0,109±0,007
	15	105,22±0,83	4,21±0,03	0,115±0,008
P4	1	91,32±0,79	4,27±0,03	0,062±0,003
	5	94,50±0,82	4,24±0,04	0,076±0,006
	10	97,28±0,83	4,22±0,02	0,098±0,008
	15	100,22±0,81	4,20±0,04	0,100±0,008

Notă: P1-50% lapte de capră + 50% lapte de vacă, proba martor, P2-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% aronia, P3-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% zmeură, P4-45% lapte de capră + 45% lapte de vacă + 10% căpșună.

Evoluția pH-ului în timpul depozitării a arătat o scădere nesemnificativă a valorilor, de 1–1,4 % pe toată durata de păstrare a iaurtului. Rezultatele sus menționate sunt explicate de creșterea cantității de acid lactic (20-25 %) precum și de creșterea numărului de microorganisme cu 20-28 % în timpul perioadei de depozitare a iaurtului cu fructe.

Evoluția numărului de bacterii lactice din iaurtului cu fructe în timpul depozitării.

Rezultatele obținute din figura 6.18 ne arată că numărul de bacterii lactice din iaurtul cu fructe pe parcursul perioadei de păstrare de 15 zile la temperatura de 4°C se încadrează în valorile stipulate în documentele normative [38].

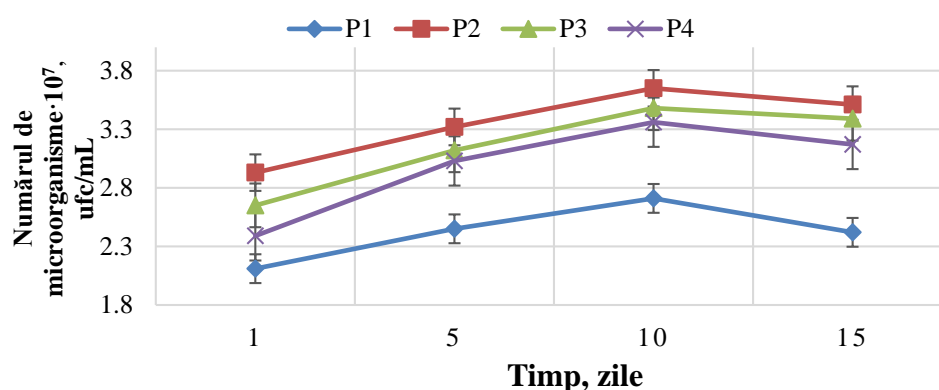


Figura 6.18 Evoluția bacteriilor lactice în iaurtul cu fructe în timpul depozitării: P1-50% lapte de capră+50% lapte de vacă, proba martor, P2-45% lapte de capră+45% lapte de vacă+10% aronia, P3-45% lapte de capră+45% lapte de vacă+10% zmeură, P4-45% lapte de capră+45% lapte de vacă+10% căpșună.

Rezultate obținute arată că fructele de pădure au avut un efect puternic asupra capacității de supraviețuire a bacteriilor lactice, atunci când zaharurile simple, cum ar fi fructoza și glucoza, au fost consumate aproape în întregime în timpul procesului de fermentare [82], aronia având cel mai mare rol de barieră, în care reducerea numărului de bacterii lactice a fost cel mai scăzut.

6.4 Utilizarea tescovinei de mere în fabricarea iaurtului

Industria alimentară produce o cantitate semnificativă de deșeurii în timpul procesării alimentelor. Dintre deșeurile de fructe, tescovină de mere (TM) este o sursă potențială de substanțe fitochimice [83] și conține cantități semnificative de carbohidrați, precum și cantități mici de proteine, vitamine și săruri minerale [84]. Prin urmare, TM poate fi utilizată în diverse sisteme alimentare după o procesare minimă sau sub formă de extracte, sporind semnificativ valoarea funcțională a alimentelor și contribuind la reducerea risipei alimentare [85].

Iaurtul joacă un rol esențial în majoritatea recomandărilor dietetice, furnizând nutrienți și compuși bioactivi esențiali pentru sănătate, cum ar fi: vitamine și săruri minerale într-o formă ușor asimilabilă, lactoză, proteine bioactive, lipide și bacterii lactice vii benefice pentru tractul gastrointestinal [86]. Microstructura gelurilor de proteine din lapte și proprietățile lor reologice afectează textura, proprietățile senzoriale și stabilitatea la depozitare a iaurtului [87]. Principalii factori care afectează structura și textura iaurtului sunt: conținutul de proteine și grăsime, procesul tehnologic și proprietățile ingredientelor adăugate [88,89], în special stabilizatori. Cei mai obișnuiți stabilizatori și agenți de îngroșare sunt diverse polizaharide, cum ar fi amidon modificat, xantanul, caragenanul, metil și hidroxipropilmetil celuloze etc [90]. Deși acești aditivi alimentari sunt considerați siguri de către agențiile de reglementare, ele sunt percepute ca dăunătoare de către consumatori din cauza lipsei de familiaritate și a percepției riscului de substanțe chimice [91].

Prin urmare, obiectivul acestui studiu a fost determinarea caracteristicile senzoriale, fizico-chimice, reologice și antioxidante ale iaurtului cu adaos de TM sub formă de pudră în perioada de valabilitate. Acest studiu s-a axat pe dezvoltarea unui iaurt cu structură și textură îmbunătățite folosind tescovină de mere în calitate de stabilizator natural.

Materiale și metode. Mere soiul „Golden Delicious” recoltate în perioada septembrie 2021, de la ”Agro Product” SRL, com Colicăuți, Briceni, Republica Moldova (48°18'36"N 27°8'54"E), care are plantații de livadă de mere de peste 200 ha. Lapte degresat praf cu conținutul în proteine 35%, lactoză 50% și grăsime 1%, în accord cu informația de pe etichetă, achiziționat de la ”Inlac” SA, Republica Moldova. Cultură starter pentru iaurt liofilizată (FD-DVS) constituită din *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus delsbueckii* subsp *bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Bifidobacterium* (YAB 352B, Sacco, Italia).

Metode de analiză a pudrei de tescovină de mere. Pudra de tescovină de mere a fost obținută în acord cu [92]. Au fost determinate aciditatea titrabilă [93], umiditatea și conținutul de cenușă [94], conținutul de grăsime prin metoda Soxhlet [95], conținutul de proteine [96], conținutul total de fibre alimentare [97], conținutul de fibre alimentare insolubile [98], conținutul de substanțe solubile cu ajutorul refractometrului digital Kruss DR 201-95 (Kruss, Hamburg, Germany) și conținutul de pectină prin metoda [92].

Metode de analiză a extractului din tescovină de mere. Extractul din tescovină de mere a fost obținută în acord cu [92]. A fost determinat conținutul total de polifenoli (TPC) și de flavonoide (TFC) prin metoda Folin–Ciocalteu [99] cu unele modificări, conținutul total de taninuri în conformitate cu Waterman și Mole (1994) [100], conținutul de carotenoide în conformitate cu metoda cu Ghendov-Moșanu și al (2020) [101], activitatea antioxidantă prin reacția cu radicalii DPPH• după Brand-Williams și al (1995) [102].

Metode de analiză a iaurtului cu adaos de pudră de tescovină de mere. Probele de iaurt au fost obținute utilizând 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 și 1 % pudră de TM (0,2% ITM, 0,4% ITM, 0,6% ITM, 0,8% ITM și 1,0% ITM) în acord cu Popescu și al (2022) [92]. Analiza senzorială a probelor de iaurt a fost determinată folosind scara de punctaj de 5 puncte în conformitate cu ISO 22935-3:2009 [103] de către un panel format din 9 evaluatori instruiți în conformitate cu ISO 8586:2012 [104]. A fost determinat conținutul de grăsime [105], conținutul de substanță uscată [106], conținutul total de fibre alimentare și conținutul de fibre alimentare insolubile [97,98], parametrii de textură și culoarea [107] și activitatea antioxidantă [102]. Valorile pH-lui au fost măsurate cu pH-metru digital (Mettler Toledo, SUA) la 20°C.

Modelarea matematică. Pentru analiza informațională a datelor experimentale a fost aplicat programul MATLAB (MathWorks, Inc, Natick, MA, SUA) [108].

Prelucrarea statistică a datelor. Toate calculele au fost efectuate folosind Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft, Redmond, WA, SUA). Datele obținute în acest studiu sunt prezentate ca valori medii \pm eroarea standard a mediei calculate din trei experimente paralele. Compararea valorilor medii s-au bazat pe analiza unidirecțională a varianței (ANOVA) conform testului Tukey la un nivel de semnificație de $p \leq 0,05$, folosind programul Statgraphics, Centurion XVI 16117 (Statgraphics Technologies, Inc, The Plains, VA, SUA).

Caracteristica pudrei de tescovină de mere. Rezultatele analizei fizico-chimice a TM analizate este prezentată în Tabelul 6.12.

Tabelul 6.12

Parametrii fizico-chimici ai pudrei de tescovină de mere

Parametrii	Valoarea
Umiditatea, %	7,84 \pm 0,05
Aciditatea titrabilă, % acid malic	0,22 \pm 0,01
Conținutul total de substanțe solubile, °Brix	15,82 \pm 0,01
Conținutul de grăsime, %	3,03 \pm 0,18
Conținutul de proteine, %	5,27 \pm 0,09
Conținutul total de fibre alimentare, %	62,73 \pm 1,46
Conținutul de pectină, %	23,12 \pm 1,70
Conținutul de fibre alimentare insolubile, %	14,05 \pm 0,44
Conținutul de cenușă, %	1,67 \pm 0,02

Notă: Valorile din tabel reprezintă mediile a trei încercări replicate \pm abaterea standard.

Conținutul de grăsime și cenușă în TM a fost de 3,03 și 1,67%, respectiv. Aceste valori sunt în conformitate cu rezulatele obținute de mai multi cercetători [109-111] care au stabilit că conținutul de cenușă din tescovina de mere este de 2 % iar conținutul de grăsime variază de la 2,20 to 4,40 g/100 g tescovină, valorile fiind influențate de conținutul de grăsime în semințele de mere. Conținutul de proteine în TM a fost de 5,27 %. Rezultate similare au fost obținute și de Rana et al. [112], care au analizat compoziția chimică a 11 soiuri de mere, conținutul de proteine variind de la 3,75 până la 4,65 g/100g în funcție de soi. Conținutul total de fibre alimentare în TM a fost de 62,73% Islam et al. [113] au raportat că tescovina obținută din merișoare organice conține în medie 4,63% fibre alimentare totale și, respectiv, 155% fibre alimentare insolubile. Conținutul de pectina în TM analizată (extrasă cu ajutorul soluției apoase de acid citric (pH~2, la 90 °C, timp de 130 min) a fost de 23,12 %. Conținutul total de fibre alimentare, inclusiv fibre alimentare insolubile în TM este ridicat chiar și în comparație cu fructele de pădure și cerealele integrale.

Pe lângă componentele menționate mai sus, TM este o sursă de antioxidanți importanți, cum sunt acizii fenolici, inclusiv flavonoidele. În Tabelul 6.13 este prezentat conținutul de TPC, TFC, taninuri, carotenoizi și activitatea antioxidantă a TM.

TPC și TFC în TM a fost de 728,8 mg GAE/100 g SU și respectiv, 246,5 mg QE/100 g SU. Valorile TPC și TFC în TM sunt în acord cu rezultatele prezentate de Gorjanović et al. [114], care a determinat conținutul de TPC și TFC în mostre de tescovină industrială uscată din diferite soiuri de mere și a constatat că TPC a fost de 7,7 mg GAE/g SU și TFC – 24,8 mg QE/g SU. Conținutul de taninuri în TM analizată a fost de 63,54 mg TAE/100 g SU iar conținutul total de carotenoizi a fost de 4,93 mg/100 g SU. Activitatea antioxidantă în TM a constituit 2433 μ mol TE/100 g SU.

Tabelul 6.13

Compușii antioxidanți și activitatea antioxidantă a pudrei de tescovină de mere

Compușii	Valoarea
Conținutul total de polifenoli, mg GAE/100 g SU	728,8 \pm 25,5
Conținutul total de flavonoide, mg QE/100 g SU	246,5 \pm 31,2
Conținutul de taninuri, mg TAE/100 g SU	63,54 \pm 5,71
Conținutul de carotenoizi, mg/100 g SU	4,93 \pm 0,27
Activitatea antioxidantă (DPPH), μ mol TE/100 g SU	2433 \pm 44,3

Notă: Valorile din tabel reprezintă mediile a trei încercări replicate \pm abaterea standard.

Această valoare este comparabilă cu rezultatele înregistrate de cercetători din domeniu, care au determinat o activitate antioxidantă de 500,21 μ g TE/100 g TM uscată în extractul apos de tescovină (5g/100 ml), obținut la temperatura de 60°C timp de 30 min [115]. Numeroase rapoarte arată că încorporarea TM în formulările alimentare a îmbunătățit activitatea antioxidantă prevenind sau întârziind reacțiile oxidative, adică oxidarea lipidelor în matricea alimentară [116].

În următoarele etape ale acestui studiu, s-a analizat iaurtul cu adaos de TM pudră pentru a verifica ipoteza că acest tip de adaos ar putea fi privit ca un stabilizator natural cu proprietăți antioxidante.

Parametrii fizico-chimici, culoarea și activitatea antioxidantă a iaurtului cu adaos de pudră de tescovină de mere. Parametrii fizico-chimici, culoarea și activității antioxidante ai iaurtului cu adaos de pudră TM sunt prezentați în Tabelul 6.14.

Conținutul total de substanțe uscate din iaurt a variat între 14,40 % în cazul iaurtului de control și 15,04 % în cazul iaurtului cu 1,0 % TM. Creșterea conținutului de TM adăugat a determinat o creștere neesențială a conținutului de grăsime de la 0,15 până la 0,18 %. În ceea ce privește conținutul total de fibre alimentare (inclusiv pectina), adăugarea a 0,4 % TM a crescut conținutul de fibre alimentare cu aproximativ 0,25%, în timp ce adăugarea a 1,0 % TM a crescut conținutul de fibre alimentare cu aproximativ 0,63% în comparație cu proba de control. S-a demonstrat că la pH scăzut (\leq 4,5), pectina este absorbită prin interacțiuni electrostatice pe suprafața micelului cazeinic în zonele bogate în grupări carboxilice [117]. Formarea unei matrice de iaurt stabilă are loc datorită interacțiunilor anionice cu ionii de calciu (Ca^{2+}), care favorizează întrepătrunderea lanțurilor de pectină hidratată în rețeaua proteică [118]. Fibre alimentare insolubile din iaurt, distribuite în faza serică a rețelei de cazeină se hidratează și se umplă, contribuind semnificativ la reținerea, imobilizarea zerului și formarea unei rețele coloidale conectate [119]. Ambele interacțiuni posibile sugerează că TM acționează ca un filer activ cu o stabilizare suplimentară a fazei serice în rețeaua de cazeină bine dezvoltată [118].

Similar, creșterea conținutului de TM adăugat a determinat o creștere a valorii activității antioxidante. În cazul iaurtului cu 1,0 % TM, activitatea antioxidantă a atins valoarea de 29,8 μ mol TE/100g probă. Chiar și cea mai mică cantitate de TM (0,2 %) a provocat o creștere de 0,3 ori a activității antioxidante în comparație cu martor, iar o cantitate de 1,0 % de TM a dus la o creștere de 56 ori a acestei activități. Aceste constatări sunt în acord cu cele ale lui Du et al. [120] și Ivanova

et al. [121], care au raportat o activitate antioxidantă crescută în iaurtul produs cu tescovină de dud și, respectiv, extract din tescovină de căpșuni.

Tabelul 6.14

Parametrii fizico-chimici, culoarea și activitatea antioxidantă ai iaurtului cu adaos de pudră de tescovină de mere

Valoarea	Probele					
	I	0,2% ITM	0,4% ITM	0,6% ITM	0,8% ITM	1,0% ITM
Conținutul total de substanțe uscate, %	14,40± 0,01 ^a	14,55± 0,02 ^b	14,69± 0,01 ^c	14,82± 0,02 ^d	14,89± 0,01 ^d	15,04± 0,02 ^e
Conținutul de grăsime, %	0,15± 0,02 ^a	0,15± 0,01 ^a	0,16± 0,02 ^b	0,17± 0,01 ^c	0,17± 0,01 ^c	0,18± 0,02 ^d
Conținutul total de fibre alimentare, %	nd	0,13± 0,01 ^a	0,25± 0,02 ^b	0,38± 0,02 ^c	0,50± 0,0 ^d	0,63± 0,03 ^e
Conținutul de fibre alimentare insolubile, %	nd	0,03± 0,01 ^a	0,06± 0,01 ^{b,c}	0,08± 0,01 ^c	0,11± 0,02 ^{d,e}	0,14± 0,01 ^e
Luminozitatea (L*)	77,27± 0,10 ^d	76,79± 0,04 ^d	74,87± 0,02 ^c	74,37± 0,08 ^c	73,90± 0,02 ^b	73,36± 0,05 ^a
Componenta roșu/verde (a*)	-2,56± 0,04 ^a	-1,96± 0,02 ^b	-1,57± 0,02 ^c	-1,50± 0,03 ^{c,d}	-1,30± 0,06 ^{d,e}	-1,25± 0,03 ^e
Componenta galben/albastru (b*)	6,27± 0,03 ^a	6,35± 0,09 ^{a,b}	6,59± 0,05 ^b	7,56± 0,04 ^c	7,50± 0,01 ^c	8,06± 0,04 ^d
Diferența totală de culoare (ΔE*)	-	0,77± 0,05 ^a	2,62± 0,12 ^b	3,35± 0,07 ^c	3,80± 0,08 ^d	4,50± 0,04 ^e
Activitatea antioxidantă (DPPH), μmol TE/100g	0,52± 0,03 ^a	0,67± 0,07 ^a	1,75± 0,14 ^a	7,15± 0,83 ^b	11,01± 0,96 ^c	29,80± 0,79 ^d
pH	4,60± 0,02 ^d	4,59± 0,05 ^d	4,60± 0,02 ^d	4,59± 0,01 ^d	4,59± 0,03 ^{c,d}	4,58± 0,01 ^{c,d}

Notă: nd – nedeterminat. ΔE* a fost calculată în raport cu proba martor (I). Valorile din tabel reprezintă mediile a trei încercări replicabile ± abaterea standard. Litere (^{a-e}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). ITM – iaurt cu adaos de tescovină de mere.

Diferența totală de culoare (ΔE*) a probelor de iaurt cu adaos de TM a crescut de la 0,77 (0,2 % ITM) până la 4,5 (1,0 % ITM). Conform lui Ramirez-Rodriguez et al. [122] consumatorii pot percepe o schimbare a culorii unui produs alimentar atunci când valoarea ΔE* este peste 3,0 prin urmare, probele de iaurt cu peste 0,6 % TM au prezentat o diferență notabilă de culoare. Valoarea pH-lui probelor de iaurt cu TM este dereminată de dezvoltarea bacteriilor lactice provenite din cultura starter, precum și de adaosul de TM în lapte.

Evoluția caracteristicilor iaurtului cu adaos de pudră de tescovină de mere în timpul depozitării. Rezultatele analizei senzoriale exprimate prin acceptabilitate generală au fost prezentate în Tabelul 6.15.

Scorurile ridicate pentru proprietățile senzoriale au fost atribuite tuturor probelor analizate de către grupul de evaluatori. Cel mai înalt evaluat a fost proba de iaurt cu 0,6 și 0,8% TM, probele se caracterizează prin coagul de consistență fermă, cremoasă, miros și gust specific de iaurt, cu caractere specifice fermentației lactice și măr. Este de remarcat faptul că un conținut mai mare de 0,8% TM conferă în cavitatea bucală o senzație grosieră a particulelor de TM.

În perioada de depozitare, în general, calitatea senzorială a probelor de iaurt nu s-a modificat esențial, cu excepția probei de iaurt cu 1,0 % TM. La sfârșitul perioadei de depozitare, proba de iaurt cu 0,6-0,8 % TM, de asemea a fost apreciată cel mai înalt.

Tabelul 6.15

Evoluția acceptabilității generale ale iaurtului cu adaos de pudră de tescovină de mere în timpul depozitării

Parametru	Timpul de depozitare, zile	Probele					
		I	0,2%IT M	0,4% ITM	0,6% ITM	0,8% ITM	1,0% ITM
Acceptabilitatea generală	1	4,76± 0,04 ^{m,n}	4,81± 0,02 ^{n,o}	4,85± 0,02 ^o	4,96± 0,01 ^p	4,96± 0,01 ^p	4,23± 0,02 ^h
	7	4,76± 0,03 ^{m,n}	4,81± 0,01 ^{n,o}	4,85± 0,01 ^o	4,93± 0,02 ^{o,p}	4,96± 0,01 ^p	4,18± 0,01 ^g
	14	4,61± 0,02 ^l	4,74± 0,02 ^{m,n}	4,84± 0,02 ^{n,o}	4,90± 0,02 ^{o,p}	4,89± 0,02 ^o	4,11± 0,01 ^g
	17	4,54± 0,02 ^{k,l}	4,72± 0,01 ^m	4,83± 0,02 ^{n,o}	4,88± 0,01 ^o	4,87± 0,02 ^o	4,07± 0,02 ^e
	20	4,49± 0,03 ^{j,k}	4,68± 0,02 ^m	4,83± 0,01 ^{n,o}	4,82± 0,02 ^{n,o}	4,83± 0,01 ^{n,o}	3,93± 0,01 ^e

Notă: Valorile din tabel reprezintă mediile a trei încercări replicare ± abaterea standard. Litere (^{a-p}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$). ITM – iaurt cu adaos de tescovină de mere.

Cunoașterea proprietăților texturale a iaurturilor este deosebit de importantă din punct de vedere tehnologic. Datorită microstructurii lor complexe, gelurile de iaurt sunt susceptibile la acțiunea temperaturii, forțelor de forfecare și a duratei de depozitare. Structura și textura iaurtului se formează în principal, în procesul de fermentare a laptelui dar și adaosului de hidrocoloizi [89]. Proprietățile reologice și de textura ale produselor lactate fermentate depind de aranjarea lor structurală și de microstructura rețelei. Parametrii de textură (fermitatea, elasticitatea, coezivitatea, adezivitatea și gumizitatea) ai probelor de iaurt cu TM sunt prezentate în Tabelul 6.16.

TM a afectat în mod semnificativ proprietățile de textură ale iaurtului. Pe măsura creșterii cantității de TM de la 0,2 până la 1 % valorile fermității cresc de la 1297,35 până la 1944,52 g.

Elasticitatea iaurtului a crescut odată cu creșterea nivelului TM. Elasticitatea maximă a iaurtului a fost înregistrată la niveluri TM de 0,8 și 1,0 % (1,375 % și respectiv 1,401 %).

Coeziunea este corelată cu acceptabilitatea iaurtului de către consumatori și este un parametru important pentru analiza texturii iaurtului. Coeziunea iaurtului a arătat o creștere odată cu creșterea nivelului de TM în iaurt, valoarea maximă fiind înregistrată în cazul probei de iaurt cu 1,0 % TM (0,703 %). Creșterea coeziunii probelor de iaurt cu TM s-ar putea datora vâscozității conferite de tescovină, care ar putea oferi rezistență structurii iaurtului.

Adezivitatea iaurturilor cu TM a arătat o tendință de scădere de la 1306,9 g·s (0,2 %ITM) până la 1219,1 g·s (1,0 %ITM). Se consideră că acceptabilitatea iaurtului de către consumator crește invers cu valoarea adezivității iaurtului [123].

Gumizității este un alt parametru important pentru analiza texturală a iaurtului. Similar cu adezivitatea, creșterea concentrației de TM a condus la o scădere a valorilor gumizității ale probelor de iaurt de la 0,874 % (0,2 %ITM) până la 0,382 % (1,0 %ITM). O textură îmbunătățită a fost raportată, de asemenea, pentru iaurturile cu adaos de produse, cum ar fi tescovină de afine (45 %) [124], pulberea de coajă de fructul pasiunii (0,5 % și 1,0 %) [125] și particule de perete celular de morcov (1 % și 2 %) [126]. Totuși, s-au găsit și rezultate opuse Tseng et al. [127] a demonstrat că iaurtul cu 3 % tescovină de struguri de vin (adăugat după fermentare) avea o vâscozitate mai mică decât iaurtul simplu, Tabelul 6.16.

Tabelul 6.16

Evoluția parametrilor de textură a iaurtului cu tescovină de mere în timpul depozitării

Probele

Parametrii de textură	Timpul de depozitare, zile	I	0,2% ITM	0,4% ITM	0,6% ITM	0,8% ITM	1,0% ITM
Fermitatea, g	1	1235,0± 29,2 ^a	12973± 26,8 ^{a,b}	1343,6± 31,5 ^b	1442,2± 29,6 ^c	1661,8± 46,7 ^{e,f}	1944,5± 36,8 ^h
	7	1271,8± 42,4 ^{a,b}	1307,6± 41,9 ^{a,b}	1351,9± 42,9 ^b	1483,4± 35,3 ^{c,d}	1751,4± 49,1 ^{e,f}	1992,4± 41,9 ^{h,i}
	14	1316,5± 25,5 ^{a,b}	1321,1± 36,5 ^{a,b}	1457,9± 53,9 ^c	1646,4± 42,8 ^e	2064,7± 41,3 ^{i,j}	2191,2± 39,7 ^{j,k}
	17	1377,2± 31,8 ^b	1329,3± 28,6 ^b	1562,9± 48,4 ^d	1736,5± 51,8 ^{e,f}	2105,7± 49,6 ^{i,j}	22699± 298 ^k
	20	1390,3± 41,7 ^{b,c}	1339,0± 36,8 ^b	1574,1± 38,1 ^d	1804,9± 58,5 ^{f,g}	2185,5± 43,7 ^{j,k}	2244,5± 32,5 ^k
Elasticitatea, %	1	1,001± 0,001 ^a	1,290± 0,005 ^b	1,303± 0,008 ^{b,c}	1,329± 0,012 ^{b,c}	1,375± 0,009 ^c	1,401± 0,011 ^{c,d}
	7	1,004± 0,003 ^a	1,319± 0,006 ^b	1,300± 0,006 ^{b,c}	1,391± 0,008 ^c	1,495± 0,005 ^d	1,607± 0,007 ^e
	14	1,075± 0,005 ^a	1,339± 0,008 ^b	1,410± 0,012 ^{c,d}	1,620± 0,019 ^e	1,983± 0,018 ^{f,g}	2,064± 0,016 ^g
	17	1,093± 0,006 ^a	1,391± 0,007 ^c	1,431± 0,017 ^c	1,920± 0,020 ^f	2,148± 0,021 ^h	2,182± 0,027 ^h
	20	1,098± 0,002 ^a	1,403± 0,011 ^{c,d}	1,447± 0,021 ^c	2,080± 0,027 ^{g,h}	2,218± 0,027 ^{h,i}	2,269± 0,030 ⁱ
Coezivitarea, %	1	0,278± 0,001 ^a	0,433± 0,009 ^b	0,448± 0,014 ^b	0,643± 0,003 ^d	0,682± 0,009 ^d	0,703± 0,011 ^d
	7	0,280± 0,002 ^a	0,443± 0,012 ^b	0,534± 0,021 ^c	0,745± 0,011 ^e	0,868± 0,011 ^f	0,959± 0,020 ^{g,h}
	14	0,308± 0,003 ^a	0,456± 0,014 ^b	0,704± 0,028 ^{d,e}	0,851± 0,019 ^f	0,912± 0,021 ^g	0,967± 0,018 ^{g,h}
	17	0,320± 0,001 ^a	0,463± 0,011 ^b	0,760± 0,021 ^e	0,859± 0,022 ^f	0,983± 0,011 ^h	0,986± 0,011 ^h
	20	0,406± 0,004 ^b	0,470± 0,018 ^{b,c}	0,779± 0,024 ^{e,f}	0,897± 0,025 ^{f,g}	0,993± 0,017 ^h	0,998± 0,006 ^h
Adezivitatea, g·s	1	1477,9± 5,9 ^h	1306,9± 7 ^f	1299,3± 3,8 ^{e,f}	1276,2± 4,6 ^e	1232,1± 2,9 ^d	1219,1± 6,2 ^d
	7	1368,3± 1,6 ^g	1304,1± 3,6 ^f	1293,3± 2,7 ^e	1270,8± 3,1 ^e	1223,1± 3,1 ^d	1181,2± 5,4 ^c
	14	1291,5± 6,2 ^e	1213,9± 2,9 ^d	1200,6± 5,2 ^{c,d}	1169,5± 2,8 ^{b,c}	1134,7± 2,5 ^{a,b}	1121,5± 4,7 ^a
	17	1227,0± 4,8 ^d	1197,5± 2,3 ^c	1186,7± 3,8 ^c	1133,9± 2,5 ^{a,b}	1129,5± 2,6 ^a	1111,7± 6,1 ^a
	20	1212,8± 2,6 ^d	1187,7± 4,8 ^c	1175,3± 4,2 ^c	1129,5± 3,3 ^a	1114,0± 1,9 ^a	1110,5± 2,9 ^a
Gumozitatea, %	1	0,999± 0,002 ^j	0,874± 0,004 ⁱ	0,689± 0,005 ^f	0,444± 0,011 ^d	0,409± 0,006 ^c	0,382± 0,012 ^b
	7	0,965± 0,001 ^j	0,845± 0,008 ^h	0,669± 0,009 ^f	0,438± 0,007 ^d	0,405± 0,012 ^c	0,372± 0,009 ^{b,c}
	14	0,816± 0,006 ^h	0,763± 0,010 ^g	0,672± 0,011 ^f	0,434± 0,009 ^{c,d}	0,403± 0,009 ^c	0,327± 0,005 ^{a,b}
	17	0,801± 0,005 ^{g,h}	0,771± 0,009 ^g	0,642± 0,008 ^{e,f}	0,424± 0,010 ^{c,d}	0,377± 0,008 ^{b,c}	0,319± 0,006 ^{a,b}
	20	0,782± 0,004 ^g	0,761± 0,006 ^g	0,622± 0,013 ^e	0,411± 0,007 ^c	0,361± 0,011 ^b	0,308± 0,011 ^a

Pe parcursul a 20 de zile de depozitare, toate probele de iaurturile fortificate au prezentat o fermitate, elasticitate și coeziune îmbunătățite, indicând o întărire a structurii gelurilor de cazeină.

Rezultatele analizei texturii obținute în timpul depozitării au sugerat că adaosul de TM a condus la formarea unei rețele tridimensionale puternice în iaurt, stabile pe durata păstrării. Un astfel de efect ar putea fi atribuit capacității de gelificare a pectinelor și a altor fibre solubile eliberate din TM în lapte, precum și întăririi structurii gelului de către particulele insolubile de tescovină.

În general, parametrii de textură au corelat și cu proprietățile senzoriale, cu excepția iaurtului cu 1,0% TM. Această probă a demonstrat caracteristici reologice înalte dar din punct de vedere senzorial a fost apreciată cu un scor jos, ca rezultat al apariției senzației grosiere a particulelor de tescovină de mere în cavitatea bucală. Adaosul de TM în proporție de 0,6-0,8% conduce la obținerea unui iaurt cu textură fermă, elasticitate și coezivitate înaltă, gumozitate și adezivitate redusă și acceptabilitate înaltă ceea ce sugerează că aceasta este doza optimă pentru producția industrială.

Modelarea matematică. Pentru a evalua măsura influenței timpului de depozitare și concentrațiilor de TM asupra caracteristicilor texturii și a acceptabilității generale a probelor de iaurt s-a aplicat analiza informațiilor reciproce, Tabelul 6.17.

Tabelul 6.17

Influența duratei de depozitare și a concentrației de pudră de tescovină de mere asupra parametrilor de textură și a acceptabilității generale a probelor de iaurt

Parametru	Valorile analizei informaționale, biți	
	Influența duratei de depozitare	Influența concentrației de pudră de tescovină de mere
Fermitatea	0,122	0,595
Elasticitatea	0,109	0,631
Coezivitatea	0,141	0,890
Adezivitatea	0,165	0,477
Gumozitatea	0,105	0,986
Sinereza	0,120	0,398
Acceptabilitatea generală	0,199	0,965

Potrivit datelor prezentate în Tabelul 6.17, timpul de depozitare a probelor de iaurt cu adaos de TM în diferite concentrații nu au influențat în mod esențial parametrii de textură și acceptabilitatea generală a probelor de iaurt. Valorile analizei informaționale pentru parametrii de textură au variat într-un interval de la 0,105 biți (gumozitatea) până la 0,165 biți (adezivitatea), iar pentru acceptabilitatea generală a fost de 0,199 biți. Concentrația de TM adăugată la probele de iaurt a influențat în mod esențial parametrii de textură și calitatea senzorială a iaurtului. În cazul parametrilor de textură, gumozitatea a fost cel mai influențată (0,986 biți), urmată de coezivitatea (0,890 biți) și elasticitatea (0,631 biți). Pentru sinereză, valoarea analizei informațiilor a fost cea mai mică (0,398 biți). Cantitatea de TM adăugată a influențat în mare măsură calitatea probelor de iaurt, deoarece valoarea analizei informațiilor pentru acceptabilitatea generală a fost de 0,965 biți.

6.5 Evaluarea stabilității iaurtului cu colorant natural din petale de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L) în procesul de depozitare

În prezent, există o îngrijorare crescândă în rândul consumatorilor cu privire la consumul de alimente naturale. Coloranții alimentari naturali joacă un rol deosebit în această tendință. Tranzițiile cuantice (absorbția) corespunzătoare lungimilor de undă ale luminii vizibile se datorează prezenței unui sistem de duble legături conjugate în molecule. Cu toate acestea, aceste sisteme sunt instabile la acțiunea agenților oxidanți activi și a radicalilor liberi. Coloranții naturali cu activitate biologică intervin și în neutralizarea radicalii liberi care provoacă stres oxidativ și chiar mutații. Cercetările recente au condus la identificarea a multor coloranți naturali cu activitate biologică înaltă obținuți din flori și fructe. În mare parte, coloranții roșii, antocianici, sunt foarte bine cunoscuți consumatorului, ceea ce nu se poate spune despre galben și mai rar - calconii roșii [128]. Calconii

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

sunt coloranți fenolici cu inel benzopiran deschis, caracteristici petalelor de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L). Potrivit diverselor surse bibliografice, petalele de șofrănel conțin 5-11 calcone galbene diferite, dintre care cele mai cunoscute sunt: galben hidroxilat de șofrănel A (HSYA), galben anhidru de șofrănel B (AHSYB) și precartamină [129]. Acești compuși, pe lângă proprietățile lor colorante, prezintă o gamă largă de funcții biologice, inclusiv activități anticoagulante, vasodilatatoare și antioxidante [130]. Astfel, colorantul de șofrănel poate fi utilizat în fabricarea iaurtului, pentru a îmbunătăți culoarea și acceptarea iaurturilor cu fructe în timpul depozitării [131-134].

Scopul studiului a fost evaluarea stabilității culorii iaurtului cu adaos de colorant natural obținut din petale de șofrănel în timpul depozitării prin determinarea coordonatelor cromatice, măsurate folosind sistemul de culoare CIELab. Rezultatele obținute pot fi utile pentru dezvoltarea unei strategii eficiente pentru producția de produse lactate cu o stabilitate îmbunătățită a culorii.

Materiale și metode. Materialul vegeta. Planta de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L) cultivată în Republica Moldova. Petalele florilor de șofrănel au fost separate și uscate în absența luminii la temperatura camerei până la umiditatea de 2%.

Prepararea colorantului galben din petale de șofrănel. Colorantul din petale de șofrănel a fost preparat în conformitate cu procedeul brevetat [135].

Prepararea iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel. Iaurtul a fost obținut folosind lapte cu conținutul de grăsime 26 %, lapte degresat praf și colorant natural galben din petale de șofrănel (0,1, 0,2, 0,3 și 0,4 %) în acord cu [136]. Probele de iaurt au fost evaluate în diferite perioade de depozitare (0, 3, 7, 14, 21 și 28 zile) pentru a determina evoluția caracteristicilor senzoriale, fizico-chimice și stabilitatea culorii iaurtului.

Metode de analiză ale iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel. Analiza senzorială a probelor de iaurt a fost determinată folosind scara de punctaj de 5 puncte în conformitate cu [103]. A fost determinat conținutul de grăsime [105], conținutul de substanță uscată (ISO 6731:2010) [106], indicele de sinereză [137], vâscozitatea [137], parametrii cromatici [138] și analiza HPLC [136]. Valorile pH-lui au fost măsurate cu pH-metru digital Titrator SI Analytics TitroLine® 5000 (Xylem Analytics, Letchworth, UK), la 20°C.

Analiza statistică. Intervalul de încredere a fost apreciat pentru un nivel 95%.

Caracteristica senzorială și fizico-chimică a iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel. Analiza senzorială a iaurtului a fost efectuată în baza scării de 5 puncte de către un grup de 10 evaluatori instruiți. Colorantul galben din petale de șofrănel a fost adăugat la probele de iaurt în concentrații de 0,1, 0,2, 0,3 și 0,4 %. Rezultatele analizei senzoriale ale iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel sunt prezentate în Figura 6.19.

Potrivit rezultatelor analizei senzoriale s-a constatat că toate probele de iaurt au avut un coagul de consistență fermă, cu aspect de porțelan la rupere, fără eliminare de zer. Odată cu creșterea cantității colorantului din petale de șofrănel crește și intensitatea culorii de galben a probelor de iaurt. Adăugarea colorantului din petale de șofrănel în proporție de 0,3 și 0,4 % pe lângă culoarea galbenă atribuie probelor de iaurt și o aromă ușoară de flori de șofrănel. În cele din urmă, se poate concluziona că adăugarea colorantului din petale de șofrănel are culoare galbenă atractivă și poate simula culoarea caiselor și altor fructe în iaurt. Rezultate similare s-au obținut și în cazul utilizării extractului de carthamidină din petale de șofrănel în probe de înghețată [139].

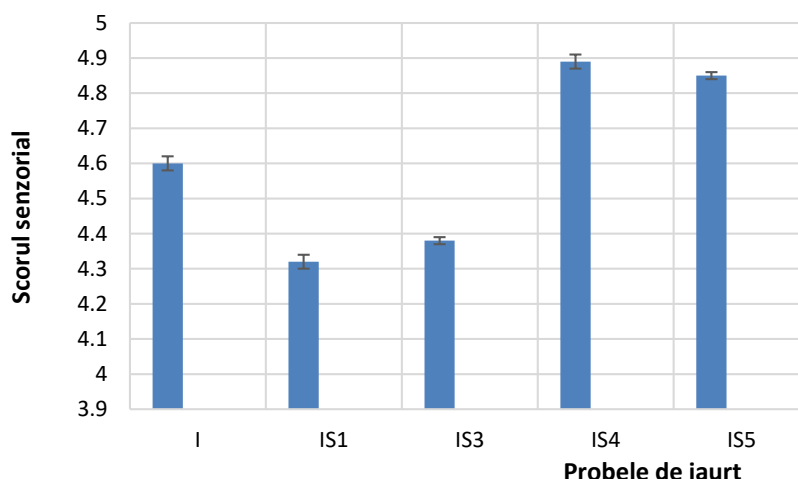


Figura 6.19 Analiza senzorială a iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel: I - iaurt (proba de control), IS - iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel.

Parametrii fizico-chimici ale iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel sunt prezentate în Tabelul 6.18.

Tabelul 6.18

Parametrii fizico-chimici ale iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel

Parametrii	Probele				
	I	IS1	IS2	IS3	IS4
Conținutul de substanțe uscate, %	11,7 ± 0,1	11,8 ± 0,1	11,9 ± 0,2	12,0 ± 0,2	12,1 ± 0,2
Conținutul de grăsime, %	3,00 ± 0,11	2,97 ± 0,10	2,96 ± 0,09	2,96 ± 0,09	2,96 ± 0,09
pH	4,40 ± 0,03	4,41 ± 0,03	4,46 ± 0,03	4,48 ± 0,03	4,44 ± 0,03
Vâscozitatea, Pa·s	3,31 ± 0,17	3,90 ± 0,20	3,84 ± 0,19	3,93 ± 0,20	3,97 ± 0,18
Indicile de sinereză, %	70,86 ± 0,71	66,31 ± 0,67	62,84 ± 0,63	60,78 ± 0,61	61,65 ± 0,62

Notă: I - iaurt (proba de control), IS - iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel.

Conținutul de substanță uscată s-a dovedit a fi ușor mai mare în probele de iaurt cu colorant din petale de șofrănel decât martor. Tendință similară a fost observată pentru vâscozitatea iaurtului. Probele de iaurt cu colorant din petale de șofrănel prezintă o valoare a pH-ului similară probei de iaurt fără colorant. Prin urmare, adaosul de colorant obținut din petale de șofrănel induce culoarea galbenă a iaurtului fără a influența proprietățile fizico-chimice ale acestuia.

Evoluția culorii iaurtului în funcție de cantitatea de colorant din petale de șofrănel

Culoarea iaurtului de fructe are o influență remarcabilă asupra acceptării consumatorilor și este, de asemenea, un indicator al modificărilor concentrației de pigmenți care apar în timpul depozitării [140].

Valorile coordonatelor cromatice: luminozitatea (L^*), componenta roșu/verde (a^*), componenta galben/albastru (b^*), ale iaurturilor cu adaos de colorant din petale de șofrănel sunt prezentate în Tabelul 6.19. Ca probă martor s-a luat iaurtul fără colorant.

Diferențele totale de culoare dintre iaurtul martor și iaurtul cu colorant din petale de șofrănel a fost determinat prin ΔE^* . În acord cu Mokrzycki și Tatol [141], la $0 < \Delta E^* < 1$ evaluatorul nu percepe diferența de culoare, la $1 < \Delta E^* < 2$ numai evaluatorul experimentat poate observa

diferența de culoare și la $2 < \Delta E^* < 35$ chiar și evaluatorul neexperimentat observă diferența de culoare.

Potrivit datelor prezentate în Tabelul 6.19, în probele de iaurt ΔE^* crește proporțional cu creșterea concentrației de colorant din șofrănel în iaurt, de la 4,43 (IS1) până la 9,64 (IS4), ceea ce corelează cu rezultatele analizei senzoriale prin care cu ochiul liber se detectează o ușoară creștere a intensității nuanței de galben odată cu creșterea concentrației de colorant din șofrănel.

Tabelul 6.19

Parametrii CIE-Lab ale iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel

Parametrii cromatici	Probele				
	I	IS1	IS2	IS3	IS4
Luminozitatea (L^*)	75,08±0,20	75,31±0,08	74,79±0,14	74,40±0,11	74,62±0,42
Componenta roșu/verde (a^*)	-2,90±0,32	-4,18±0,12	-4,71±0,02	-5,20±0,31	-5,21±0,38
Componenta galben/albastru (b^*)	9,06±0,44	13,29±0,31	15,53±0,81	17,96±0,42	18,41±0,07
ΔE^* (proba cu colorant în raport cu proba-martor)	-	4,43±0,24	6,72±0,39	9,22±0,18	9,64±0,32

Notă: I - iaurt (proba de control), IS - iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel.

Prin urmare, putem menționa că toate probele de iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel corespund cerințelor de calitate față de iaurt. Prin urmare, pentru detreminarea stabilității culorii în timpul depozitării au fost selectate probele IS3 și IS4.

Stabilitatea culorii în timpul depozitării iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel. Stabilitatea culorii iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel s-a determinat pe parcursul a 28 zile de depozitare, Tabelul 6.20.

Ca probă martor s-a luat iaurtul cu adaos de colorant sintetic tartrazina (E 102) de culoare galbenă similară cu cea a colorantului de șofrănel, astfel încât culoarea iaurtului cu tartrazină să fie foarte aproape cu cea a iaurtului IS4, ΔE^* fiind de 0,86. Colorantul tartrazina (E 102) este utilizat în fabricarea produselor lactate la nivel industrial, demonstrând o stabilitate înaltă pe durata păstrării produselor finite.

După cum se poate observa în Tabelul 6.20, luminozitatea (L^*) probelor de iaurt a prezentat valori cuprinse între 73,97 și 75,48 unități pe parcursul celor 28 de zile de depozitare, indicând faptul că probele de iaurt au avut o luminozitate înaltă, similară cu valoarea L^* probelor de iaurt imediat după obținere (0 zile). În ceea ce privește componenta a^* , valorile medii au fost cuprinse între (-5,90) și (-5,00) unități. Valorile componente a^* indică o valoare negativă ceea ce indică deplasarea culorii în zona verde. În cazul componente b^* , valorile medii au fost cuprinse între 17,96 și 18,91 și toate sunt situate pe partea pozitivă a axei, care reprezintă zona galbenă. Probele de iaurt au arătat uniformitate în cele trei coordonate cromatice (L^* , a^* , b^*) pe toată perioada de depozitare atât pentru iaurtul cu tartrazină cât și pentru iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel.

Unghiul de nuanță (h°) a rămas aproape constant în timpul depozitării iaurturilor cu colorant din petale de șofrănel, ceea ce indică faptul că nuanța culorii iaurtului nu se schimbă în timpul depozitării. Cel mai probabil, compușii calconici din compoziția colorantului din petale de șofrănel și matricea lipido-proteică a iaurtului sunt stabili în timpul depozitării.

În timpul depozitării, nu au fost observate nici diferențe semnificative a cromei (C^*) pentru toate probele de iaurt, indicând faptul că culoarea iaurtului rămâne tot atât de intensă în timp.

În general, parametrii cromatici ai probelor de iaurt cu colorant din petale de șofrănel nu au suferit schimbări considerabile în perioada de depozitare.

Tabelul 6.20

Evoluția culorii ale iaurturilor cu colorant galben din petale de șofrănel în funcție de timpul de depozitare

Parametrii cromatici	Timpul de depozitare, zile	Probele		
		IS3	IS4	IT
Luminozitatea (L*)	0	74,40±0,11	74,62±0,42	75,18±0,09
	3	74,42±0,03	74,51±0,13	75,17±0,05
	7	74,35±0,02	74,46±0,01	75,12±0,02
	14	74,54±0,05	74,29±0,09	75,23±0,02
	21	74,58±0,24	74,03±0,02	75,29±0,01
	28	74,62±0,18	73,97±0,04	75,48±0,04
Componenta roșu/verde (a*)	0	-5,20±0,31	-5,21±0,38	-5,85±0,21
	3	-5,15±0,08	-5,30±0,06	-5,84±0,04
	7	-5,00±0,12	-5,35±0,03	-5,84±0,01
	14	-5,08±0,11	-5,34±0,04	-5,85±0,02
	21	-5,10±0,01	-5,32±0,11	-5,89±0,04
	28	-5,12±0,03	-5,32±0,09	-5,90±0,13
Componenta galben/albastru (b*)	0	17,96±0,42	18,41±0,07	18,29±0,05
	3	18,34±0,03	18,62±0,02	18,21±0,11
	7	18,70±0,02	18,91±0,14	18,11±0,03
	14	18,32±0,01	18,90±0,03	18,30±0,07
	21	18,25±0,12	18,89±0,04	18,46±0,01
	28	18,05±0,05	18,86±0,01	18,65±0,02
Unghiul de nuanță (h°)	0	106,15±0,14	105,80±0,01	107,74±0,03
	3	105,69±0,05	105,89±0,24	107,78±0,12
	7	104,97±0,02	105,80±0,05	107,87±0,02
	14	105,50±0,06	105,78±0,03	107,73±0,02
	21	105,61±0,11	105,73±0,02	107,70±0,05
	28	105,84±0,08	105,75±0,12	107,55±0,14
Croma (C*)	0	18,70±0,08	19,13±0,04	19,20±0,03
	3	19,05±0,14	19,36±0,21	19,12±0,11
	7	19,36±0,16	19,65±0,08	19,03±0,13
	14	19,01±0,05	19,64±0,03	19,21±0,01
	21	18,95±0,03	19,62±0,02	19,38±0,08
	28	18,76±0,03	19,60±0,12	19,56±0,03

Notă: I - iaurt (proba de control), IS - iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel.

Detectarea matricei de fotodiode demonstrează prezența a patru calcone galbene în iaurt: galben hidroxilat de șofrănel A, precartamină, compus neidentificat (caracteristic pentru calcone galbene în domeniu UV) și galben anhidru de șofrănel B, Figura 6.20.

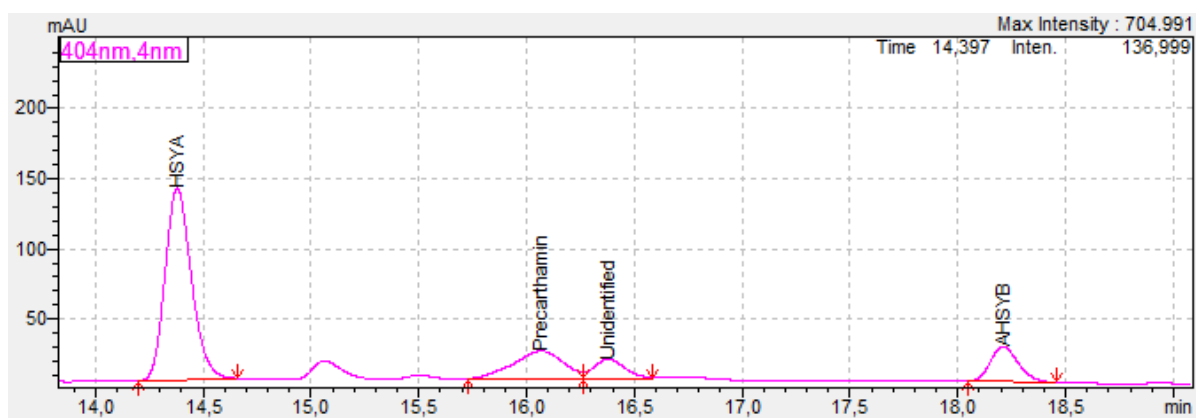


Figura 6.20 Profilul HPLC al calconelor din iaurtul cu colorant galben din petale de șofrănel după 14 zile de depozitare.

Datele cromatografice, obținute prin calculul suprafețelor de vârf relative ale calconelor din probele de iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel și din colorantul galben din petale de șofrănel, nu prezintă modificări semnificative ale raportului de calcone în timpul perioadei de depozitare, Tabelul 6.21.

Tabelul 6.21

Conținut relativ de calcone galbene în iaurt după 14 zile de depozitare

Compuși	R _T , min	λ _{max} , nm	Zona de vârf relativă, %
Galben hidroxilat de șofrănel A	14,4	339, 402	62
Precartamină	16,1	327 sh, 407	18
Neidentificat	16,4	406	8
Galben anhidru de șofrănel B	18,2	335 sh, 409	12

Rezultatele HPLC confirmă că compușii chalconici din iaurtul cu colorant din petale de șofrănel rămân intacti chimic după 14 zile de depozitare a iaurtului. Degradarea chimică a compușilor chalconici din colorantul obținut din petale de șofrănel ar putea conduce la modificări semnificative ale luminozității în timpul depozitării iaurtului.

Diferența totală de culoare probelor de iaurt cu colorant din petale de șofrănel în timpul depozitării a fost determinate prin ΔE*. Tabelul 6.22 prezintă diferențele totale de culoare (ΔE*) în probele de iaurt cu colorant sintetic tartrazina și colorant galben din petale de șofrănel în timpul depozitării de 28 de zile.

Tabelul 6.22

Diferența totală de culoare în probele de iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel în timpul depozitării

Parametru	Timpul de depozitare, zile	Probele		
		IS3	IS4	IT
Diferența totală de culoare (ΔE*)	3	0,38±0,02	0,25±0,01	0,08±0,06
	7	0,77±0,06	0,54±0,01	0,19±0,03
	14	0,40±0,01	0,60±0,07	0,05±0,03
	21	0,56±0,03	0,77±0,02	0,20±0,01
	28	0,63±0,01	0,80±0,04	0,47±0,02

Notă: ΔE* s-a determinat în raport cu culoare probei de iaurt respective la 0 zile. IT: iaurt cu tartrazină, IS - iaurt cu colorant galben din petale de șofrănel.

Diferența totală de culoare (ΔE*) pentru probele de iaurt cu colorant natural din petale de șofrănel pe toată perioada de depozitare au fost ≤ 079, ceea ce este un rezultat extrem de satisfăcător, deoarece ΔE* ≤ 30 nu poate fi detectat cu ochiul liber [142].

Potrivit datelor prezentate în Tabelul 6.22, colorantul galben din petale de șofrănel în iaurt a fost stabil pe toată perioada de păstrare la temperatura de refrigerare, fără modificări semnificative în niciuna dintre cele trei componente de culoare.

Stabilitatea ridicată a colorantului natural din petale de șofrănel în matricea proteină-lipidă a iaurturilor analizate sunt în contradicție cu constatările lui Krammerer et al. [143], care au subliniat că coloranții din surse naturale tind să-și piardă puterea tinctorială sau să dispară cu timpul în timpul depozitării.

Concluzii. Fructele adăugate în iaurt au avut un impact pozitiv asupra indicilor de textură, datorită conținutului de fibre alimentare și hidrocoloizi, care conferă produsului alimentar proprietăți de îngroșare, stabilizare, gelificare și emulsionare. Conținutul de substanță uscată a crescut pentru iaurtul cu fructe comparativ cu iaurtul clasic, în special pentru proba de iaurt cu fructe de aronia și proba de iaurt cu fructe de zmeură Pentru parametrii de textură iaurtul din seria I a

prezentat valori mai mari decât iaurtul din seria II, datorită prezenței fracțiilor de cazeină specifice laptelui de vacă.

Adăugarea fructelor de aronia, zmeură și căpșună a contribuit de asemenea la creșterea valorii biologice a iaurtului, a influențat pozitiv indicii fizico-chimici (pH, aciditatea titrabilă, substanța uscată, activitatea apei, vâscozitatea), care au prezentat valori acceptabile pe parcursul perioadei de păstrare de 15 zile. Fructele de aronia au avut cea mai mare contribuție la îmbunătățirea proprietăților funcționale ale iaurtului, bineînțeles datorită compoziției chimice și a valorii biologice ridicate a aroniei, precum și a compatibilității perfecte a acestui fruct cu iaurtul. Iaurtul cu căpșună atestă cele mai bune rezultate în ceea ce privește conținutul de vitamina C și carotenoizi în timpul depozitării. De asemenea, fructele adăugate au proprietăți antimicrobiene și formează un sinergism cu cultura starter din iaurt. Adaosul de aronie a prezentat cele mai bune rezultate ale indicilor fizico-chimici și microbiologici în faza inițială și în perioada de păstrare, comparativ cu iaurtul clasic. Corelația medie Pearson ($Pc = f(pH, NTG)$) pentru probele de iaurt analizate a fost de (-0,95066).

Adaosul de tescovină de mere în iaurt a condus la creșterea conținutului de fibre alimentare și a fibrelor alimentare insolubile, ceea ce a contribuit formarea unei rețele tridimensionale puternice și stabile în iaurt pe durata depozitării. Acest lucru a fost confirmat prin analiza proprietăților de textură și reducerea semnificativă a sinerezei în probele de iaurt cu pudră de tescovină de mere pe parcursul a 20 de zile de depozitare, de la 28,13 % (proba-martor) până la 22,18 % (1,0 % ITM). S-a atestat o creștere semnificativă a activității antioxidante, corelată cu conținutul de tescovină de mere. Diferența totală de culoare (ΔE^*) a probelor de iaurt a demonstrat că adaosul de tescovină de mere în proporție de până la 0,6 % nu a atribuit diferențe notabile de culoare probelor de iaurt.

A fost demonstrată posibilitatea utilizării colorantului natural din petale de șofrănel în formarea culorii galbene a iaurtului. Principalele calcone galbene din șofrănel (galben hidroxilat de șofrănel A, precartamină și galben anhidru de șofrănel B) nu suferă modificări semnificative în compoziția iaurtului în timpul depozitării. Tehnologia de producere a iaurtului permite împachetarea colorantului din petale de șofrănel în matricea lipido-proteică a produsului lactat. Parametrii cromatici rămân stabili pe parcursul celor 28 de zile de depozitare. Rezultatele acestui studiu contribuie la încurajarea utilizării coloranților de șofrănel în alimente naturale.

Bibliografie

1. Loveday, S.M.; Sarkar, A.; Singh, H. Innovative yoghurts: Novel processing technologies for improving acid milk gel texture *Trends in Food Science & Technology* 2013, 33(5), 20.
2. Fischer, P.M.; Pollard, P.; Erni, I.M.; Padar, S. *Rheological approaches to food systems Physique Institute of Food Science & Nutrition, ETH Zurich, CH-8092 Zurich, Switzerland, 2009*, pp 740–750.
3. Popescu, L. Technological and nutritional aspects of acidic dairy products with germinated sorice PhD thesis, 2013.
4. Bruzantin, F.P.; Daniel, J.L. P Physicochemical and sensory characteristics of fat-free goat milk yogurt with added stabilizers and skim milk powder fortification *J Dairy Sci* 2016, 99, pp 3316–3324.
5. McCarthy, Z.; Liu, W. Physicochemical Properties, Microstructure, and Probiotic Survivability of Nonfat Goats' Milk Yogurt Using Heat-Treated Whey Protein Concentrate as Fat Replacer *Journal of Food Science*, 2015, 80(4), 788-794.
6. Bulgaru, V.; Botezat, O. The quality indices of yaghurt manufactured with cow milk and goat milk. In collections of the International Conference "Modern Technologies in the Food Industry 2018", ed IV, Chisinau, 18-20 October 2018, pp.266-271, ISBN 978-9975-87-428-1.
7. Dar, Y.L; Light, J. M. Food texture design and optimization. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2014.
8. Aswal, P.; Shukla, A., Priyadarshi, S. Yoghurt: preparation, characteristics and recent advancements. *Cibtech Journal of Biological Protection*, 2012, 1(2), 32-44.

9. Leistner, L.; Gould, G.W. *Hurdle Technologies, Combination Treatments for Food Stability, Safety and Quality* New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
10. Friedman, H.H.; Whitney, J.E.; Szczesniak A.S. The Texturometer—a new instrument for objective texture measurement. *Journal of Food Science*, 1963(28), 390-396.
11. Brookfield DV3T Viscometer Operating Instructions Manual No M13-2100-A0415.
12. ISO/TS 11869 and IDF/RM 150 Fermented milks-determination of titratable acidity-potentiometric method.
13. Determination of the total solids content (Reference method) SM EN ISO 5534:2004/AC:2017.
14. Bulgaru, V.; Cușmenco, T.; Macari, A.; Botezat, O. Reological and textural properties of goat's milk and mixture of goat's and cow's milk fruit yogurt. *Journal of Engineering Science*, 2020, 27(4), 172-182.
15. Lee, W.J.; Lucey, J.A. Impact of gelation conditions and structural breakdown on the physical and sensory properties of stirred yogurts. *Journal of Dairy Science*, 2006(89), 2374-2385.
16. Djurdjević, J.D; Maćej, O.; Jovanović, S. Viscosity of set-style yogurt as influenced by heat treatment of milk and added demineralized whey powder. *Journal of Agricultural Science*, 2002, 47(1), 45-56.
17. Haque, A.; Richardson, R.K.; Morris, E.R. Effect of fermentation temperature on the rheology of set and stirred yogurt. *Journal of Food Hydrocolloids*, 2001, 15(4-6), 593-602.
18. Bhat, S.V.; Deva, A.M; Amin, T. Physicochemical and textural properties of yogurt fortified with psyllium (*Plantago ovate*) husk. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018, 42(2), 13425.
19. Nushrat, H. Development of Improved Quality Yogurt in terms of Texture, Flavor, Food Value and Low Cost. 2015, Chapter 16, 18, 38.
20. Cardinesa, P.H.F. Moringa oleifera seed extracts as promising natural thickening agents for food industry: Study of the thickening action in yogurt production. *Food Science and Technology*, 2018, 97, 39-44.
21. Lee, W.J.; Lucey, J.A. Formation and physical properties of yogurt. *Asian-Australasian Journal of Animal Science*, 2010, 23, (9), 1127-1136.
22. Ghendov-Moșanu, A.; Sturza, R.; Opreș, O.; Lung, I.; Popescu, L.; Popovici, V.; Soran, M.L.; Patraș, A. Effect of lipophilic sea buckthorn extract on cream cheese properties. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 57, 628-637.
23. Duboc, P.; Mollet, B. Applications of exopolysaccharides in the dairy industry. *International Dairy Journal*, 2001, 11 (9), 759-768.
24. Tunick, M. Rheology of Dairy Foods that Gel, Stretch, and Fracture. *Journal of Dairy Science*, 2000, 83(8), 1892-1898.
25. Sandulachi, E.; Bulgaru, V. Factor affecting quality of goat's milk yoghurt. *Journal of Advances in Social Science Research*, 2019, 6(2), 205-221.
26. Nestle, M. Food politics: how the food industry influences nutrition and health. University of California Press, 2013, 56- 62.
27. Cușmenco, T.; Bulgaru, V. Quality characteristics and antioxidant activity of goat milk yogurt with fruits. *Ukrainian Food Journal*, 2020, 9(1), 86-98.
28. Ghendov-Moșanu, A. Compuși biologic activi de origine horticolă pentru alimente funcționale Editura Tehnica- UTM, Chișinău, 2018.
29. Ostertag, L.M.; O'Kennedy, N.; Kroon, P.A.; Duthie, G.G.; De Roos, B. Impact of dietary polyphenols on human platelet function: a critical review of controlled dietary intervention studies. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2010, 54, 60-81.
30. Powitz, R.W. Water activity: a New Food Tool Sanitarin's file, 2007.
31. Sandulachi, E. Окислительно-восстановительные свойства клубники и малины. Lambert, Academic Publishing, SIA Omni Scriptum Publishing, Latvia, 2018, 109.
32. De Carvalho, L.M.J.; Gomes, P.B.; De Oliveira Godoy, R.L.; Pacheco, S.; Do Monte, P.H.F.; De Carvalho, JLV; Nutti, MR; Neves, ACL; Vieira, ACRA; Ramos, SRR Total carotenoid content, α -carotene and β -carotene, of landrace pumpkins (*Cucurbita moschata* Duch): A

- preliminary study *Journal of Food Research*, 2012, 47(2), 337-340.
33. Tanchev, A.D. Anthocyanins in fruits and vegetables. *Food Processing Industry*, 1980, 304.
 34. Prior, R.L.; Wu, X.; Schaich, K. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(1), 4290-4302.
 35. Gjorgievski, N.; Tomovska, J.; Dimitrovska, G.; Makarijoski, B.; Shariati, M.A. Determination of the antioxidant activity in yogurt. *Journal of Hygiene Engineering*, 2014, 8, 88-92.
 36. Macari, A.; Tatarov, P.; Sandulachi, E. Determination of antioxidant activity of vegetables by potentiometric method Papers of the International Symposium „Euro-aliment”, România, 2005, pp 12–15.
 37. Bulgaru, V.; Cușmenco, T.; Sandulachi, E.; Macari, A.; Sturza, R. Evolution of Physico-chemical Indices and Functional Properties of Fruit Yogurt during Storage. *Acta Scientific Nutritional Health*, 2021, 5(9), 78-89.
 38. Hotărâre de Guvern Nr 158, din 07032019 privind cerințele tehnice “Lapte și produse lactate”, (accesat la 15 aprilie 2021).
 39. Sandulachi, E.; Bulgaru, V.; Cușmenco, T. Use of walnut oilcake in the yoghurt manufacture. *Journal of Agriculture*, 2020, 54(11), 47-63.
 40. Ghadge P.N.; Prasad, K.; Kadam, P.S. Effect of fortification on the physico-chemical and sensory properties of buffalo milk yoghurt. *Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 7, 2890-2899.
 41. Corrieu, G.; Beal, C. Yoghurt: The product and its manufacture. *The Encyclopedia of Food and Health*, Oxford, UK, 2016, 5, 617-624.
 42. Oladipo, I.C. Nutrition evaluation and microbiological analysis of yoghurt produced from full cream milk, tiger-nut milk, skimmed milk and fresh cow milk. *Journal of food Research*, 2014, 76, 30-38.
 43. Boghra, V.R.; Mathur, O.N. Physico-chemical status of major milk constituents and mineral at various stages of shrikhand preparation. *Journal of Food Science and Technology*, 2000, 37, 111-115.
 44. Abubakar, M.M. Determination of physicochemical, microbial and organoleptic properties of yoghurt. *Journal of Textural Studies*, 2005, 36, 333.
 45. Koksoy, A.; Kilic, M. Use of hydrocolloids in textural stabilization of a yoghurt drink, ayran. *Journal of Food Hydrocolloids*, 2004, 18, 593-600.
 46. Cardines, P.H.F.; Baptista, A.T.A.; Gomes, R.G.; Bergamasco, R.; Vieira, A.M.S. Moringa oleifera seed extracts as promising natural thickening agents for food industry: Study of the thickening action in yogurt production. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 97, 39-44.
 47. Oliveira, M.N. Fermented Milks and Yogurt. *Encyclopedia of Food Microbiology*, 2014, 2(1), 908-922.
 48. Rybak, O. The role of milk proteins in the structure formation of dairy products. *Ukrainian Food Journal*, 2014, 3(3), 350- 360.
 49. Amal, A.M.; Eman, A.M.M.; Nahla, S.Z. Fruit Flavored Yoghurt: Chemical, Functional and Rheological Properties. *International Journal of Environmental and Agricultural Research*, 2016, 2(5), 57-66.
 50. Ozcan, T.; Kurtuldu, O. Influence of Dietary Fiber Addition on the Properties of Probiotic Yogurt. *International Journal of Chemistry Engineering and Application*, 2014, 5, 397-401.
 51. Mbaeyi-Nwaoha, D.; Ifeoma, E.; Nnamani, M.; Chidinma, L.; Dr Ndukwe, Okorie. O Evaluation of the Effects of Pectin Extracted from Jackfruit (*Artocarpus Heterohyllus*) and Passion Fruit (*Passiflora Edulis Var Flavicarpa Deg*) Peels on the Quality Attributes of Yoghurt from Skimmed Milk. Schol Midd East Publish, 2019, 371-385.
 52. Ochimian, I.; Grajkowski, J.; Smolik, M Comparison of some morphological features, quality and chemical content of four cultivars of chokeberry fruits (*Aronia melanocarpa*) *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 2012, 40(1), 253-260.
 53. Reeta, K.S.; Ankita, J.; Ramadevi, N. Fortification of Yoghurt with Health-Promoting

- Additives: A Review. *Journal of Food and Dairy Technology*, 2015, 3(3), 9-17.
54. Sodini, I.; Remeuf, F.; Haddad, S.; Corrieu, G. The relative effect of milk base, starter, and process on yogurt texture: a review. *Journal of Criterial Review in Food Science and Nutrition*, 2004, 44, 113-137.
55. Wall, M.M. Ascorbic acid, vitamin A, and mineral composition of banana (*Musa sp*) and papaya (*Carica papaya*) cultivars grown in Hawaii. *Journal of Food Composition and Analytical*, 2006, 19(5), 434-445.
56. Choe, E.O.; Min, D.B. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *Comprehensive Review in Food Science and Food Safety*, 2009, 8(4), 345-358
57. Koponen, J.M.; Happonen, A.M.; Mattila, P.H.; Törrönen, A.R. Contents of anthocyanins and ellagitannins in selected foods consumed in Finland. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(4), 1612-1619.
58. Nongonierma, A.B.; Cayot, P.; Springett, M.; Le Quéré, J.L.; Cachon, R., Voilley, A. Transfers of small analytes in a multiphasic stirred fruit yoghurt model. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21(2), 287-296.
59. Korhonen, H.; Pihlanto, A. Bioactive peptides: New challenges and opportunities for the dairy industry. *Australasian Journal of Dairy Technology*, 2003, 58(2), 129-134.
60. Stahl, W.; Sies, H. Antioxidant activity of carotenoids. *Molecular Aspects of Medicine*, 2003, 24, 345-351.
61. Ko, I.H.; Wang, M.K.; Jeon, B.J.; Kwak, H.S. Fermentation for Liquid-type Yogurt with *Lactobacillus casei* 911LC. *Asian-Australasian Journal of Animal Science*, 2005, 18(1), 102-106.
62. Genovese, M.I.; Pinto, M.D.S; Gonçalves, O.E.S.S.; Lajolo, F.M. Bioactive compounds and antioxidant capacity of exotic fruits and commercial frozen pulps from Brazil. *Journal of Food Science and Technology International*, 2008, 14(3), 207-214.
63. Hassimitto, N.M.A.; Genovese, M.I.; Lajolo, F.M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(8), 2928-2935.
64. Oh, H.S.; Kang, S.T. Quality characteristics and antioxidant activity of yogurt added with acanthopanax powder. *Korean Journal of Food Science Technology*, 2015, 47(6), 765-771.
65. Xiang, H.; Sun-Waterhouse, D.; Waterhouse, G.I.; Cui, C.; Ruan, Z. Fermentation-enabled wellness foods: A fresh perspective. *Journal of Food Science Human Wellness*, 2019, 8, 203 – 243.
66. Abdalla, O.M.; Abdel Nabi Ahmed, S.Z. Chemical Composition of Mish "A Traditional Fermented Dairy Product" from Different Plants during Storage. *Pakistan Journal of Nutrition*, 2010, 9, 209 – 212.
67. Routray, W.; Mishra, H.N. Scientific and Technical Aspects of Yogurt Aroma and taste: A Review. *Journal of Comprehensive Review in Food Science and Food Safety*, 2011, 10, 208 – 220.
68. Nile, S.H.; Park, S.W. Edible berries: bioactive components and their effect on human health. *Journal of Nutrition*, 2014, 30, 134 – 144.
69. Caruso, M.C.; Galgano, F.; Tolve, R.; Pecora, M.; Tedesco, I.; Favati, F.; Condelli, N. Nutraceutical properties of wild berry fruits from Southern Italy. *Journal of Berry Research*, 2016, 6, 321 - 332
70. Wang, S.Y.; Lin, H.S. Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48, 140 – 146.
71. Pappalardo, G.; Lusk, J. The role of beliefs in purchasing process of functional foods. *Journal of Food Quality and Preference*, 2016, 53, 151–158.
72. Baraem, P. Food Analysis Laboratory Manual Determination of ash content Editor: Springer International Publishing, 2017.

73. Association of Official Analytical Chemists Official Methods of Analysis, Washington, DC, USA, 2006.
74. Lambert, R.J.W. Pearson Susceptibility testing: accurate and reproducible minimum inhibitory concentration (MIC) and noninhibitory concentration (NIC) values. *Journal of Application Microbiology*, 2000, 88, 784 – 790.
75. Guzun, V. Tehnologia laptelui și a produselor lactate Lucrări de laborator și practice [Milk and dairy technology Laboratory and practical work] Editura CIVITAS, Chișinău, 2010.
76. Stevenson, K.; McVey, A.F.; Clark, I.B.N.; Swain P.S.; Pilizota, T. General calibration of microbial growth in microplate readers *Scientific Reports*, 2016, 6:38828, 1-7.
77. AOAC Official Method 201405 Enumeration of Yeast and Mold in Food, 2014.
78. Sandulachi, E.; Bulgaru, V. Microbiologia industrială Îndrumar metodic [Industrial microbiology Methodical guidance] Editura Tehnica-UTM, Chișinău 2019, 68.
79. Cușmenco, T.; Sandulachi, E.; Bulgaru, V.; Macari. A The role of berries in quality and safety ensuring of goat's and cow's milk yoghurt. *Journal of Engineering Science*, 2021, 28(3), pp158-174.
80. Vukotic, G.; Strahinic, I.; Begovic, J.; Lukic, J.; Kojic, M.; Fira, D. Survey on proteolytic activity and diversity of proteinase genes in mesophilic lactobacilli. *Journal of Microbiology*, 2016, 85, 33–41
81. Degeest, B.; Mozzi, F.; De Vuyst, L. Effect of medium composition and temperature and pH changes on exopolysaccharide yields and stability during *Streptococcus thermophilus* LY03 fermentations. *International Journal of Food Microbiology*, 2002, 79, 161 – 174.
82. Barat, A.; Ozcan, T. Growth of probiotic bacteria and characteristics of fermented milk containing fruit matrices. *International Journal of Dairy Technology*, 2018, 71, 120 – 129.
83. Will, F.; Olk, M.; Hopf, I. Characterization of Polyphenol Extracts from Apple Juice *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* 2006, 102, 297–302.
84. Lyu, F.; Luiz, S.F.; Azeredo, D.R.P.; Cruz, A.G.; Ajlouni, S; Ranadheera, C.S. Apple Pomace as a Functional and Healthy Ingredient in Food Products: A Review. *Processes* 2020, 8, 319.
85. Dueñas, M.; García-Estévez, I. Agricultural and Food Waste: Analysis, Characterization and Extraction of Bioactive Compounds and Their Possible Utilization *Foods* 2020, 9, 817.
86. Gómez-Gallego, C.; Gueimonde, M.; Salminen, S. The Role of Yogurt in Food-Based Dietary Guidelines *Nutritional Review* 2018, 76, 29–39.
87. Najgebauer-Lejko, D.; Witek, M.; Żmudziński, D.; Ptaszek, A. Changes in the Viscosity, Textural Properties, and Water Status in Yogurt Gel upon Supplementation with Green and Pu-Erh Teas *Journal of Dairy Science* 2020, 103, 11039–11049.
88. Miocinovic, J.; Tomic, N.; Dojnov, B.; Tomasevic, I.; Stojanovic, S.; Djekic, I.; Vujcic, Z. Application of New Insoluble Dietary Fibres from Triticale as Supplement in Yoghurt - Effects on Physico-Chemical, Rheological and Quality Properties: Triticale Fibre as a Supplement in Yoghurt *Journal Science Food Agricultural* 2018, 98, 1291–1299.
89. Dalgleish, D.G.; Corredig, M. The Structure of the Casein Micelle of Milk and Its Changes During Processing *Annu Rev Food Sci. Technol.* 2012, 3, 449–467.
90. Saha, D.; Bhattacharya, S. Hydrocolloids as Thickening and Gelling Agents in Food: A Critical Review *J. Food Sci. Technol.* 2010, 47, 587–597.
91. Maruyama, S.; Lim, J.; Streletskaia, N.A. Clean Label Trade-Offs: A Case Study of Plain Yogurt *Front. Nutr.* 2021, 8, 704473.
92. Popescu, L.; Cesco, T.; Gurev, A.; Ghendov-Moșanu, A.; Sturza, R.; Tarna, R. Impact of apple pomace powder on the bioactivity, and the sensory and textural characteristics of yogurt *Foods* 2022, 11, 3565.
93. ISO 750:1998 Fruit and Vegetable Products - Determination of Titratable Acidity International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1998.
94. Nolle, L.M.L. Handbook of Food Analysis Food science and technology, 2nd ed rev and expanded M Dekker: New York, 2004; pp 912.

95. ISO 659:2009 Oilseeds — Determination of Oil Content (Reference Method) International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2009.
96. ISO 20483:2013 Cereals and Pulses - Determination of the Nitrogen Content and Calculation of the Crude Protein Content - Kjeldahl Method International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2013.
97. AOAC 98529 Total Dietary Fibre in Foods Enzymatic-Gravimetric Method.
98. AOAC 99142 Insoluble Dietary Fibre in Foods and Food Products Enzymatic-Gravimetric Method.
99. Bouyahya, A.; Dakka, N.; Talbaoui, A.; Moussaoui, N.E.; Abrini, J.; Bakri, Y. Phenolic Contents and Antiradical Capacity of Vegetable Oil from Pistacia Lentiscus (L) *J. Mater Environ Sci.* 2018, 9, 1518–1524.
100. Waterman, P.G.; Mole, S. Analysis of Phenolic Plant Metabolites; Blackwell Scientific Publication: Oxford, 1994, pp 248.
101. Ghendov-Mosanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Niculaua, M. Rose Hips, a Valuable Source of Antioxidants to Improve Gingerbread Characteristics *Molecules* 2020, 25, 5659.
102. Brand-Williams, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity *LWT-Food Sci. Technol.* 1995, 28, 25–30.
103. ISO 22935-3:2009 / IDF 99-3:2009 Milk and Milk Products - Sensory Analysis - Part 3: Guidance on a Method for Evaluation of Compliance with Product Specifications for Sensory Properties by Scoring International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2009.
104. ISO 8586:2012 Sensory Analysis-General Guidelines for the Selection, Training and Monitoring of Selected Assessors and Expert Sensory Assessors International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2012.
105. ISO 1211:2010 / IDF 1:2010 Milk - Determination of Fat Content - Gravimetric Method (Reference Method) International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2010.
106. ISO 6731:2010 / IDF 21:2010 Milk, Cream and Evaporated Milk - Determination of Total Solids Content (Reference Method) International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2010.
107. Yilmaz-Ersan, L; Topcuoglu, E Evaluation of Instrumental and Sensory Measurements Using Multivariate Analysis in Probiotic Yogurt Enriched with Almond Milk *J. Food Sci. Technol.* 2022, 59, 133–143.
108. Paninski, L. Estimation of Entropy and Mutual Information *Neural Comput.* 2003, 15, 1191–1253.
109. Erinle, TJ; Adewole, DI Fruit Pomaces-Their Nutrient and Bioactive Components, Effects on Growth and Health of Poultry Species, and Possible Optimization Techniques *Anim. Nutr.* 2022, 9, 357–377.
110. Waldbauer, K.; McKinnon, R.; Kopp, B. Apple Pomace as Potential Source of Natural Active Compounds *Planta Med.* 2017, 83, 994–1010.
111. Sudha, M.L.; Baskaran, V.; Leelavathi, K. Apple Pomace as a Source of Dietary Fiber and Polyphenols and Its Effect on the Rheological Characteristics and Cake Making *Food Chem.* 2007, 104, 686–692.
112. Rana, S.; Gupta, S.; Rana, A.; Bhushan, S Functional Properties, Phenolic Constituents and Antioxidant Potential of Industrial Apple Pomace for Utilization as Active Food Ingredient *Food Sci. Hum. Wellness* 2015, 4, 180–187.
113. Islam, Md.R; Hassan, Y.I.; Das, Q.; Lepp, D.; Hernandez, M.; Godfrey, D.V.; Orban, S.; Ross, K.; Delaquis, P.; Diarra, M.S. Dietary Organic Cranberry Pomace Influences Multiple Blood Biochemical Parameters and Cecal Microbiota in Pasture-Raised Broiler Chickens *J. Funct. Foods* 2020, 72, 104053.
114. Gorjanović, S.; Micić, D.; Pastor, F.; Tosti, T.; Kalušević, A.; Ristić, S.; Zlatanović, S. Evaluation of Apple Pomace Flour Obtained Industrially by Dehydration as a Source of Biomolecules with Antioxidant, Antidiabetic and Antiobesity Effects *Antioxidants* 2020, 9, 413.

115. Candrawinata, V.I.; Golding, J.B.; Roach, P.D.; Stathopoulos, C.E. Optimisation of the Phenolic Content and Antioxidant Activity of Apple Pomace Aqueous Extracts. *CyTA J. Food* 2015, 13, 293–299.
116. Gumul, D.; Ziobro, R.; Korus, J.; Kruczek, M. Apple Pomace as a Source of Bioactive Polyphenol Compounds in Gluten-Free Breads *Antioxidants* 2021, 10, 807.
117. Chandel, V.; Biswas, D.; Roy, S.; Vaidya, D.; Verma, A.; Gupta, A. Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications *Foods* 2022, 11, 2683.
118. Wusigale; Liang, L.; Luo, Y. Casein and Pectin: Structures, Interactions, and Applications *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 97, 391–403.
119. Varnaitė, L.; Keršienė, M.; Šipailienė, A.; Kazernavičiūtė, R.; Venskutonis, P.R.; Leskauskaitė, D. Fiber-Rich Cranberry Pomace as Food Ingredient with Functional Activity for Yogurt Production *Foods* 2022, 11, 758.
120. Du, H.; Wang, X.; Yang, H.; Zhu, F.; Tang, D.; Cheng, J.; Liu, X. Changes of Phenolic Profile and Antioxidant Activity during Cold Storage of Functional Flavored Yogurt Supplemented with Mulberry Pomace *Food Control* 2022, 132, 108554.
121. Ivanova, I.; Dimitrova, M.; Ivanov, G. Antioxidant Capacity of Yoghurt Fortified with Polyphenol Extract from Strawberry Pomace *J. Hyg. Eng. Des.* 2021, 101–107.
122. Ramirez-Rodrigues, M.M.; Plaza, M.L.; Azeredo, A.; Balaban, M.O.; Marshall, M.R. Physicochemical and Phytochemical Properties of Cold and Hot Water Extraction from Hibiscus Sabdariffa *J. Food Sci.* 2011, 76, C428-C435.
123. Delikanli, B.; Ozcan, T. Improving the Textural Properties of Yogurt Fortified with Milk Proteins: Textural Properties of Yogurt *J. Food Process Preserv.* 2017, 41, e13101.
124. Mudgil, D.; Barak, S.; Khatkar, B.S. Texture Profile Analysis of Yogurt as Influenced by Partially Hydrolyzed Guar Gum and Process Variables *J. Food Sci. Technol.* 2017, 54, 3810–3817.
125. do Espírito Santo, A.P.; Perego, P.; Converti, A.; Oliveira, M.N. Influence of Milk Type and Addition of Passion Fruit Peel Powder on Fermentation Kinetics, Texture Profile and Bacterial Viability in Probiotic Yoghurts *LWT* 2012, 47, 393–399.
126. Puvanenthiran, A.; Stevovitch-Rykner, C.; McCann, T.H.; Day, L. Synergistic Effect of Milk Solids and Carrot Cell Wall Particles on the Rheology and Texture of Yoghurt Gels *Food. Res. Int.* 2014, 62, 701–708.
127. Tseng, A.; Zhao, Y. Wine Grape Pomace as Antioxidant Dietary Fibre for Enhancing Nutritional Value and Improving Storability of Yogurt and Salad Dressing *Food Chem.* 2013, 138, 356–365.
128. Baerle, A.; Savcenca, A.; Tatarov, P.; Fetea, F.; Ivanova, R.; Radu O. Stability limits of a red Carthamin–cellulose complex as a potential food colourant *Food & Functions* 2021, 2, 8037–8043.
129. Zhang, L.; Tian, K.; Tang, Z-H.; Chen, X-J.; Bian, Z-X.; Wang, YI-T.; Lu, J-J. Phytochemistry and Pharmacology of *Carthamus tinctorius* L *The American Journal of Chinese Medicine* 2016, 44, 197-226.
130. Fangma, Y.; Zhou, H.; Shao, C.; Yu, L.; Yang, J.; Wan, H.; He, Y. Hydroxysafflor Yellow A and Anhydrosafflor Yellow B Protect Against Cerebral Ischemia/Reperfusion Injury by Attenuating Oxidative Stress and Apoptosis via the Silent Informa *Front Pharmacol* 2021, 12.
131. Luzardo-Ocampo, I.; Ramirez-Jiménez, A.K.; Yañez, J.; Mojica, L.; Luna-Vital, D.A. Technological applications of natural colorants in food systems: A Review *Foods* 2021, 10.
132. Lin, W-S.; Hua, H.P.; Chau, C-F.; Liou, B-K.; Li, S.; Pan, M-H. The feasibility study of natural pigments as food colorants and seasonings pigments safety on dried tofu coloring *Food Science and Human Wellness* 2018, 7, 220-228.
133. Giusti, M. M.; Wrolstad, R.E. Acylated anthocyanins from edible sources and their application in food system *Biochemical Engineering Journal* 2003, 14, 217–225.
134. Scibisz, I.; Ziarno, M.; Mitek, M. Color stability of fruit yogurt during storage *Journal of Food Science and Technology* 2019, 56, 1997-2009.

135. Savcenco, A.; Baerle, A.; Tatarov, P.; Ivanova, R. Process for producing dyes from Safflower petals. Patent of Moldova, MD-1453, issued 31032021.
136. Popescu, L.; Ghendov-Moșanu, A.; Savcenco, A.; Baerle, A.; Tatarov, P. Color stability of yogurt with natural dye obtained from safflower (*Carthamus tinctorius* L) *Journal of Engineering Science* 2022, 1, 142-150.
137. Dönmez, Ö.; Mogol, B. A.; Gökmen, V. Syneresis and rheological behaviors of set yogurt containing green tea and green coffee powders *Journal of Dairy Science* 2017, 100, 901-907.
138. Mezquita, P.C.; Barragán-Huerta, B.E.; Ramírez, J.P.; Hinojosa, C.O. Stability of astaxanthin in yogurt used to simulate apricot color, under refrigeration *Food Science Technology Campinas* 2014, 34, 559-565.
139. Machewad, G.M.; Ghatge, P.; Chappalwar, V.; Jadhav, B.; Chappalwar, A. Studies on extraction of Safflower pigments and its utilization in ice cream *Journal of Food Processing and Technology* 2012, 3.
140. Loypimai, P.; Moongngarm, A.; Chottanom, P. Thermal and pH degradation kinetics of anthocyanins in natural food colorant prepared from black rice bran *Journal of Food Science and Technology* 2016, 53, 461-470.
141. Mokrzycki, W.; Tatol, M. Colour difference ΔE -A survey *Machine Graphics and Vision*, 2011, 20, 383-411.
142. Hong, S.I.; Han, J.H.; Krochta, J.M. Optical and surface properties of whey protein isolate coatings on plastic films as influenced by substrate, protein concentration, and plasticizer type *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 92, 335-343.
143. Krammerer, D.; Schillmoller, S.; Maier, O.; Schieber, A.; Reinhold, C. Colour stability of canned strawberries using black carrot and elderberry juice concentrates as natural colorants *European Food Research and Technology* 2007, 224, 667-679.

CAPITOLUL VII. TEHNOLOGII DE STABILIZARE A PRODUSELOR LIPIDICE CU EXTRACTE VEGETALE LIPOSOLUBILE

Violina POPOVICI, Tatiana CAPCANARI, Rodica STURZA, Aliona GHENDOV-MOȘANU, Iurie SUBOTIN, Raisa DRUȚĂ

Oxidarea lipidelor este una dintre cauzele majore ale deteriorării calității în alimentele naturale și procesate. Deteriorarea oxidativă este o mare preocupare economică în industria alimentară, deoarece afectează multe caracteristici de calitate, cum ar fi aroma, culoarea, textura și valoarea nutrițională a alimentelor, compuși potențial toxici.

Prođușii oxidării fac produsele lipidice mai puțin acceptabile sau inacceptabile pentru consumatori sau pentru uz industrial ca ingredient alimentar. Oxidarea distruge, de asemenea, acizii grași esențiali și produce compuși toxici și polimeri oxidați. Oxidarea produselor lipidice este foarte importantă în ceea ce privește gustul, calitatea nutrițională și toxicitatea produselor lipidice comestibile. Diferite mecanisme chimice, autoxidarea și fotooxidarea, sunt responsabile de oxidarea produselor lipidice comestibile în timpul procesării și depozitării, în funcție de tipurile de oxigen. Două tipuri de oxigen pot reacționa cu uleiurile comestibile: oxigenul triplet atmosferic, $^3\text{O}_2$ și oxigenul singlet, $^1\text{O}_2$. $^3\text{O}_2$ atacă catenele hidrocarbonate lipidice și provoacă autoxidarea, care este o reacție în lanț a radicalilor liberi.

Hidroxitoluenul butilat (BHT), hidroxianisolul butilat (BHA), terț-butilhidrochinona (TBHQ) și α -tocoferolul, sunt cei mai des utilizați antioxidanți în industria alimentară pentru a preveni oxidarea acizilor grași polinesaturați (PUFA) [1]. Cu toate acestea, antioxidanții scad treptat din favoarea consumatorilor dacă sunt de natură sintetică [2]. Incapsularea poate proteja în mod eficient PUFA-urile împotriva oxidării.

Cercetătorii au stabilit faptul că antioxidanții naturali și sintetici oferă o protecție variabilă împotriva oxidării uleiurilor vegetale induse de lumină, unde antioxidanții sintetici oferă o protecție mai bună pe toată perioada de tratament și depozitare [3].

Uleiurile comestibile conțin în mod natural antioxidanți precum tocoferoli, tocotrienoli, carotenoizi, compuși fenolici și steroli. Antioxidanții sunt uneori adăugați în mod intenționat în ulei pentru a îmbunătăți stabilitatea oxidativă. Antioxidanții sunt compuși care prelungesc perioada de inducție a oxidării sau încetinesc rata de oxidare. Antioxidanții elimină radicalii liberi, cum ar fi radicalii lipidici alchil sau radicalii peroxi lipidici, controlul metalelor de tranziție, inhibarea oxigenului singlet și inactivarea sensibilizatorilor. Antioxidanții pot dona atomi de hidrogen radicalilor liberi, convertindu-i în produse non-radicale mai stabile [4].

Substanțele biologice active sunt necesare organismului în cantități moderate pentru funcționarea optimă, întrucât puține dintre ele sunt sintetizate în corp, este nevoie de un aport continuu de produse naturale care să satisfacă aceste nevoi [5]. Fabricația produselor funcționale cu compuși biologici activi de origine naturală este mai mult decât actuală pentru industria alimentară [6].

Scopul acestui studiu a fost de a evalua efectul stabilizator al extractelor liposolubile din cătină, păducel și măceșe asupra uleiului de floarea soarelui și produselor alimentare cu conținut lipidic sporit. A fost efectuată o analiză a produselor și mecanismelor de oxidare a uleiului de floarea soarelui. Aceasta a inclus determinarea modificărilor chimice care apar în procesul oxidării forțate a lipidelor și a evoluției parametrilor de stabilitate a produselor cu conținut lipidic sporit îmbogățite cu extracte liposolubile, stabilirea condițiilor optime pentru obținerea extractelor liposolubile din fructe de pădure, analiza evoluției indicatorilor de stabilitate a uleiurilor stabilizate pe parcursul a 12 luni, modelarea matematică a proceselor de oxidare și stabilirea factorilor de influență.

Drept sursă de antioxidanți naturali a fost utilizată materia primă vegetală autohtonă, recoltată în nordul Republicii Moldova, Complexul natural Rudi-Arionești în anii 2017-2019, și anume:

- cătină (*Hippophae rhamnoides* L.), ISO 4125:1991;

- păducel (*Crataegus*), HG 1523, 2007;
- măceșe (*Rosa Canina* L.), ISO 23391:2006.

Fructele de pădure au fost uscate la 65 ± 1 °C până la un conținut de umiditate de $6,8 \pm 0,4\%$, măcinate fin și cernute. Pentru obținerea extractelor liposolubile a fost folosit ulei de floarea soarelui rafinat și dezodorizat „Floris” (Bălți, Republica Moldova).

Extractele liposolubile au fost obținute prin metoda descrisă de Ghendov-Moșanu et al. [7]. Toate extracțiile au fost efectuate în triplicate.

Conținutul total de carotenoide, conținutul de acid *L*-ascorbic, conținutul total de polifenoli, activitatea antioxidantă au fost determinate conform metodelor descrise de Popovici et.al [8]. Toate determinările au fost efectuate în triplicate.

Determinarea activității antioxidante a compușilor biologic activi în condițiile digestiei gastro-intestinale *in vitro* s-a realizat conform metodei descrise de Pavan et. al [9].

Indicatorii de calitate a uleiurilor vegetale (indice de aciditate - IA, indice de peroxid - IP, indice de *p*-anisidină - Ip-A, diene și triene conjugate - DC și TC) au fost analizați prin metode descrise de Popovici et. al. [10,11].

Cercetarea parametrilor de culoare CIELab a extractelor liposolubile a fost efectuată conform metodei descrise de Tesfaye et. al. [12].

Identificarea produșilor oxidării lipidice s-a realizat prin spectrometria de masă tandem LC-MS/MS. Metoda aplicată v-a permite identificarea produselor oxidării lipidice atât cu masă moleculară mare cât și a produselor oxidării lipidice cu masă moleculară mică [13–16].

Analiza statistică a rezultatelor a fost realizată prin programul Microsoft Office Excel, versiunea 2010. Toate testele au fost efectuate în triplicate, la temperatura camerei de 20 ± 1 °C. Rezultatele experimentale sunt exprimate ca media \pm SD (abaterea standard).

7.1. Cercetarea caracteristicilor fizico-chimice și a potențialului antioxidant a uleiurilor îmbogățite cu extracte liposolubile

Stabilitate oxidativă este rezistența uleiurilor la oxidare în timpul procesării și depozitării [17]. Rezistența la oxidare poate fi exprimată ca perioada de timp necesară pentru a atinge punctul critic de oxidare, indiferent dacă este vorba de o schimbare senzorială sau de o accelerare bruscă a procesului oxidativ [18]. Stabilitatea oxidativă este un indicator important pentru a determina calitatea uleiului și durata de valabilitate [19] deoarece compușii cu masă moleculară scăzută (LPP) sunt produși în timpul oxidării.

Produșii oxidării fac uleiul mai puțin acceptabil sau inacceptabil pentru consumatori sau pentru uz industrial ca ingredient alimentar. Oxidarea uleiului distruge, de asemenea, acizii grași esențiali și produce compuși toxici și polimeri oxidați. Oxidarea uleiului este foarte importantă în ceea ce privește gustul, calitatea nutrițională și toxicitatea uleiurilor comestibile. Diferite mecanisme chimice, autoxidarea și fotooxidarea, sunt responsabile de oxidarea uleiurilor comestibile în timpul procesării și depozitării, în funcție de tipurile de oxigen. Două tipuri de oxigen pot reacționa cu uleiurile comestibile: oxigenul triplet atmosferic, $^3\text{O}_2$ și oxigenul singlet, $^1\text{O}_2$. $^3\text{O}_2$ atacă catenele hidrocarbonate lipidice și provoacă autooxidarea, care este o reacție în lanț a radicalilor liberi.

Fotooxidarea uleiurilor comestibile are loc în prezența luminii, a sensibilizatorilor și a oxigenului atmosferic, în care este produs $^1\text{O}_2$. Oxigenul electrofil nonradicalic reacționează ușor cu compuși cu densități mari de electroni, cum ar fi legăturile duble ale acizilor grași nesaturați. $^1\text{O}_2$ are o energie de 93,6 kJ deasupra stării fundamentale de $^3\text{O}_2$ [20]. $^1\text{O}_2$ cu energie ridicată în soluție este dezactivat prin transferul energiei sale în solvent, iar durata sa de viață depinde de solvent. Durata de viață a oxigenului singlet este de aproximativ 2,17 și 700 μs în apă, hexan și, respectiv, tetraclorură de carbon [21].

Oxidarea uleiurilor comestibile este influențată de un aport de energie, cum ar fi lumina sau căldura, compoziția acizilor grași, tipurile de oxigen și compuși minori, cum ar fi metalele, pigmenții, fosfolipidele, acizi grași, mono- și diacilgliceroli, compușii oxidați termic și

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

antioxidanții. S-au făcut multe eforturi pentru a îmbunătăți stabilitatea oxidativă a uleiurilor prin studii sistematice asupra efectelor acestor factori.

7.2. Mecanismul oxidării lipidelor

Autoxidarea uleiurilor, reacția în lanț a radicalilor liberi, include etapele de inițiere, propagare și întrerupere (terminare) redate în Tabelul 7.1 **Error! Reference source not found.**

Tabelul 7.1

Mecanismul general de oxidare a lipidelor	
Inițiere	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
Propagare	$R\cdot + {}^3O_2 \rightarrow ROO\cdot$
	$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
Terminare	$ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR$
	$R\cdot + R\cdot \rightarrow RR$

Nota: R - lipid alchil.

Autooxidarea uleiurilor este condiționată de apariția radicalilor liberi ai acizilor grași sau ai acilglicerolilor. Acizii grași sau acilglicerolii se află în stări singulare nonradicale, iar reacția acizilor grași cu starea radicală a 3O_2 atmosferic este termodinamic nefavorabilă datorită conservării electronice a spinului [22,23]. Atomul de hidrogen din acizii grași sau din acilgliceroli este îndepărtat și radicalii alchil lipidici sunt produși în *etapa de inițiere*. Căldura, catalizatorii metalici și lumina ultravioletă și vizibilă pot accelera formarea radicalilor liberi de acizi grași sau acilgliceroli. Energia necesară pentru îndepărtarea hidrogenului din acizii grași sau din acilgliceroli depinde de poziția hidrogenului. Atomii de hidrogen din pozițiile alilice sunt scindați cu ușurință.

Tabelul 7.2

Hidroperoxizii acizilor grași formați la autooxidare [24,25]		
Acid gras	Poziția alilică a hidrogenului scindat	Cantitatea relativă, %
Acid oleic	C8	26-28
	C9	22-25
	C10	22-24
	C11	26-28
Acid linoleic	C9	48-53
	C13	48-53
	C9	28-35
Acid linolenic	C12	8-13
	C13	10-13
	C16	28-35

Hidrogenul de la C11 al acidului linoleic este îndepărtat la 50 kcal/mol. Energia necesară pentru îndepărtarea hidrogenului în C8 și C14 a acidului linoleic este de 75 kcal/mol și energia de disociere homolitică între hidrogen și C17 sau C18 este de aproximativ 100 kcal/mol [26]. După scindarea hidrogenului din poziția alilică favorabilă C11 se formează radicalul liber stabilizat prin efecte electromere. Hibrizii de rezonanță (Figura 7.1) explică schimbarea poziției legăturilor duble și formarea sistemelor conjugate. Odată cu schimbarea poziției, are loc și schimbarea configurației geometrice la legătura dublă din *cis*- în *trans*-. Autooxidarea acizilor linoleici și linolenici produce numai produse cu legături duble conjugate. Cantitatea izomerilor poziționali hidroperoxidici formați în autooxidarea acizilor oleici, linoleici și linolenici sunt prezentați în Tabelul 7.2.

Radicalul lipidic alchil format (cu legături duble conjugate) reacționează cu $^3\text{O}_2$ și formează un radical peroxid lipidic, un alt radical reactiv. Reacția dintre radicalul lipidic alchil și $^3\text{O}_2$ are loc foarte rapid la presiunea normală a oxigenului și, în consecință, concentrația radicalului lipidic alchil este mult mai mică decât cea a radicalului lipidic peroxidic [27,28]. Radicalul lipidic peroxidic extrage hidrogenul din alte molecule lipidice și reacționează cu hidrogenul pentru a forma hidroperoxid și un alt radical alchil lipidic. Acești radicali catalizează reacția de oxidare, iar autooxidarea este numită reacție în lanț a radicalilor liberi. Figura 7.1. prezintă formarea hidroperoxidului în autooxidarea acidului linoleic.

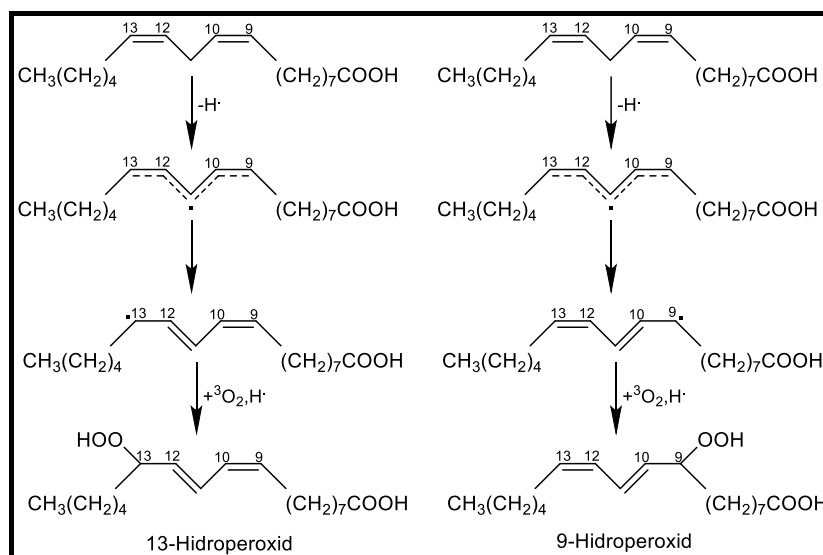


Figura 7.1 Formarea hidroperoxidului din acidul linoleic la autooxidare [28,29].

Ratele de formare a radicalului lipidic peroxidic și a hidroperoxidului depind doar de disponibilitatea oxigenului și temperatură [30]. Când radicalii reacționează între ei, se produc specii non-radicalice și reacția se întrerupe. Produsele primare de oxidare, hidroperoxizii lipidici, sunt relativ stabile la temperatura camerei și în absența metalelor. Cu toate acestea, în prezența metalelor sau la temperaturi ridicate, acestea sunt ușor descompuse în radicali alcoxi și apoi formează aldehide, cetone, acizi, esteri, alcoolii și hidrocarburi cu catene scurte. Cea mai probabilă cale de descompunere a hidroperoxidului este un clivaj homolitic a legăturilor dintre atomii de oxigen, în rezultat sunt produși radicali alcoxi și hidroxi. Energia de activare pentru scindarea legăturii oxigen-oxigen este cu 46 kcal/mol mai mică decât cea pentru scindarea legăturii oxigen-hidrogen [25]. Radicalul alcoxi suferă apoi β -scisiunea homolitică a legăturii carbon-carbon și produce compuși oxo și radicali alchil saturați sau nesaturați, Figura 7.2. După rearanjarea electronică, adăugarea radicalului hidroxil sau transferul de hidrogen, ultimii produși secundari de oxidare a lipidelor sunt în mare parte aldehide cu greutate moleculară mică, cetone, alcoolii și hidrocarburi cu lanț scurt, așa cum se arată în Tabelul 7.3. Timpul pentru formarea produsului secundar din produsul principal de oxidare, hidroperoxidul, variază în funcție de diferite uleiuri. Produsele secundare de oxidare se formează imediat după formarea hidroperoxidului în uleiurile de măsline și rapiță. Cu toate acestea, în uleiurile de floarea-soarelui și de sofrânel, se formează produse secundare de oxidare atunci când concentrația de hidroperoxizi este apreciabilă [17].

Majoritatea produșilor de descompunere ai hidroperoxidului sunt responsabili pentru aroma rancedă din uleiul comestibil oxidat. Compușii carbonil alifatici au o influență mai mare asupra aromei uleiului oxidat datorită valorilor lor scăzute. Pragul de valori pentru hidrocarburi, alcanal, alca-2-enal și *trans*-alca-2,4-dienal sunt de la 90 la 2150; de la 0,04 la 1; de la 0,04 la 2,5 și respectiv de la 0,04 la 0,3 ppm [31]. Hexanal (23,5 %) și dec-2-enal (34,3%) și hept-2-enal (29,5 %) și *trans*-oct-2-enal (18,1 %), au fost principalii compuși volatili detectați prin metoda microextracției în fază solidă în uleiuri de soia și porumb (valoarea peroxidului de 5 $m_{\text{echiv O}_2/\text{kg}}$) [32].

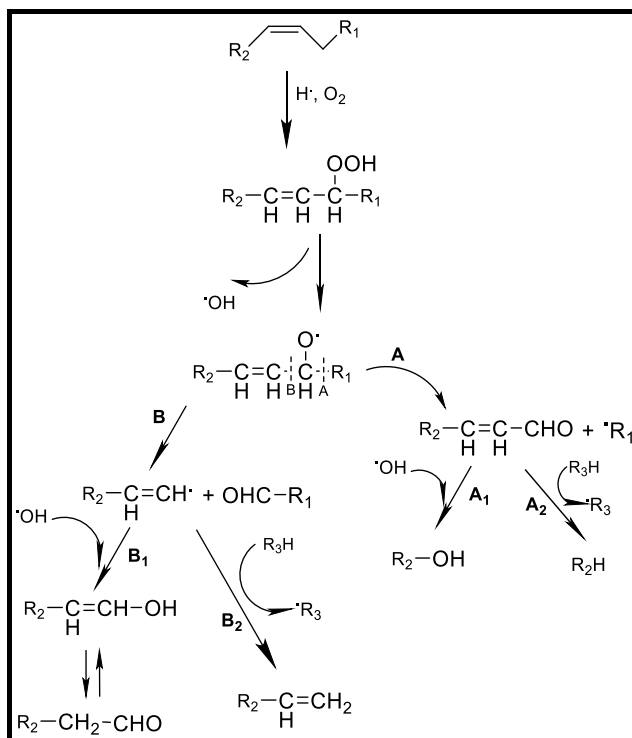


Figura 7.2 Mecanismul de descompunere a hidroperoxizilor și de formare a produșilor secundari [36].

Tabelul 7.3

Produsele secundare ale oxidării acizilor grași [36]

Clasa	Acid oleic	Acid linoleic	Acid linolenic
Aldehyde	Octanal	Pentanal	Propanal
	Nonanal	Hexanal	Butanal
	Dec-2-enal	Oct-2-enal	But-2-enal
		Non-2-enal	Pent-2-enal
		Deca-2,4-dienal	Hex-2-enal
			Nona-3,6-dienal
	Decatrienal		
Derivații acizilor carboxilici	Heptanoat de metil	Heptanoat de metil	Heptanoat de metil
	Octanoat de metil	Octanoat de metil	Octanoat de metil
	8-oxooctanoat de metil	8-oxooctanoat de metil	Nonanoat de metil
	9-oxononanoat de metil	9-oxononanoat de metil	9-oxononanoat de metil
	10-oxodecanoat de metil	10-oxodecanoat de metil	10-oxodecanoat de metil
	10-oxodec-8-enoat de metil		
	11-oxoundec-9-enoat de metil		
Alcoolii	Heptan-1-ol	Pentan-1-ol	
		Oct-1-en-3-ol	
Hidrocarburi	Heptan	Pentan	Etan
	Octan		Pentan

Pentanalul, hexanalul, propenalul și deca-2,4-dienal sunt prezenți în cantități mari în ulei de rapiță depozitat neacoperit la 60 °C [33]. Oamenii de știință au raportat că *trans*, *cis*-deca-2,4-dienal a fost cel mai semnificativ compus în determinarea aromei oxidate a uleiului, urmat de *trans*-deca-2,4-dienal, *trans*, *cis*-hepta-2,4-dienal, oct-1-en-3-ol, butanal și hexanal [31]. Indicii de hexanal, pentanal și deca-2,4-dienal au fost utilizați ca indicatori pentru a determina gradul de oxidare a uleiului [34,35].

S-a raportat că *trans*-hex-2-enal și *trans*-, *cis*-deca-2,4,7-trienal și oct-1-en-3-ona dau aromă de iarbă și de pește în ulei de soia oxidat, respectiv [25]. Niciun compus aromatic unic nu este în principal responsabil pentru aroma oxidată a uleiurilor vegetale.

Oxidarea uleiului este accelerată de lumină, în special în prezența sensibilizatorilor precum clorofilele. Sensibilizatorii în stare singlet absorb lumina foarte rapid, în picosecunde și devin excitați. Sensibilizatorii singlet excitați pot reveni la starea lor de bază prin emisie de lumină, conversie internă sau traversare intersistemică.

Fluorescența și căldura sunt produse prin emisia de lumină și, respectiv, prin conversie internă. Trecerea intersistemului are ca rezultat starea de triplet excitată a sensibilizatorilor. Sensibilizatorii triplet excitați pot accepta hidrogen sau un electron din substrat și pot produce radicali (tip I).

Sensibilizatorii triplet excitați reacționează cu $^3\text{O}_2$ și produc anion superoxid prin transfer de electroni. Anionul superoxid produce peroxid de hidrogen, una dintre speciile reactive de oxigen prin dismutație spontană, iar reacția peroxidului de hidrogen cu superoxizi are ca rezultat formarea oxigenului singlet prin reacția Haber-Weiss în prezența metalelor de tranziție precum fierul sau cuprul [37]. Când se formează hidroperoxidul, se produce migrarea dublei legături și formarea acidului gras *trans*-, producând atât hidroperoxizi conjugați, cât și neconjugați, așa cum se arată în Tabelul 7.4.

Tabelul 7.4

Hidroperoxizii acizilor grași formați prin oxidarea oxigenului singlet [36]

Acizi grași	Poziția alilică a hidrogenului scindat	Cantitatea relativă, %	Tipul de acid
Acid oleic	C9	48	
	C10	52	
Acid linoleic	C9	32	Conjugat
	C10	17	Neconjugat
	C12	17	Neconjugat
	C13	34	Conjugat
Acid linolenic	C9	23	Conjugat
	C10	13	Neconjugat
	C12	12	Conjugat
	C13	14	Conjugat
	C15	13	Neconjugat
	C16	25	Conjugat

Producerea de hidroperoxizi neconjugați nu este observată în autooxidare. Figura 7.3 prezintă calea de oxidare a acidului linoleic cu $^1\text{O}_2$.

Hidroperoxizii formați prin oxidarea $^1\text{O}_2$ sunt descompuși prin aceleași mecanisme ca și pentru hidroperoxizii formați prin $^3\text{O}_2$ în autooxidare. Oxidarea cu $^1\text{O}_2$ în acidul oleic produce mai mult dec-2-enal și octan, doi dintre produșii de descompunere ai hidroperoxizilor, decât o face autooxidarea [25].

Conținutul de octanal și 10-oxodecanoat în oleatul autooxidat a fost mai mare decât cel al oleatului oxidat de $^1\text{O}_2$. Hept-2-enal și but-2-enal au fost vizibili în acizii linoleici și linolenici $^1\text{O}_2$ -oxidați, în timp ce erau neglijabili în acizii linoleici și linolenici autooxidați. Heptenal s-a format numai în ulei de soia oxidat cu $^1\text{O}_2$ în prezența clorofilei și a luminii [38]. O aromă de fasole, care

este o aromă unică și nedorită în uleiul de soia cu o valoare scăzută a peroxidului, a fost o problemă la nivel internațional [39].

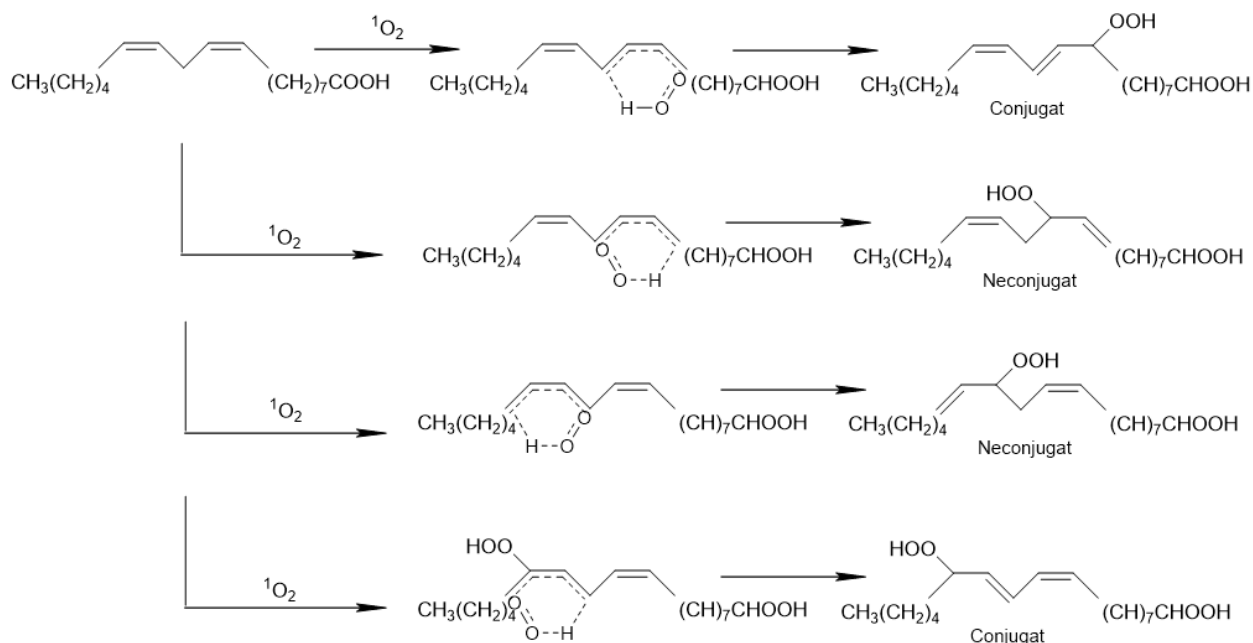


Figura 7.3 Mecanismul oxidării acidului linoleic cu oxigen singlet [30].

Cercetătorii au indicat cu tărie că aroma neplăcută a uleiului de soia poate fi redusă sau eliminată prin îndepărtarea clorofililor din ulei în timpul procesării. În prezent, industria uleiului de soia îndepărtează eficient clorofilele din uleiul de soia folosind materiale de înălbire în timpul procesului de rafinare, iar aroma de fasole nu mai este o problemă serioasă în uleiul de soia [38].

7.3. Caracteristica fizico-chimică a extractelor liposolubile din fructe de pădure

În extractele liposolubile de măceșe, cătină, păducel analizate a fost determinat spectrofotometric conținutul de clorofila α și β , β -caroten, licopen și zeaxantină.

Datele prezentate (Tabelul 7.5) denotă că extractele liposolubile de măceșe, păducel și cătină cercetate se caracterizează printr-un conținut bogat de carotenoide.

Tabelul 7.5

Evoluția conținutului de carotenoide în extracte liposolubile din fructe de pădure

Nr.	Conținut carotenoide	Durata de păstrare	ELM	ELC	ELP
1.	β -caroten, mg/L	0 luni	17,04±0,09	6,41±0,06	10,55±0,02
		3 luni	14,64±0,15	6,11±0,02	7,36±0,26
2.	Licopen, mg/L	0 luni	18,09±0,15	7,37±0,22	9,47±0,26
		3 luni	16,08±0,02	6,55±0,24	8,43±0,02
3.	Zeaxantină, mg/L	0 luni	19,08±0,15	7,18±0,39	8,24±0,02
		3 luni	16,39±0,33	6,84±0,15	8,15±0,15
4.	Clorofila α , mg/L	0 luni	1,81±0,01	3,30±0,04	0,85±0,01
		3 luni	1,21±0,01	3,09±0,04	0,64±0,01
5.	Clorofila β , mg/L	0 luni	3,01±0,04	4,82±0,04	1,12±0,01
		3 luni	2,24±0,03	3,77±0,03	1,03±0,01

Notă: rezultatele sunt prezentate ca medie \pm abatere standard; Notă: ELM – Extract liposolubil de măceșe; ELP – extract liposolubil de păducel; ELC – extract liposolubil de cătină.

Extract liposolubil de măceșe (ELM) conține o cantitate esențială de β -caroten (17,04 mg/L), pe când extract liposolubil de păducel (ELP) conține de 1,6 ori mai puțin și extract liposolubil de cătină (ELC) de 2,6 ori mai puțin. După o durată de păstrare de 3 luni conținutul de β -caroten a scăzut pentru ELM cu 15%, ELC cu 5 % și ELP cu 30 %. După 3 luni de stocare a extractelor liposolubile cantitatea de carotenoide s-a modificat neesențial datorită condițiilor de păstrare. Modificările cantitative de carotenoide pot avea loc datorită proceselor oxidative ce au loc pe parcurs, dar sunt încetinite în cazul în care extractele sunt păstrate în vase ermetice închise pentru a exclude accesul de oxigen, la temperaturi joase și în spații întunecate [40–42]. Conținutul de clorofilă β a scăzut pentru ELM cu 30 %, ELC cu 6 % și ELP cu 25 %. După o durată de păstrare de 3 luni conținutul de clorofilă α a scăzut pentru ELM cu 25%, ELC cu 22 % și ELP cu 8 %.

Conținutul de acid *L*-ascorbic în extractele liposolubile de cătină, păducel și măceșe au fost determinate prin metoda RP-HPLC. Pentru toate cele trei tipuri de extracte, valorile pentru acid *L*-ascorbic (Figura 7.4) au fost apropiate, de rezultatele raportate anterior de la alți cercetători și aceste diferențe pot fi atribuite condițiilor de cultivare, stării de maturitate, metodelor de extracție și determinare a acidului ascorbic [43]. Valorile obținute sunt pentru ELC–19,32±0,70 mg/100g plantă ; ELP–12,04±0,70 mg/100g plantă ; ELM–10,75±0,70 mg/100g plantă.

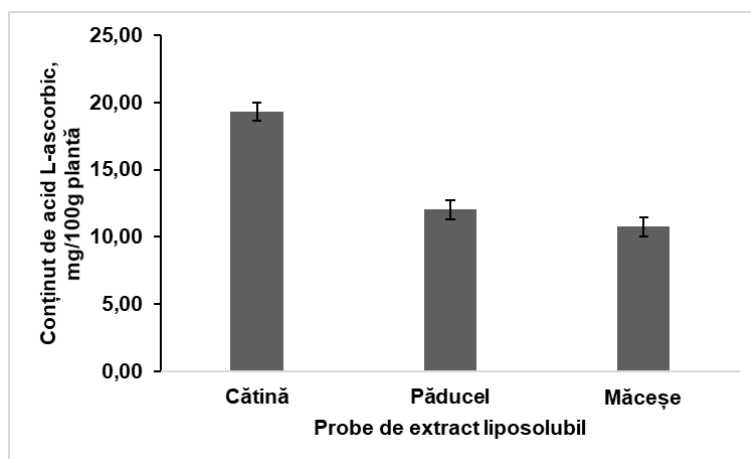


Figura 7.4 Conținutul de acid *L*-ascorbic în extracte vegetale cercetate

Polifenolii reprezintă metaboliți secundari caracterizați prin una sau mai multe grupări hidroxil care se leagă de unul sau mai multe inele aromatice [44]. Cantități impunătoare de compuși polifenolici au fost identificați în sursele horticoale, inclusiv în fructele de cătină, păducel, măceșe. După [7,45,46] concentrația totală de polifenoli determinată în fructele de cătină variază între 270,50 și 477,00 mg GAE/100 g plantă. Pentru fructele de păducel, conținutul total de polifenoli variază între 21,19 și 69,12 mg GAE/g [47]. Fructele de măceșe sunt caracterizate printr-un conținut de polifenoli ce variază între 534,5 și 575,0 mg GAE/100 g plantă [48].

În Figura 7.5 sunt prezentate rezultatele obținute pentru extractele din cătină, măceșe și păducel cercetate. Pentru ELC valorile obținute constituie 947,14 ± 12,0 mg AG/100 g plantă; ELP: 888,92±12,0 mg GAE/100 g plantă; ELM: 305,35±12,0 mg GAE/100 g plantă. Conținutul compușilor fenolici arată că fructele de pădure cercetate (cătină, păducel și măceșe) ar putea fi considerate o sursă foarte bună de compuși biologic activi în comparație cu alte specii de fructe.

Antioxidanții reprezintă substanțe care încetinesc sau opresc acțiunea dăunătoare a oxidanților. Principala caracteristică a substanțelor antioxidante reprezintă abilitatea de a capta radicalii liberi. Compușii cu caracter antioxidant așa ca compușii fenolici, polifenolii, carotenoidele, flavonoidele inhibă radicalii liberi (peroxizi, hidroperoxizi) și respectiv inhibă și mecanismul oxidării propriu-zise [49]. Pomușoarele de pădure se consideră foarte bogate în compuși cu caracter antioxidant.

În vederea estimării potențialului antioxidant a extractelor liposolubile din surse vegetale studiate a fost efectuată analiza activității antioxidante cu ajutorul radicalului liber DPPH, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 7.6.

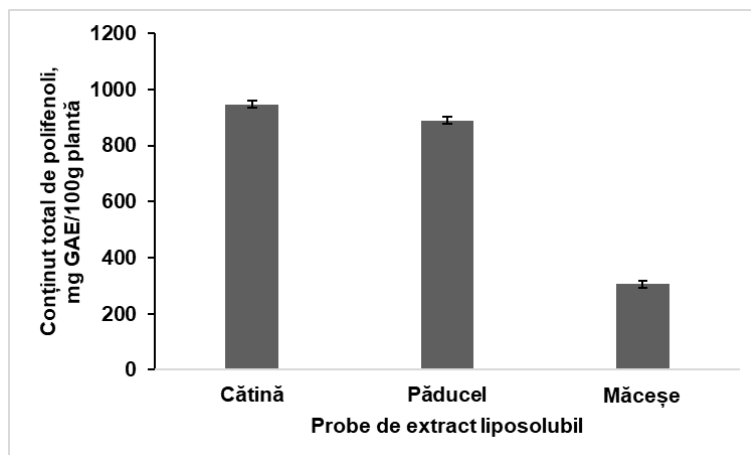


Figura 7.5 Conținutul total de polifenoli în extracte vegetale cercetate.

Unele studii au arătat că activitatea antioxidantă a extractelor horticole este corelată cu substanțele fenolice totale mai degrabă decât cu compusul fenolic individual [50]. Este important de menționat că diferiți fenoli dezvoltă activități diferite, în funcție de structura lor chimică (acizi fenolici, flavonoli, antocianidine, stilbeni) și de capacitatea de eliminare a radicalilor liberi din aceste clase de compuși diferă.

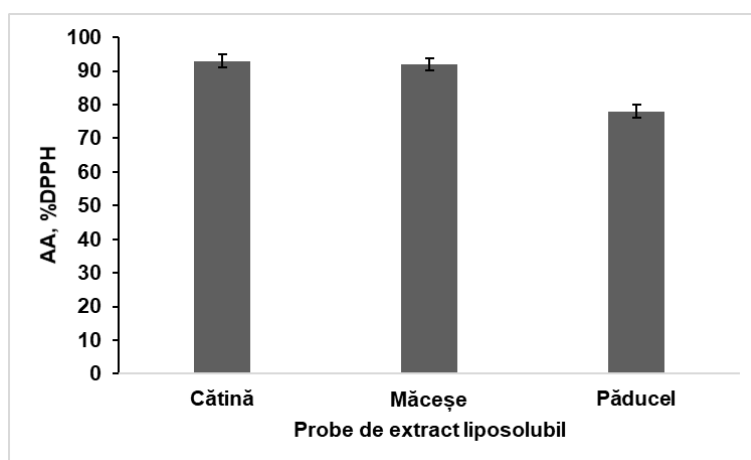


Figura 7.6 Activitatea antioxidantă în extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe.

În urma analizei rezultatelor din Figura 7.6 s-a stabilit că extractele liposolubile din pudre de măceșe, cătină și păducel se caracterizează prin capacitate antioxidantă ridicată, și anume că valoarea capacității de inhibare a radicalului liber DPPH variază de la $72,05 \pm 1,90$ % până la $90,84 \pm 1,90$ %. Acest fapt se explică prin conținutul bogat a compușilor biologic activi cu caracter antioxidant din extractele analizate și respectiv nemijlocit în pudrele vegetale din fructe de pădure autohtone [51,52].

Cercetarea parametrilor de culoare CIELab a extractelor liposolubile. Culoarea extractelor liposolubile horticole reprezintă o caracteristică importantă care poate influența calitatea produsului finit, dar și percepția consumatorului. Pentru ca ochiul uman să poată percepe o oarecare modificare a culorii, structura carotinoidei trebuie să conțină cel puțin 7 legături duble conjugate.

Au fost analizate modificările de culoare în toate probele de extracte liposolubile. Parametrii cromatici determinați sunt prezentați în Tabelul 7.6.

Tabelul 7.6

Parametri de culoare CIELab ai extractelor liposolubile

Indicator	Denumirea probei			
	PM	ELM	ELP	ELC
L*	74,00±0,56	49,00±0,42	72,00±0,09	64,00±0,26
a*	0±0,13	53,00±0,52	4,00±0,56	26,00±0,46
b*	17,00±0,34	47,00±0,56	61,00±0,98	58,00±0,71
ΔE*	-	12,41±0,32	11,75±0,51	9,06±0,56

Notă: rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; PM – proba martor; ELM – Extract liposolubil de măceșe; ELP – extract liposolubil de păducel; ELC – extract liposolubil de cătină; temperatura de extracție 45°C; durata de extracție 180 min; L* - luminozitate; a* - parametru de culoare pe axă verde-roșie ; b* - parametru de culoare pe axă albastră-galbenă; ΔE* - diferența de culoare.

Parametrul L* indică intensitatea luminii sau întinericului. Analizând valorile obținute pentru parametrul L*, observăm că probele de extract (ELC, ELP și ELM) se caracterizează prin valori mai mici, constituind ELM- (49,00±0,42); ELP- 72,00±0,09 și respectiv ELC- 64,00±0,26, în comparație cu PM: 74,00, ceea ce ne indică că în PM prevalează culoarea albă, ceea ce se datorează etapei de decolorare în procesul de fabricare a uleiului vegetal. Micșorarea valorii parametrului L* va indica că extractele vor căpăta culori mai închise, astfel cum putem observa în cazul ELM (49,00±0,42). Parametrul a* indică prezența nuanței de roșu sau verde. Analizând valorile obținute pentru parametrul a* observăm că extractul de măceșe este caracterizat prin cea mai ridicată valoare ELM: 53,00±0,52, demonstrând prezența nuanței roșii în extract. Extractul de cătină, de păducel au valori considerabil mai scăzute a parametrului a*. În cazul extractelor de cătină observăm că parametrul a* constituie 26,00±0,46, iar pentru extractul de păducel se atestă valori de 4,00±0,56, dar esențial mai reduse în comparație cu ELM, ceea ce ne indică că parametrii cromatici în cazul fructelor de cătină și păducel tind să varieze spre culoarea verde. Culorile de roșu caracteristic fructelor de pădure poate fi explicat prin conținutul sporit de carotenoide de culoare roșie/portocalie așa ca licopenul sau β-carotenul. Valorile parametrului b* ne arată prezența nuanțelor galbene în extractele cercetate. Cea mai ridicată valoare a parametrului b* este caracteristică extractului de păducel (61,00±0,98), urmat de extractul de cătină (58,00±0,71) și respective de măceșe (47,00±0,56). Valorile crescute pentru extractele vegetale demonstrează prezența carotenoizilor, ceea ce în comparație cu PM (17,00±0,34) observăm că conținutul acestora este considerabil mai scăzut.

Aceste rezultate denotă, că extractele liposolubile de cătină, păducel și măceșe conțin pigmenți de culoare roșie, galbenă și portocalie, în special β-caroten, licopen și zeaxantină.

7.4.Cercetarea stabilității oxidative a uleiurilor cu extracte liposolubile pe parcursul stocării

Lipidele sunt supuse diferitor reacții de degradare, care pot produce deteriorarea prematură a produselor alimentare. În cazul râncezirii hidrolitice, trigliceridele sunt scindate și are loc eliberarea acizilor grași, deci aciditatea materiei grase crește. Drept consecință scade considerabil calitatea produsului alimentar și se modifică esențial proprietățile senzoriale și fizico-chimice. Dinamica oxidării lipidice depinde în mare parte de structura și tipul acizilor grași, de acțiunea antioxidanților și a compușilor cu caracter prooxidant (oxigen, acid ascorbic, lumină).

Aceste procese pot fi evaluate cu ajutorul unor indicatori de calitate ai lipidelor, care caracterizează starea materiei grase. Din acest motiv, este important de a studia evoluția indicatorilor fizico-chimici și de calitate a uleiului cu extracte liposolubile pe parcursul stocării timp de 3 luni. În acest sens au fost analizate un șir de indicatori de calitate printre care: indicele de aciditate, indice de peroxid, conținut de diene și triene conjugate, indice de p-anisidină. S-a studiat stabilitatea

uleiului vegetal cu extract liposolubil din fructe de pădure adăugat în cantitate de 10%. Rezultatele cărora sunt prezentate în Tabelul 7.7.

Indicele de aciditate (IA) pentru PM se află în limitele admisibile (0,6 mg KOH/g) pentru uleiul vegetal. În cazul uleiului cu ELM (0,17±0,01 mg KOH/g) și ELC (0,21±0,01 mg KOH/g), indicele de aciditate depășește valoarea PM, iar pentru uleiul cu ELP (0,13±0,01 mg KOH/g) se atestă o scădere neesențială. Această variație se datorează acumulării acizilor grași liber din pulpa fructelor de cătină, păducel și măceșe. După o perioadă de 3 luni de stocare se atestă a creștere a valorilor IA pentru toate probele cercetate de ulei și extracte liposolubile, dar care nu depășesc valoarea maximă de 0,6 mg KOH/g ulei, prevăzut conform reglementărilor tehnice în vigoare pentru uleiul vegetal de floarea-soarelui [53–55].

Primii produși de oxidare ai lipidelor sunt peroxizii, care ulterior scindează în produse secundare de oxidare: aldehide, cetone, acizi organici oxidați și hidrocarburi. De asemenea, peroxizii generează apariția radicalilor liberi (particule extrem de ofensive, care pun în pericol sănătatea consumatorului). Este bine cunoscut faptul că radicalii liberi provoacă autooxidarea lipidelor nesaturate din uleiuri. Moleculele antioxidante previn sau inhibă aceste reacții dăunătoare [56]. Deoarece peroxizii sunt primele substanțe formate la degradarea lipidelor, determinarea cantității lor este metoda utilizată pentru determinarea gradului de oxidare a materiei grase [57].

Indicele de peroxid (IP) pentru PM se află în limitele admisibile (max. 10 $m_{echiv} O_2/kg$). În uleiurile îmbogățite cu extracte IP este considerabil mai redus – în cazul ELM - cu 0,5 $m_{echiv} O_2/kg$, iar în cazul ELC și ELP – cu aproximativ 1,0 $m_{echiv} O_2/kg$ în raport cu indicele de peroxid pentru PM.

Tabelul 7.7

**Indicatori de calitate și inofensivitate a uleiurilor cu
extracte liposolubile din fructe de pădure**

Nr.	Indice de calitate	Durata	PM	ELM	ELC	ELP
		de păstrare				
1	Indice de aciditate, mg KOH/g	0 luni	0,07±0,01	0,17±0,01	0,21±0,01	0,13±0,01
		3 luni	0,48±0,04	0,58±0,04	0,55±0,04	0,42±0,04
2	Indice de peroxid, $m_{echiv} O_2$ activ/kg	0 luni	2,30±0,05	1,70±0,04	1,30±0,05	1,70±0,05
		3 luni	4,68±0,13	4,13±0,13	3,66±0,13	3,68±0,13
3	Conținut de diene conjugate – DC $\mu mol/g$	0 luni	13,81 ±0,11	6,13±0,11	7,66±0,11	9,76±0,11
		3 luni	18,96±0,11	14,22±0,11	14,30±0,11	15,03±0,11
4	Conținut de triene conjugate – TC $\mu mol/g$	0 luni	4,63±0,11	4,68±0,11	4,33±0,11	7,50±0,11
		3 luni	8,39±0,11	5,34±0,11	4,96±0,11	6,42±0,11
5	Indice de <i>p</i> - anisidină, u.c.	0 luni	9,65±0,12	9,93±0,13	8,49±0,13	9,32±0,13
		3 luni	13,97 ±0,13	10,61±0,13	9,83±0,13	10,94±0,13

Notă: rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; PM – proba-martor; ELM – extract liposolubil de măceșe; ELP – extract liposolubil de păducel; ELC – extract liposolubil de cătină; temperatura de extracție 45 °C; durata de extracție 180 min.

S-a constatat că la momentul obținerii extractelor liposolubile din surse horticoale, acestea se caracterizează printr-o valoare a IP mai mic comparativ cu IP al PM de ulei vegetal, ceea ce indică că compușii biologic activi din sursele horticoale încetinesc considerabil formarea peroxizilor, respectiv are loc încetinirea procesului de oxidare a produsului cercetat. Uleiul cu ELC indică cea mai scăzută valoare a IP (3,66±0,13 $m_{echiv} O_2/kg$), uleiurile cu ELP și ELM la fel prezintă o valoare scăzută comparativ cu proba martor, ceea ce demonstrează că atestă o activitate de încetinire a procesului de oxidare [58].

După o durată de stocare de 3 luni, se observă că valorile IP pentru uleiurile cu ELP, ELC și ELM este mai redus în comparație cu PM. Pentru uleiurile cu extracte liposolubile IP a crescut pentru ELM cu 40 %; pentru ELC cu 35 %; pentru EPC cu 46 % și pentru PM cu 49 %.

Valorile pentru uleiurile îmbogățite sunt considerabil mai reduse în comparație cu PM, fapt ce se datorează compușilor biologic activi liposolubili extrași din pulpa fructelor cercetate de cătină, păducel și măceșe, care au caracter antioxidant și inhibă acțiunea radicalilor liberi, respectiv încetinind reacțiile de peroxidare din produs.

Determinarea conținutului dienelor și trienelor conjugate (DC și TC) prezintă o tehnică utilă în studierea oxidării lipidelor, anume pentru caracterizarea procesului de autooxidare a acizilor grași polinesaturați, care este asociată de conjugarea legăturilor duble. Astfel, hidroperoxizii acidului linoleic și alte sisteme diene conjugate formate prin autooxidare prezintă o bandă de absorbție specifică la 232-237 nm. Producții secundari ai oxidării, în particular α -dicetonele și α -cetonele nesaturate prezintă un maximum de absorbție la lungimile de undă de 268-274 nm [59]. În consecință, cu cât absorbanța la 237 nm este mai intensă, cu atât mediul lipidic (ulei, sos) este mai oxidat (DC), cu cât absorbanța la 274 nm este mai înaltă, cu atât conținutul produselor secundare ale oxidării (TC) este mai mare. Variația absorbanței în domeniul UV reflectă formarea produșilor primari de oxidare a uleiurilor și grăsimilor și prezintă una dintre cele mai importante caracteristici ale materiei grase.

În urma cercetării conținutului de diene și triene conjugate în uleiurile vegetale și extractele liposolubile studiate s-a stabilit că pe parcursul a 3 luni de stocare PM atestă o variație considerabilă a conținutului de diene (13,81–18,96 $\mu\text{mol/g}$) și triene conjugate (4,63–8,39 $\mu\text{mol/g}$) comparativ cu probele de ulei cu extract de cătină, de păducel și măceșe. Cea mai scăzută valoare a conținutului de diene conjugate îl are uleiul cu ELP: diene conjugate - 9,76–15,03 $\mu\text{mol/g}$; triene conjugate - 6,42–7,50 $\mu\text{mol/g}$; urmat de ulei cu ELC: diene conjugate - 7,66–14,30 $\mu\text{mol/g}$; triene conjugate - 4,33–4,96 $\mu\text{mol/g}$ și respectiv ulei cu ELM: diene conjugate - 6,13–14,22 $\mu\text{mol/g}$; triene conjugate - 4,68–5,34 $\mu\text{mol/g}$.

Pe baza datelor obținute s-a stabilit că PM atestă valori maxime atât pentru diene conjugate cât și triene conjugate și considerabil mai ridicate decât a uleiurilor îmbogățite cu extracte liposolubile cercetate. Probele de ulei îmbogățite cu extract se caracterizează prin valori mult mai mici, care între ele variază neesențial și exprimă faptul că procesul de formare a produșilor primari ai oxidării este încetinit.

Indicele de p -anisidină indică cantitatea produselor secundare ale oxidării lipidice (aldehide, cetone și derivații acestora), care afectează negativ caracteristicile organoleptice a uleiurilor vegetale așa ca gustul sau mirosul. Acești compuși sunt capabili să interacționeze cu reagentul p -anisidină. Acest reagent este în particular predestinat pentru uleiurile tratate termic, deoarece majoritatea peroxizilor sunt distruși în timpul oxidării termice la temperaturi ridicate [60]. Analizând valorile obținute pentru PM și uleiurilor îmbogățite cu extracte liposolubile (tabelul 7.7 **Error! Reference source not found.**) se observă că pe durata stocării de 3 luni valorile indicelui de p -anisidină au crescut neesențial în comparație cu PM. Astfel pentru proba de ulei vegetal se atestă o creștere ce variază de la 9,65–13,97 u.c.; pe când valoarea indicelui de p -anisidină pentru uleiurile îmbogățite cu extracte liposolubile variază între 10,61–10,94 uc.

Rezultatele obținute demonstrează, că extractele liposolubile de măceșe, cătină și păducel pot fi utilizate pentru obținerea produselor alimentare cu conținut lipidic sporit.

Activitatea antioxidantă a uleiului cu extracte liposolubile în condițiile digestiei gastro-intestinale *in vitro*. Utilizarea pudrelor vegetale cu caracter antioxidant la obținerea extractelor liposolubile vor manifesta activitate antioxidantă (AA). Astfel a fost determinată AA în condițiile digestiei gastrice și intestinale *in vitro*. Digestia gastrică și intestinală a fost simulată *in vitro* timp de 2h. Pe parcursul simulării au fost extrase alicote 2h de digestie, care ulterior au fost supuse cercetărilor și determinării AA prin reacția cu radicalul liber DPPH, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 7.7.

Evaluarea activității antioxidante în urma digestiei gastrice induse (mediu acid) atestă o creștere esențială pentru uleiurile cu extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe în comparație

cu PM a cărei valori constituie 17,58 %. Pentru uleiurile îmbogățite cu extracte liposolubile valorile constituie: pentru ELC – 46,43 %; pentru ELM - 37,08 % pentru ELP- 39,29 %.

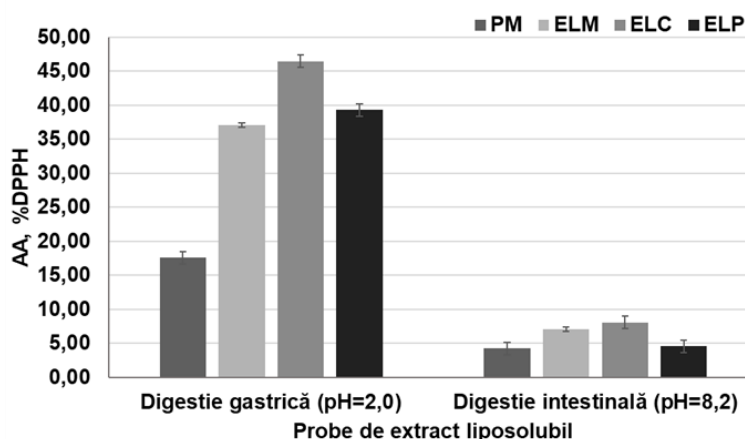


Figura 7.7 Activitatea antioxidantă a uleiului cu extracte liposolubile *in vitro*: PM – proba martor; ELC – extract liposolubil de cătină; ELM – extract liposolubil de măceșe; ELP – extract liposolubil de păducel.

Valorile ridicate a activității antioxidante pentru uleiurile cu extracte liposolubile în comparație cu PM după 2 ore de digestie se explică prin eliberarea treptată a compușilor biologic activi în procesul de digestie gastrică. Un alt factor important ar fi influența pH-ului din soluție și interacțiunilor enzimatică din produsul cercetat. În urma cercetărilor efectuate [61] a fost stabilit că modificările în conținutul substanțelor biologic active cu caracter antioxidant printre care polifenolii, flavonoidele pot spori capacitatea antioxidantă a probelor analizate. Acest fapt ne explică variația esențială a activității probelor îmbogățite extracte liposolubile cu pudră de fructe în comparație cu proba de ulei vegetal (PM). Acest fenomen se explică prin prezența în extractele cercetate a altor substanțe care măresc capacitatea antioxidantă a produsului în urma procesului de digestie *in vitro* a produsului studiat. Acești compuși biologic activi așa ca aminoacizii, peptidele sunt eliberate în timpul digestiei sau au suferit modificări care ulterior pot afecta capacitatea de a capta radicalii liberi. O altă ipoteză ar putea fi pierderea substanțelor volatile în timpul digestiei gastrice datorită capacității antioxidante sporite din produs. Datele studiate ne arată că digestia gastrică nu modifică esențial compoziția calitativă și cantitativă a compușilor biologic activi cu caracter antioxidant din produsul analizat. Acest fapt ne sugerează că acești compuși atestă o stabilitate ridicată în condiții cu pH scăzut ($pH=2,0\pm 0,1$). Mediul acid împreună cu enzimele digestive favorizează eliberarea compușilor biologic activi respectiv ceea ce influențează și capacitatea antioxidantă în creștere a produselor cu adaos de pudre vegetale de cătină, păducel și măceșe studiate [9].

În continuarea procesului de digestie gastrointestinală a fost efectuată simularea fazei de digestie intestinală indusă prin incubarea probelor în mediu alcalin ($pH=8,2\pm 0,1$) și determinarea activității antioxidante după 2 ore de digestie. Datele obținute (Figura 7.7) ne arată că activitatea antioxidantă a uleiului cu extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe este mai ridicată în comparație cu PM. AA a uleiului de floarea-soarelui PM constituie 4,26 %, pe când pentru uleiurile îmbogățite cu extracte liposolubile, valorile AA constituie: pentru ELC– 8,09 %; pentru ELM – 7,06 % pentru ELP 4,56 %. În urma efectuării digestiei intestinale se observă o scădere treptată a activității antioxidante în decurs de 2 ore atât pentru probele cu adaos de extract liposolubil cât și pentru PM. Acest fapt poate fi explicat prin stabilitatea scăzută a compușilor biologic activi în condițiile mediului alcalin ($pH=8,2\pm 0,1$) și formarea metaboliților care inhibă activitatea antioxidantă a compușilor biologic activi din produsele studiate. A fost stabilit de [62,63] că polifenolii sunt extrem de sensibili la condiții ușor alcaline, cum ar fi în intestin, unde o proporție a compușilor biologic activi este transformată în diferite forme structurale cu proprietăți chimice diferite [64].

7.5.Cercetarea intensității de formare a produselor oxidării lipidice

Oxidarea lipidelor constituie principala cauză a deteriorii produselor alimentare în procesul de depozitare a acestora. Totalitatea produșilor oxidării lipidice identificați sunt prezentați în Tabelul 7.8.

Tabelul 7.8

Produși ai oxidării lipidice identificați [65]				
Nr.	LPP	Capul grupării	m/z +CHH	RT, min
<i>LPP cu masa moleculară mică</i>				
1	Pentanal	PC	344,1970	3,11
		PE	344,1970	3,13
2	Hexanal	PC	358,2129	3,73
		PE	358,1759	3,67
3	Hidroxi-hexanal	PC	374,2072	2,62
		PE	374,2075	2,60
4	Hidroxi-hexenal	PC	372,1919	2,05
		PE	372,1918	2,00
5	Heptanal	PC	372,2282	4,54
		PE	372,2281	4,56
6	Hidroxi-heptanal	PC	388,2231	3,11
		PE	388,2229	3,12
7	Heptenal	PC	370,2126	4,30
		PE	370,2126	4,32
8	Octanal	PC	386,2438	5,35
		PE	386,2440	5,35
9	Hidroxi-octanal	PC	402,2389	3,71
		PE	402,2389	3,64
10	Octenal	PC	384,2282	5,09
		PE	384,2283	5,07
11	Hidroxi-octenal	PC	400,2232	2,57
		PE	400,2234	2,27
12	Nonanal	PC	400,2598	6,21
		PE	400,2596	6,20
13	Nonenal	PC	398,2442	5,68
		PE	398,2441	5,55
14	Hidroxi- nonenal	PC	414,2390	3,73
		PE	414,2386	3,69
15	Epoxi-nonenal	PC	412,2231	4,32
		PE	412,2232	4,13
16	Hidroxi-nonadienal	PC	412,2232	3,93
		PE	412,2232	4,13
17	Decadienal	PC	410,2442	6,27
		PE	410,2436	6,24
18	Hidroxi-decadienal	PC	426,2388	4,39
		PE	426,2386	4,57
19	Hidroxi-undecadienal	PC	440,2544	4,52
		PE	440,2546	4,06
20	Epoxi-undecadienal	PC	438,2389	4,42
		PE	438,2390	4,36
21	Dodecadienal	PC	438,2389	4,42
		PE	438,2388	4,36
22	Hydroxi-dodecatrienal	PC	452,2543	4,36
		PE	452,2540	3,87

Continuare Tabelul 7.8

Nr.	LPP	Capul grupării	m/z +CHH	RT, min
23	Heptadecanal	PC	512,3848	12,08
		PE	512,3484	12,14
24	Hidroxi - octadecanal	PC	542,3955	12,59
		PE	542,3953	12,87
<i>LPP cu masa moleculară mare</i>				
25	PC(1:0/20:4 <oxo@C1>)	PC	829,668	25,54
26	PE(1:0/20:4 <oxo@C1>)	PE	787,6218	25,45
27	PC(P-18:0/11:2 OH@C5>)	PC	959,5877	11,41
28	PE(P-18:0/11:2 <OH@C5>)	PE	917,5405	11,61
29	PC(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	PC	919,5553	10,62
30	PC(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	PE	877,5089	10,61
31	PC(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	PC	863,5298	11,19
32	PE(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	PE	821,4828	11,10
<i>LPP fără derivatizare cu CHH</i>				
33	1-LizoPC	PC	588,3312	4,75
34	1-LizoPE	PE	500,2791	4,88
35	2-LizoPC	PC	552,3672	9,69
36	2-LizoPE	PE	464,3150	9,55
37	PC(P-18:0/20:4 <epoxi@sn2>)	PC	854,5930	16,75
38	PE(P-18:0/20:4 <epoxi@sn2>)	PE	766,5405	16,72
39	PE(P-18:0/20:4 <epoxi@C1,C2>)	PE	766,5404	18,79
40	PC(P-18:0/20:4 <OH@C11>)	PC	854,5928	17,21
41	PE(P-18:0/20:4 <OH@C11>)	PE	766,5406	17,27
42	PE(P-18:0/20:4 <OH@C5>)	PE	766,5406	17,27
43	PC(1:0/20:4 <oxo@C1>)	PC	616,3256	5,62
44	PE(1:0/20:4 <oxo@C1>)	PE	528,2739	5,66
45	PC(P-18:0/13:3 <oxo@C13>)	PC	756,4829	12,24
46	PE(P-18:0/13:3 <oxo@C13>)	PE	668,4305	12,00
47	PC(P-18:0/10:2 <oxo@C10>)	PC	716,4510	10,93
48	PE(P-18:0/10:2 <oxo@C10>)	PE	628,3992	10,76
49	PC(P-18:0/10:2 <epoxy@C5>)	PC	732,4459	9,82
50	PC(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	PC	706,4302	9,07
51	PE(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	PE	618,3785	10,08
52	PC(P-18:0/7:0 <oxo@C7>)	PC	678,4354	10,34
53	PE(P-18:0/7:0 <oxo@C7>)	PE	590,3837	10,32
54	PC(P-18:0/7:1 <oxo@C7>)	PC	676,4197	10,14
55	PE(P-18:0/7:1 <oxo@C7>)	PE	588,3679	9,96
56	PC(P-18:0/7:1 <OH@C5>)	PC	694,4305	9,39
57	PE(P-18:0/7:1 <OH@C5>)	PE	606,3777	9,29
58	PC(P-18:0/6:1 <oxo@C6>)	PC	662,4039	9,79
59	PE(P-18:0/6:1 <oxo@C6>)	PE	574,3521	9,66
60	PC(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	PC	650,4048	9,99
61	PE(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	PE	562,2522	9,77
62	PC(P-18:0/4:0 <oxo@C4>)	PC	696,4461	9,70
63	PE(P-18:0/4:0 <oxo@C4>)	PE	548,3364	9,57

Notă: S-a aplicat metoda de cromatografie lichidă cuplată cu spectrometrie de masă în tandem (LC-MS/MS) utilizând analizator de tip ESI-LTQ-Orbitrap

Acest proces influențează negativ asupra calității produsului, parametrilor senzoriali cât și a siguranței acestuia. Procesul de oxidare a produselor alimentare nu poate fi în totalitate evitat datorită influenței oxigenului, luminii sau altor specii de oxigen reactiv. Prima etapă de oxidare a lipidelor este de formare a radicalilor liberi. Ratele de formare a radicalului lipidic peroxidic și a hidroperoxidului depind doar de disponibilitatea oxigenului și temperatură [30]. Primii produși ai oxidării lipidice sunt peroxizii, produși primari ai oxidării care sunt instabili și rapid scindează în produși secundari.

Cea mai probabilă cale de descompunere a hidroperoxidului este un clivaj homolitic a legăturii dintre atomii de oxigen, în care sunt produși radicali alcoxi și hidroxi. Radicalul alcoxi suferă apoi β -scisiunea homolitică a legăturii carbon-carbon și produce compuși oxo și radicali alchil saturați sau nesaturați. După rearanjarea electronică, adăugarea radicalului hidroxil sau transferul de hidrogen, ultimii produși secundari de oxidare a lipidelor sunt în mare parte aldehide cu greutate moleculară mică, cetone, alcooli și hidrocarburi cu lanț scurt etc.

Majoritatea produșilor de descompunere ai hidroperoxidizilor sunt responsabili pentru aroma rancedă din uleiul comestibil oxidat. Compușii carbonil alifatici au o influență mai mare asupra aromei uleiului oxidat datorită valorilor lor scăzute.

Produșii secundari ai oxidării au fost analizați prin spectroscopia de masă. Au fost identificați atât produși cu masă moleculară mare cât și cu masă moleculară mică. Așa cum produșii secundari ai oxidării sunt extrem de volatili și imposibil de detectat, s-a efectuat o etapă suplimentară de derivatizare a produșilor cu CHH.

Toate produsele oxidării lipidice au fost identificate manual prin analiza detaliată a spectrelor MS2 generate prin softul XCalibur. În Figurile 7.8 – 7.17 sunt exemplificate câteva spectre de identificare a produselor de reacție atât cu masă moleculară mică cât și masă moleculară mare.

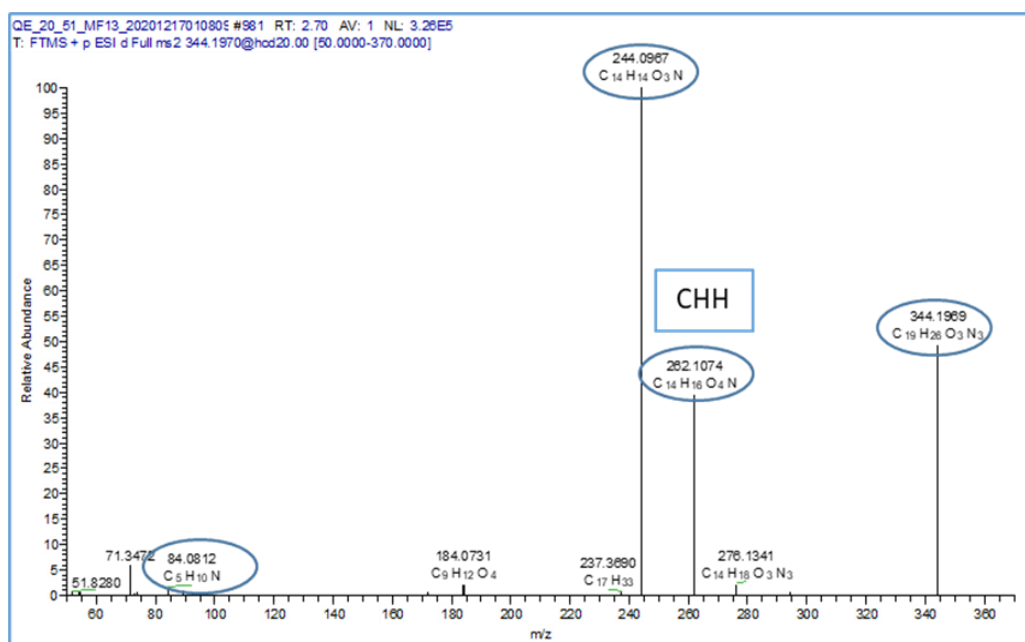


Figura 7.8 Spectrul MS2 al pentanalului.

Spectrul de masă tandem (figura 7.8) al pentanalului derivatizat cu CHH ($m/z = 344,1970$) a arătat un semnal intens la $m/z = 244,0968$ și un alt semnal minor la $m/z = 262,1073$ care confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 84,0812$ reprezintă ionul fragment pentru pentanal (C₅H₁₀O).

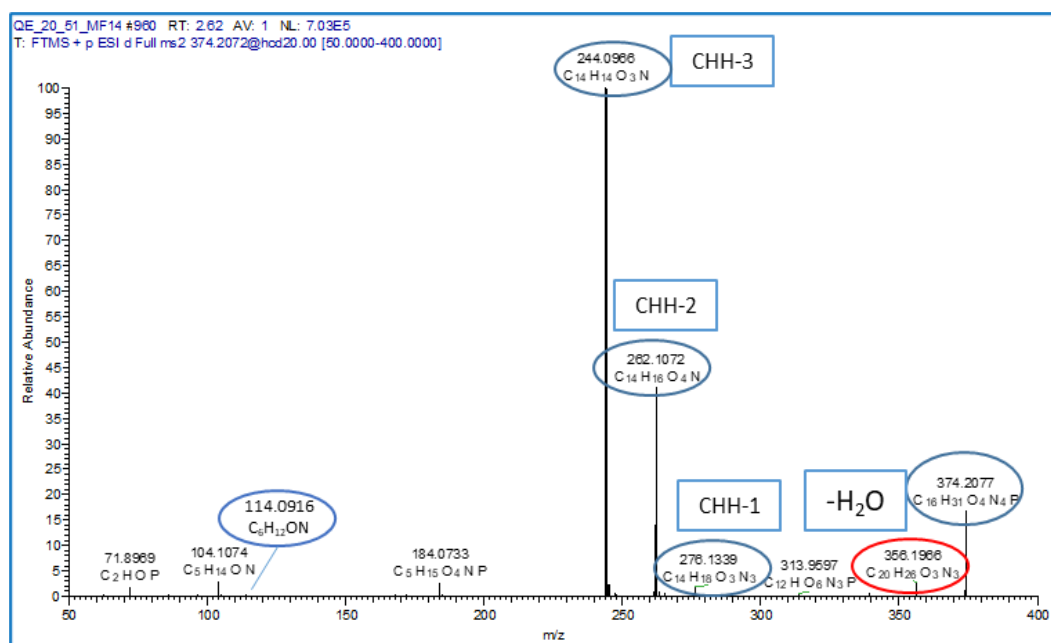


Figura 7.9 Spectrul MS2 pentru hidroxi-hexanal.

Spectrul de masă tandem (figura 7.9) al hidroxi-hexanalului derivat cu CHH ($m/z = 374,2077$) a prezentat un semnal la $m/z=366,1966$ indicând pierderea de apă (-18 Da) corespunzătoare grupului OH. Semnalul intens la $m/z = 244,0966$; un alt semnal la $m/z = 262,1072$ și $m/z=276,1339$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 114,0916$ reprezintă fragmentul ion pentru hidroxi-hexanal ($C_6H_{12}O_2$). Acumularea pentanalului în probele cercetate imprimă probelor analizate miros neplăcut a rănced, amar și cu note de lemn [66].

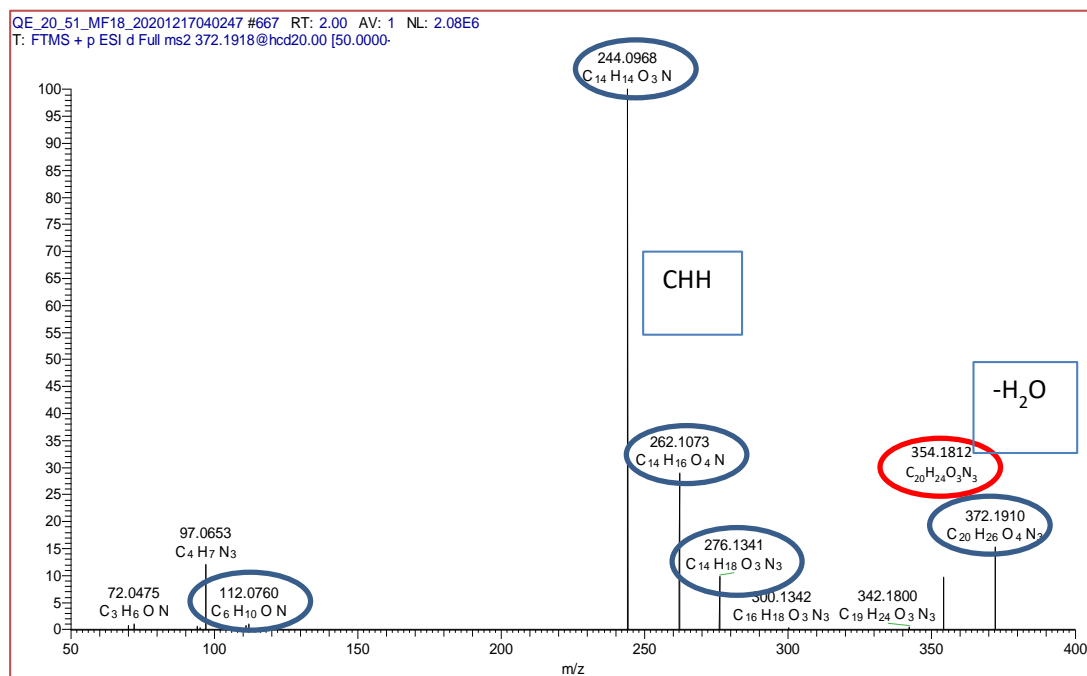


Figura 7.10 Spectrul MS2 pentru hidroxi-hexenal.

Spectrul de masă tandem (figura 7.10) al hidroxi-hexenalului derivat cu CHH ($m/z = 372,1910$) a prezentat un semnal la $m/z=354,1812$ indicând pierderea de apă (-18 Da) corespunzătoare grupului OH. Semnalul intens la $m/z = 244,0968$; un alt semnal la $m/z = 262,1073$

și $m/z=276,1342$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z=112,0760$ reprezintă fragmentul ion pentru hidroxi-hexenal ($C_6H_{10}O_2$). Acumularea hidroxi-hexenalului în probele cercetate imprimă probelor analizate miros neplăcut a iarbă, a ranced, și vopsea [66].

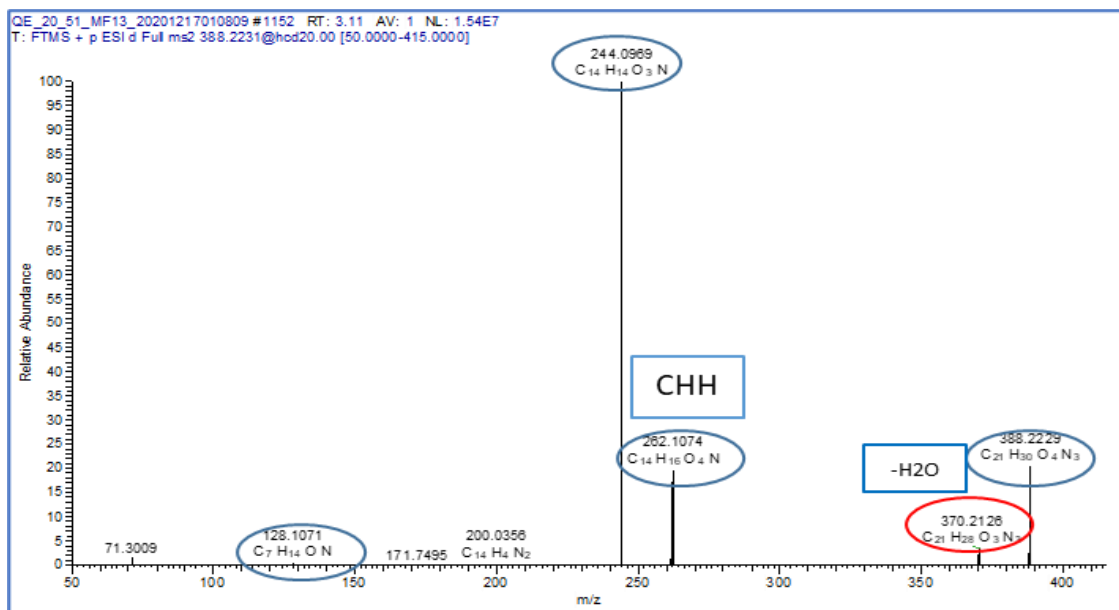


Figura 7.11 Spectrul MS2 pentru hidroxi-heptanal.

Spectrul de masă tandem (Figura 7.11) al hidroxi-heptanalului derivat cu CHH ($m/z = 388,2229$) a prezentat un semnal la $m/z=370,2126$ indicând pierderea de apă (-18 Da) corespunzătoare grupului OH. Semnalul intens la $m/z = 244,0968$; un alt semnal la $m/z=262,1074$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 128,1071$ reprezintă fragmentul ion pentru hidroxi-heptanal ($C_7H_{14}O_2$).

Spectrul de masă tandem (Figura 7.12) al octenalului derivatizat cu CHH ($m/z = 384,2280$) a arătat un semnal intens la $m/z=244,0968$ și un alt semnal minor la $m/z = 262,1073$ care confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z=124,1121$ reprezintă ionul fragment pentru octenal ($C_8H_{14}O$).

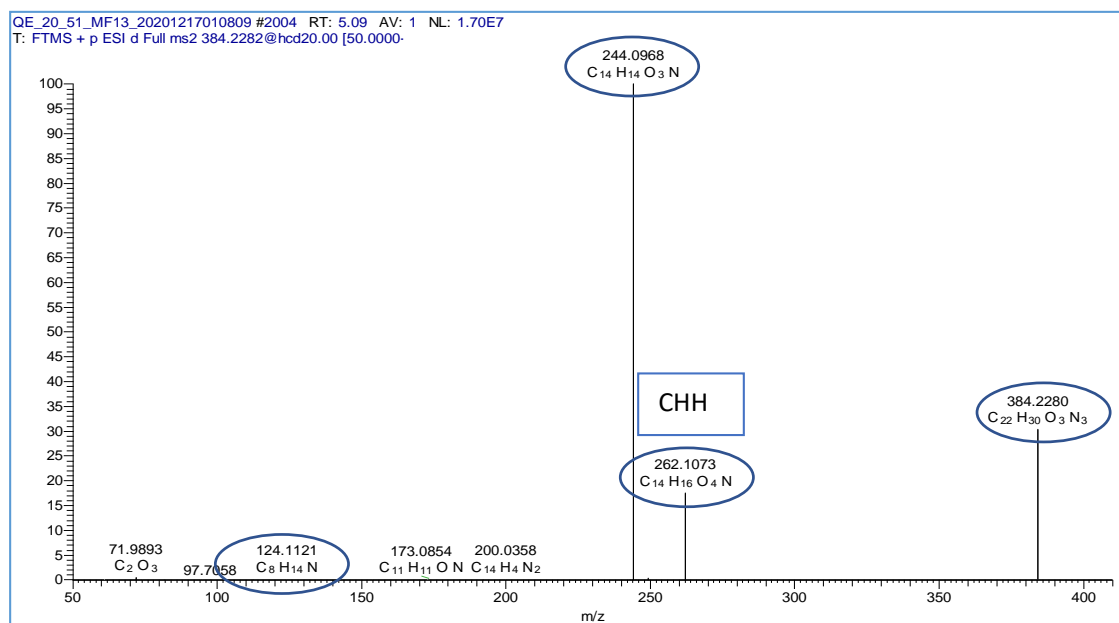


Figura 7.12 Spectrul MS2 pentru octenal.

Spectrul de masă tandem (Figura 12.13) al hidroxi-octadecanalului derivat cu CHH ($m/z = 542,3954$) a prezentat un semnal la $m/z=524,3857$ indicând pierderea de apă (-18 Da) corespunzătoare grupului OH. Semnalul intens la $m/z = 244,0968$ și un alt semnal minor la $m/z = 262,1073$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 282,2792$ reprezintă fragmentul ion pentru hidroxi-octadecanal ($C_{18}H_{36}O_2$).

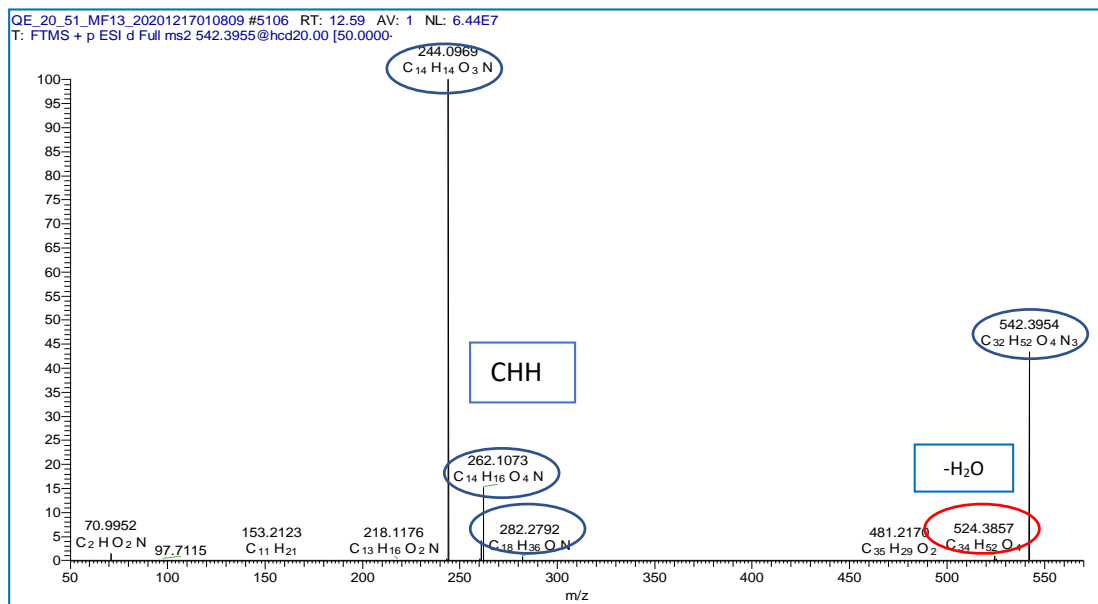


Figura 7.13 Spectrul MS2 pentru hidroxi-octadecanal.

Spectrul de masă tandem (Figura 7.14) al PC-ului derivatizat cu CHH (P-18:1/5:0<oxo@C5>) ($m/z = 863,5293$) a prezentat un semnal relativ intens la $m/z=184,0735$ care reprezintă capul PC. Semnalul intens la $m/z=244,0972$ și un alt semnal minor $m/z=262,1060$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z=508,3773$ reprezintă ionul fragment pentru 2-LizoPC ($C_{25}H_{51}NO_6P$). Fragmentul ionul la $m/z=86,0972$ indică structura sn-2 a 5C-carbonilului.

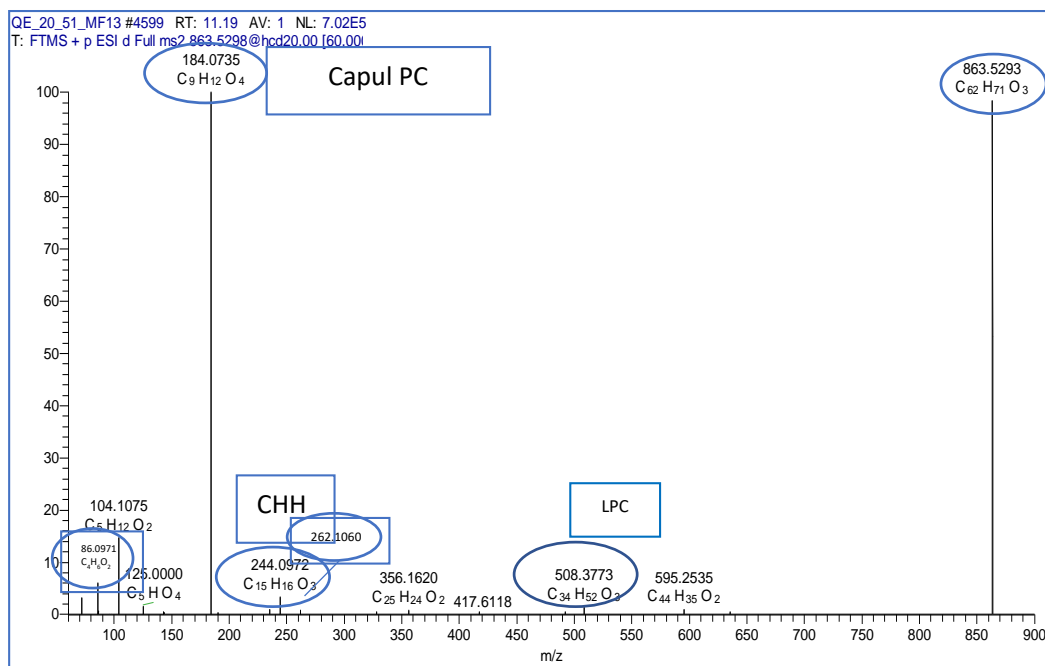


Figura 7.14 Spectrul MS2 pentru PC(P-18:1/5:0 <oxo@C5>).

Spectrul de masă tandem (Figura 7.15) al PE derivatizat cu CHH (P-18:0/8:1<OH@C5>) ($m/z = 877,5077$) a prezentat un semnal la $m/z = 859,4978$ indicând pierderea de apă de 18 Da care corespunde prezenței grupului OH. Semnalul la $m/z = 736,4893$ care indică o pierdere neutră de 141 Da corespunde pierderii grupului de cap PE. Semnalul intens la $m/z = 602,3816$ indică o pierdere neutră de -275Da caracteristică pentru pierderea CHH-1. Celelalte două semnale la $m/z = 244,0967$ (CHH-3) și un alt semnal minor $m/z = 262,1074$ (CHH-2) confirmă derivatizarea CHH. Semnalul la $m/z = 169,0966$ indică structura ionului sn-2 fragment.

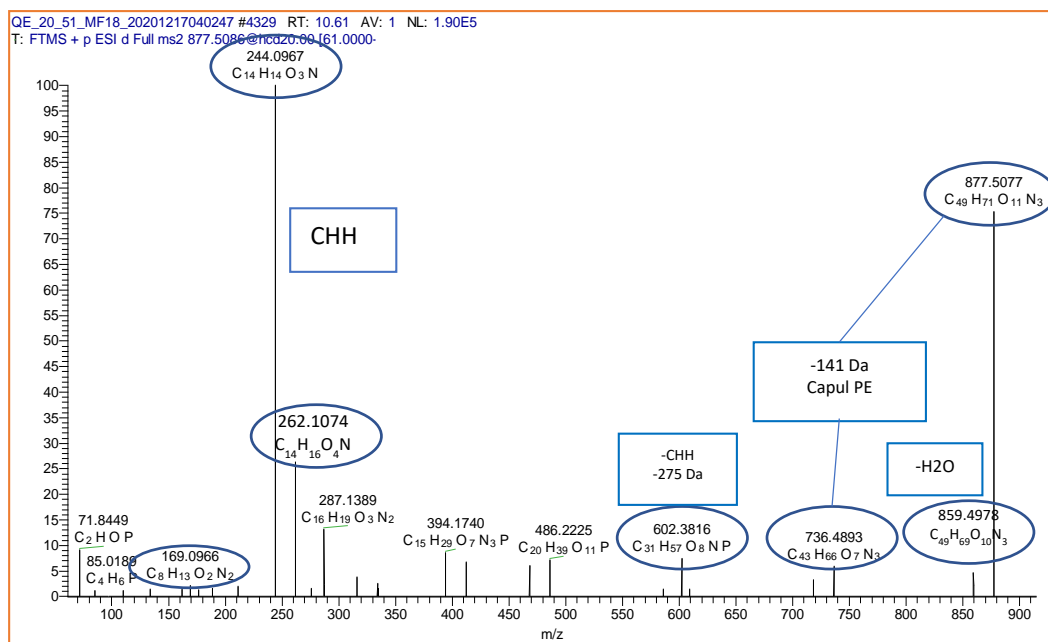


Figura 7.15 Spectrul MS2 pentru PE(P-18:0/8:1 <OH@C5>).

Spectrele de masă în mod negativ în tandem (Figura 7.16) ale PC-ului (P-18:0/7:1 oxo@C7) ($m/z = 676,4197$) au arătat un semnal la $m/z = 616,3969$ indicând pierderea neutră de 60 Da indicând pierderea de formiat și a unui metil. Semnalul la $m/z = 492,3477$ indică fragmentul ion pentru 2-LizoPC-CH₃. Cel mai intens semnal la $m/z = 141,0556$ indică ionul fragment pentru compusul sn-2 carbonilic (C₇H₉O₃) și un alt semnal minor la $m/z = 97,0656$ care indică pierderea de 44Da corespunzătoare pierderii grupării COO.

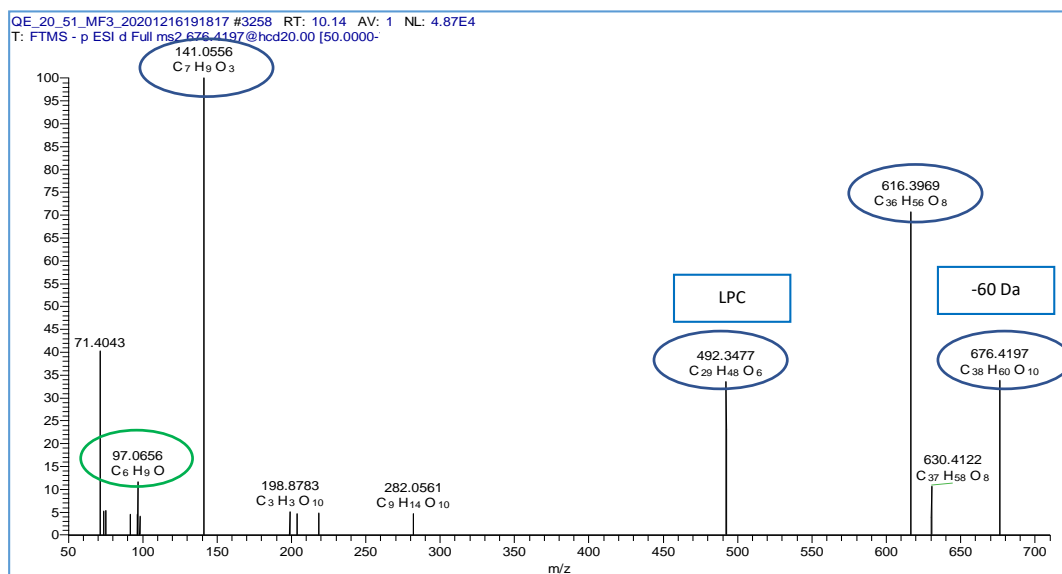


Figura 7.16 Spectrul MS2 pentru PC(P-18:0/7:1 oxo@C7).

Spectrele de masă în tandem cu mod negativ (Figura 7.17) ale PE (P-18:0/20:4<OH>) ($m/z = 766,5382$) au arătat un semnal la $m/z = 464,3144$ indicând fragmentul ion pentru 2- LizoPE. Semnalul la $m/z=319,2282$ indică fragmentul ion la $m/z=319,2282$ indicând acidul gras arahidonic cu adăugarea grupării OH. Semnalul la $m/z=301,2177$ indică o pierdere de -18 Da corespunzătoare pierderii de apă din sn-2 FA. Pe baza semnalului la $m/z = 167,1075$ au fost identificate poziția grupului OH la caracteristica C11 pentru PE (P-18:0/20:4<OH@C11>) și prin semnal la $m/z=115,0398$ au fost identificate poziția grupului OH la caracteristicile C5 pentru al doilea oxoPE izomeric - PE(P-18:0/20:4<OH@C5>).

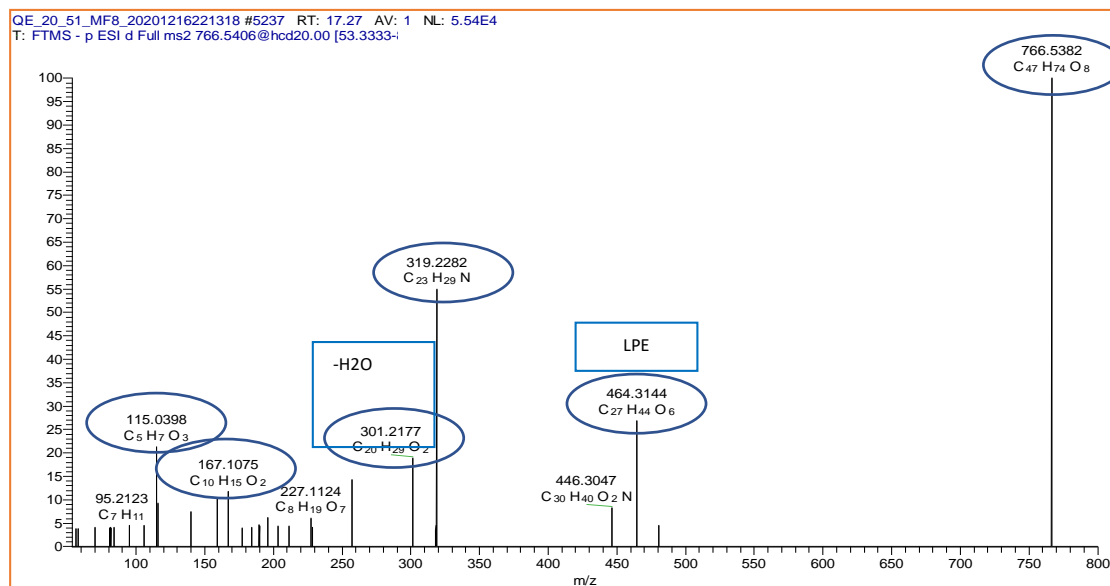


Figura 7.17 Spectrul MS2 pentru PE(P-18:0/20:4 <OH>).

Datorită diversității și complexității compușilor lipidici în natură, încă nici un protocol de analiză nu a fost capabil să extragă toate clasele de lipide cu aceeași eficiență [15]. Separarea LPP-urilor de lipide oxidate a fost efectuată prin cromatografie lichidă în fază inversă pe coloana C18. Evaluarea plasmalogenilor oxoPE și oxoPC a fost realizată cu succes, atât cu ionizare ESI în modul ion-negativ, cât și cu ionizare ESI în modul ion-pozitiv.

În modul ion-pozitiv, ionii „cvasi-moleculari” protonați ($[M+H]^+$) sunt în general observați pe cromatogramă. În modul ion negativ, peak-urile corespund ionilor "cvasi-moleculari" deprotonați ($[M-H]^-$) sau cu aducți de format ($[M+HCOO]^-$).

LPP-urile separate din coloană sunt transferate către sursa de ioni MS. Sursa de ioni convertește și fragmentează moleculele neutre ale probei în ioni care sunt trimiși la analizatorul de masă. Semnalele observate corespund cu LPP-ul eluat la un timp de retenție specific (RT, min). Timpul de retenție al semnalelor LLP depinde de numărul și lungimea lanțurilor de carbon, configurația și poziția legăturilor duble.

Prima treime a semnalelor sunt reprezentate de produsele de oxidare cu lanț scurt și, respectiv, un timp de retenție mai scurt. A doua treime a semnalelor va fi pentru produșii de oxidare cu lanț lung și până la sfârșit vor elua lipidele native și standardul intern dacă a fost injectat la început.

Drept standard intern, în general, se utilizează un compus lipidic complet saturat, care este adăugat ca o cantitate fixă de standard la toate probele înainte de analiză.

În cazul spectrometriei de masă în tandem MS/MS, avem două etape de MS. În prima etapă, ionii de m/z dorit sunt izolați de restul ionilor de la sursa de ioni. Ionii separați sunt numiți ioni precursori. Ionii precursori selectați sunt apoi supuși fragmentării care rezultă în fragmente de ioni.

Tehnicile de ionizare moale sunt utilizate împreună cu celulele de coliziune unde este indusă fragmentarea prin disociere indusă de coliziune (CID) a ionilor precursori. În rezultat, fragmentele ionizate vor fi detectate pe al doilea spectru de MS/MS.

Derivatizarea cu CHH permite identificarea atât a LPP cu greutate moleculară mică, cât și a LPP cu greutate moleculară mare. În urma testărilor au fost identificați produși ai oxidării lipidice formați ca urmare a clivării lanțurilor alchil a hidroperoxidilor și anume: pentanal, hidroxi-hexanal, heptanal, heptenal, hidroxi-nonenal sau hidroxi-decadienal etc. Cromatografia lichidă cu fază inversă a permis separarea produșilor oxidării lipidice în dependență de hidrofobicitatea acestora care este influențată de lungimea lanțului acil și de numărul și poziția legăturilor duble. Separarea eficientă a LLP a fost asigurată prin utilizarea fazei staționare C18 și fazei mobile compuse din apă bidistilată, acetonitril și izopropanol în gradient. Identificarea produșilor oxidării lipidice a fost posibilă datorită prezenței semnalelor distincte cu un anumit raport masă/sarcină (m/z) specific pentru fiecare compus identificat așa ca prezența derivatizării cu CHH confirmate prin semnalele $m/z=262,1074$ și $m/z=244,0967$. Fragmentele ionice pentru fiecare compus identificat au fost confirmate prin semnale distincte ca de exemplu pentru octanal semnalul $m/z=126,1277$; pentru hidroxi-nonenal semnalul $m/z=139,1118$; pentru heptadecanal semnalul $m/z=226,7829$ etc.

O separare eficientă a compușilor analizați în coloană este posibilă datorită respectării unor parametri și optimizarea continuă a metodei de separare utilizate în LC-MS/MS. Compoziția gradientului utilizat în etapa de separare va influența retenția compușilor în coloană. În comparație cu compușii neutri, lipidele ionizate atestă retenție scăzută pe o coloană cu fază inversă datorită polarității ridicate a acestora. La fel utilizarea aditivilor în faza mobilă a coloanei (de ex.: acetatului de amoniu, format) a permis optimizarea eficientă a procesului de separare.

Oxidarea lipidelor se propagă prin diferite căi care includ: reacția Russell, rearanjarea Hock, abstracția de H din structura lipidelor adiacente nemodificate etc.

- Reacția de rearanjare Hock este o rearanjare a hidroperoxidilor care are ca rezultat o scindare a legăturii C-C pentru a forma alcool și aldehydă polinesaturată, de exemplu 2,4 nonadienal.
- Beta-sciziunea radicalului alcoxi care rezultă în ruperea legăturilor C-C în poziția β a catenei.
- Abstracția de hidrogen. Radicalii formați se pot stabiliza prin abstracția de H de la moleculele învecinate, ducând la formarea de noi radicali liberi. Radicalii alcoxi sunt cunoscuți pentru capacitatea lor de a forma o legătură puternică RO-H.
- Reacțiile de reducere a hidroperoxidului induse de metale reprezintă un amplificator eficient al oxidării lipidelor.
- Mecanismul Russel reprezintă o reacție proprie a radicalilor peroxil ($ROO\cdot$) formând ca produse: alcooli, cetone și 1O_2 etc.
- Rearanjarea intramoleculară și formare de epoxid.

În rezultatul testărilor prin metoda de cromatografie lichidă cuplată la spectrometrie de masă în tandem (LC-MS/MS) au fost identificați 83 produși ai oxidării lipidice.

Rezultatele prezentate mai sus demontrează diversitatea de produse al oxidării lipidice formate prin adiția de oxigen (epoxidarea, adiția OH) și clivajul oxidativ (aldehide și acizii carboxilici corespunzători). Rata oxidării lipidice este determinată de un set complex de factori ce includ compoziția acizilor grași a lipidelor analizate sau prezența compușilor cu caracter antioxidant (ex.: tocoferol). Identificarea LPP a permis studiarea mecanismelor de oxidare lipidică și analiza evoluției cantitative a produșilor oxidării lipidice care s-au format în procesul de oxidare.

7.6. Evoluția cantitativă a produșilor oxidării lipidice

S-a analizat cantitatea de LPP formați timp de 30 ore prin mecanismul de oxidare indus de Reacția Fenton la 45 °C. Produșii primari ai reacției de oxidare sunt instabili, se descompun și conduc la scindarea homolitică și formarea compușilor volatili, care reprezintă produși secundari ai oxidării și includ aldehide și cetone. Aceste componente influențează negativ calitatea produsului alimentar prin formarea mirosului de rânțed.

În fază inițială a procesului de oxidare a uleiului vegetal, triacilglicerolii scindează și cantități reduse de acizi grași polinesaturați sunt eliberați. Acești acizi grași servesc drept substrat pentru inițierea reacțiilor de oxidare [67]. Pe parcursul oxidării lipidice, hidroperoxidii se formează drept compuși primari. Peroxizii sunt compuși fără miros și fără gust, dar care în urma descompunerii degradează într-o varietate de produși secundari din diferite clase de compuși așa ca alcani, alcooli, esteri, aldehide și cetone [68].

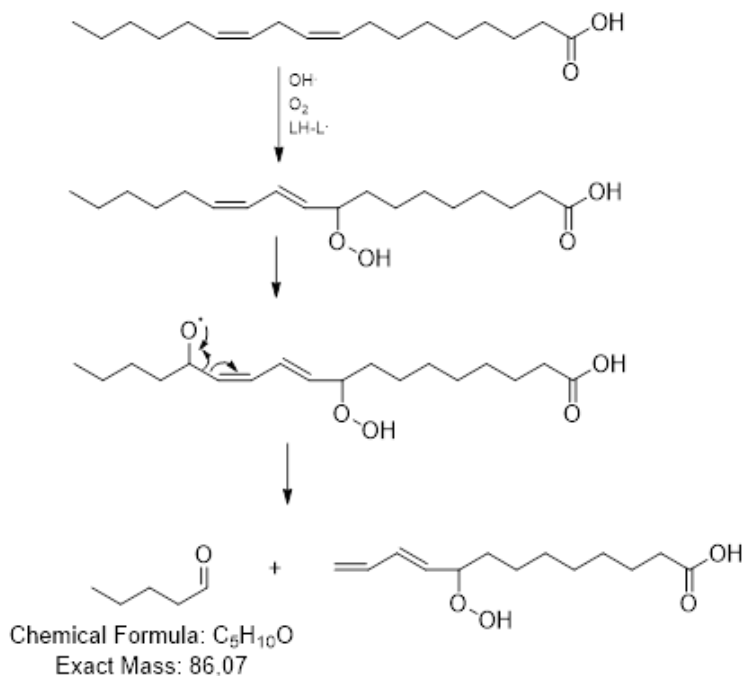


Figura 7.18 Mecanismul de formare a pentanalului [13].

Compuși secundari ai oxidării așa ca hexanalul, octenalul, decadienalul influențează aroma produsului alimentar, chiar și în concentrații reduse. Oxidarea lipidelor, în special a fosfolipidelor care au în structura lor acizi grași nesaturați conduc la formarea unui șir larg de compuși aldehidici. În acest context, în continuare au fost studiate produșii de reacție ai oxidării fosfolipidelor și anume PE (Fosfotidil-etanolamină) și PC (Fosfotidil-colină).

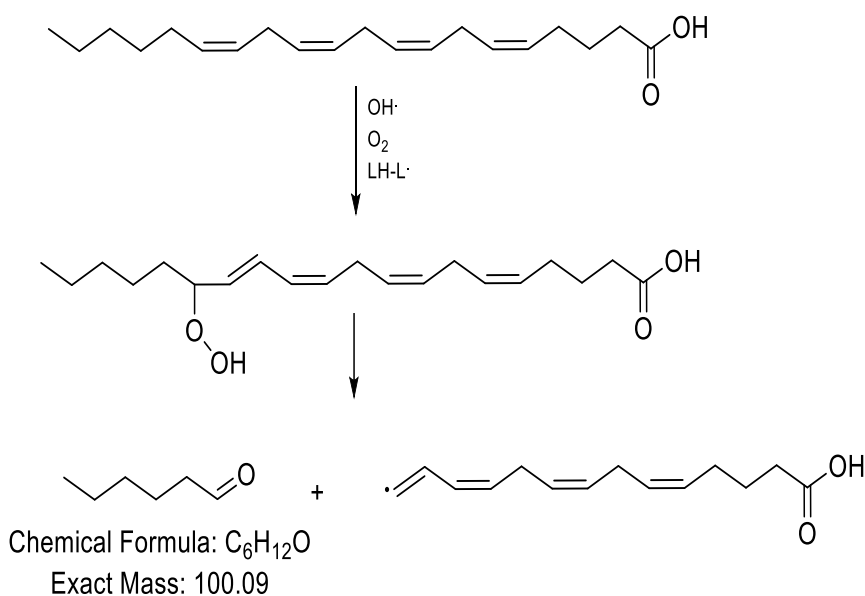


Figura 7.19 Mecanismul de formare a hexanalului [13].

Analizând dinamica formării pentanalului pe parcursul oxidării fosfolipidelor PC și PE observăm că pentanalul format în urma oxidării lipidelor PE are o evoluție constantă pe tot parcursul celor 30 ore de expunere la condiții prooxidante. Valorile inițiale la 0h de oxidare pentru lipidele PC sunt considerabil mai joase în comparație cu PE, dar pe parcursul a 3 h atestă o creștere esențială a conținutului de pentanal format (Figurile 7.18 și 7.20a).

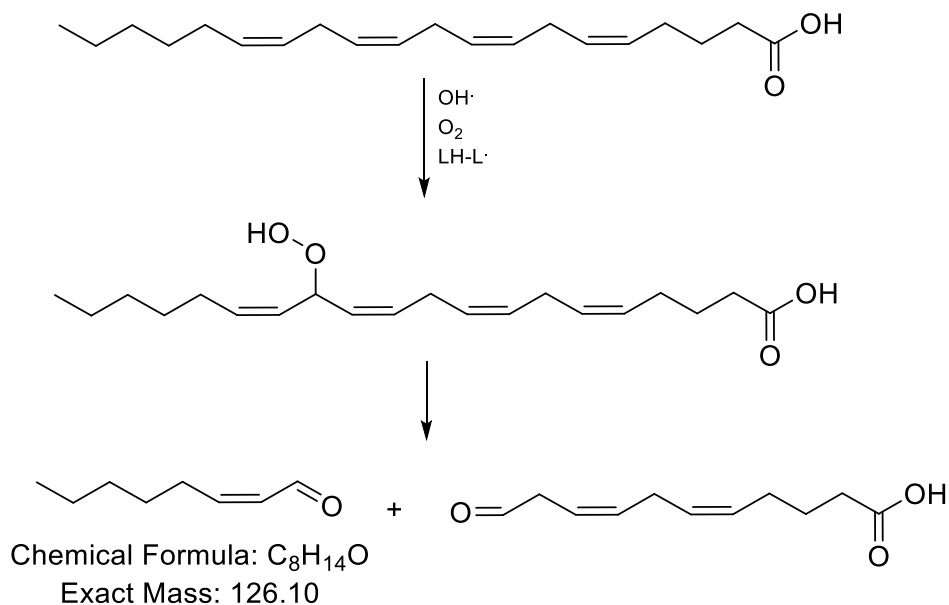
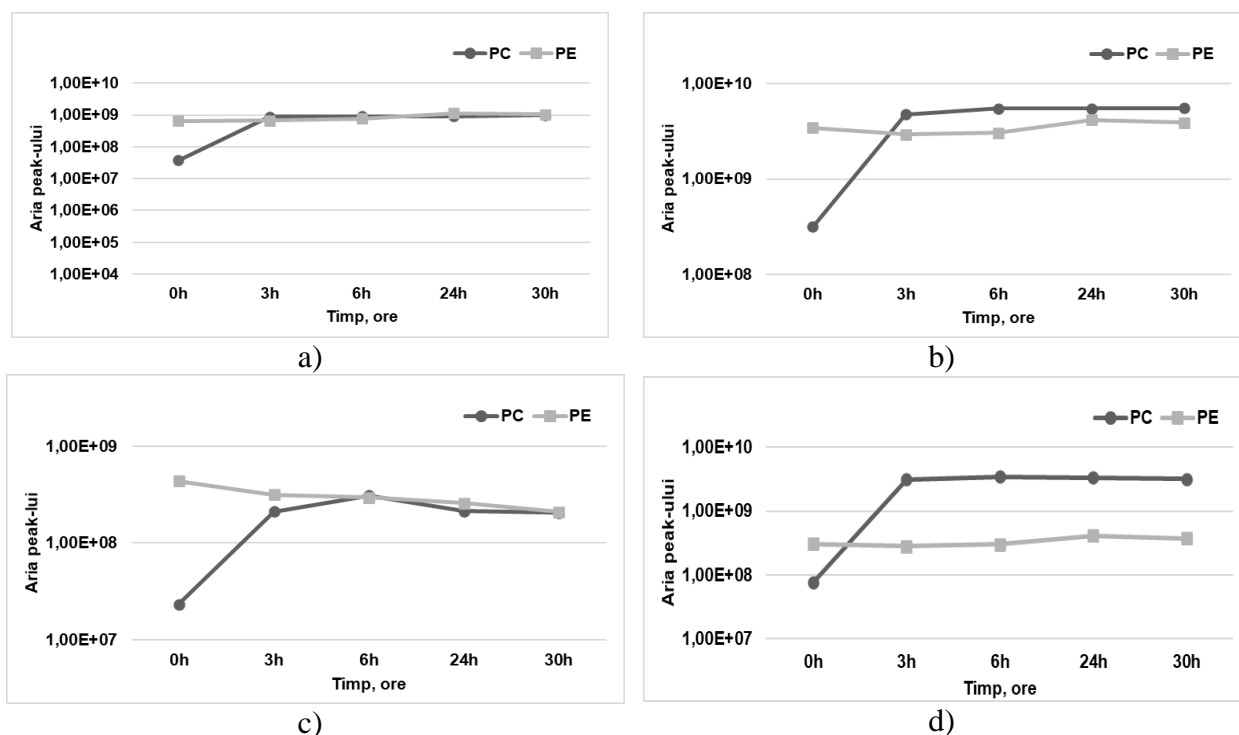
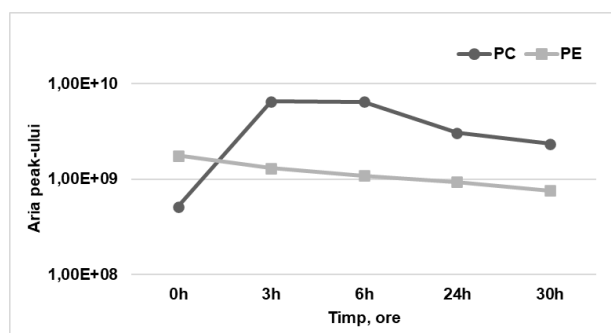


Figura 7.20 Mecanismul de formare a octenalului [13].

Analizând dinamica formării hexanalului pe parcursul oxidării fosfolipidelor PC și PE observăm că hexanalul format în urma oxidării lipidelor PE are o evoluție constantă pe tot parcursul celor 30 ore. Valorile inițiale la 0h de oxidare valorile pentru lipidele PC sunt considerabil mai joase în comparație cu PE, dar pe parcursul a 3 h atestă o creștere esențială a conținutului de hexanal format (Figurile 7.19 **Error! Reference source not found.** și 7.21b).





e)

Figura 7.21 Dinamica formării unor produși ai oxidării lipidice pentru fosfatidilcolină (PC) și fosfatidiletanolamină (PE): a) pentanal; b) hexanal; c) octenal; d) hidroxi-nonenal; e) hidroxi-octadecanal.

Analizând evoluția formării octenalului pe parcursul oxidării lipidelor PE și PC, observăm că la 0h de oxidare conținutul de octenal (PE) format este considerabil mai mare în comparație cu cantitatea de octenal formată de lipidele PC. După 3 ore de oxidare se atestă o creștere esențială a cantității de octenal pentru lipidele PC și o scădere neesențială pentru lipidele PE (**Error! Reference source not found.7.20 și 7.21c**).

Compusul hidroxi-nonenal (HNE) reprezintă un produs mutagenic și citotoxic al oxidării acidului linoleic. Evoluția acestui compus format în urma oxidării lipidelor PE atestă o creștere stabilă pe toată perioada de expunere la temperaturi ridicate. Creșterea conținutului de HNE în cazul lipidelor PC atestă o evoluție considerabilă în primele 3 ore de expunere la temperaturi ridicate. După 24 ore de expunere se atestă o scădere ușoară a conținutului de HNE ceea ce poate fi explicat prin degradarea ulterioară a aldehidelor și formarea unor noi compuși datorită temperaturilor ridicate (Figurile 7.21d și 7.22).

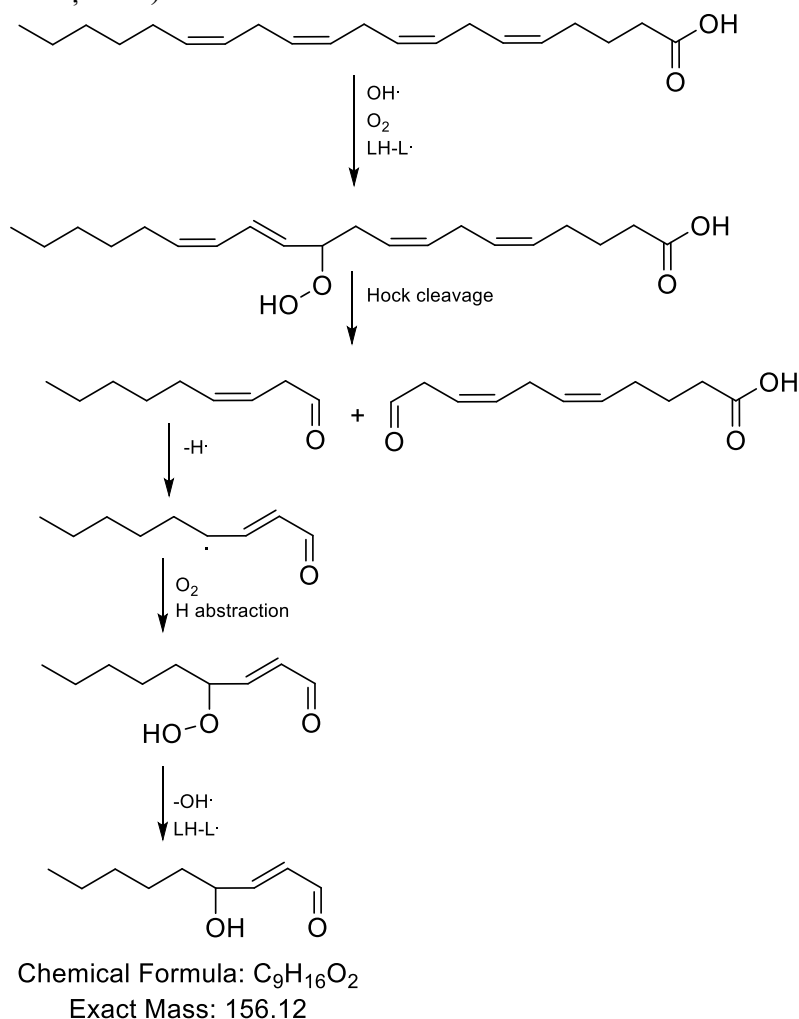


Figura 7.22 Mecanismul de formare a hidroxi-nonenalului [13].

A fost identificat și compusul hidroxi-octadecanal în cazul lipidelor PE și PC. S-a atestat o creștere esențială a produșilor de reacție în primile 3 ore de expunere la temperaturi ridicate. În continuare cantitatea de hidroxi-octadecanal a scăzut treptat pe tot parcursul celor 30 ore. În cazul produșilor de reacție PE cea mai mare valoare de hidroxi-octadecanal format a fost observat inițial la 0h de expunere și apoi s-a urmărit o scădere treptată a cantității de hidroxi-octadecanal. Acest fapt poate fi explicat prin scindarea hidroxi-octadecanalului și formarea produșilor secundari ai reacției de oxidare a lipidelor cercetate (Figurile 7.21e și 7.23).

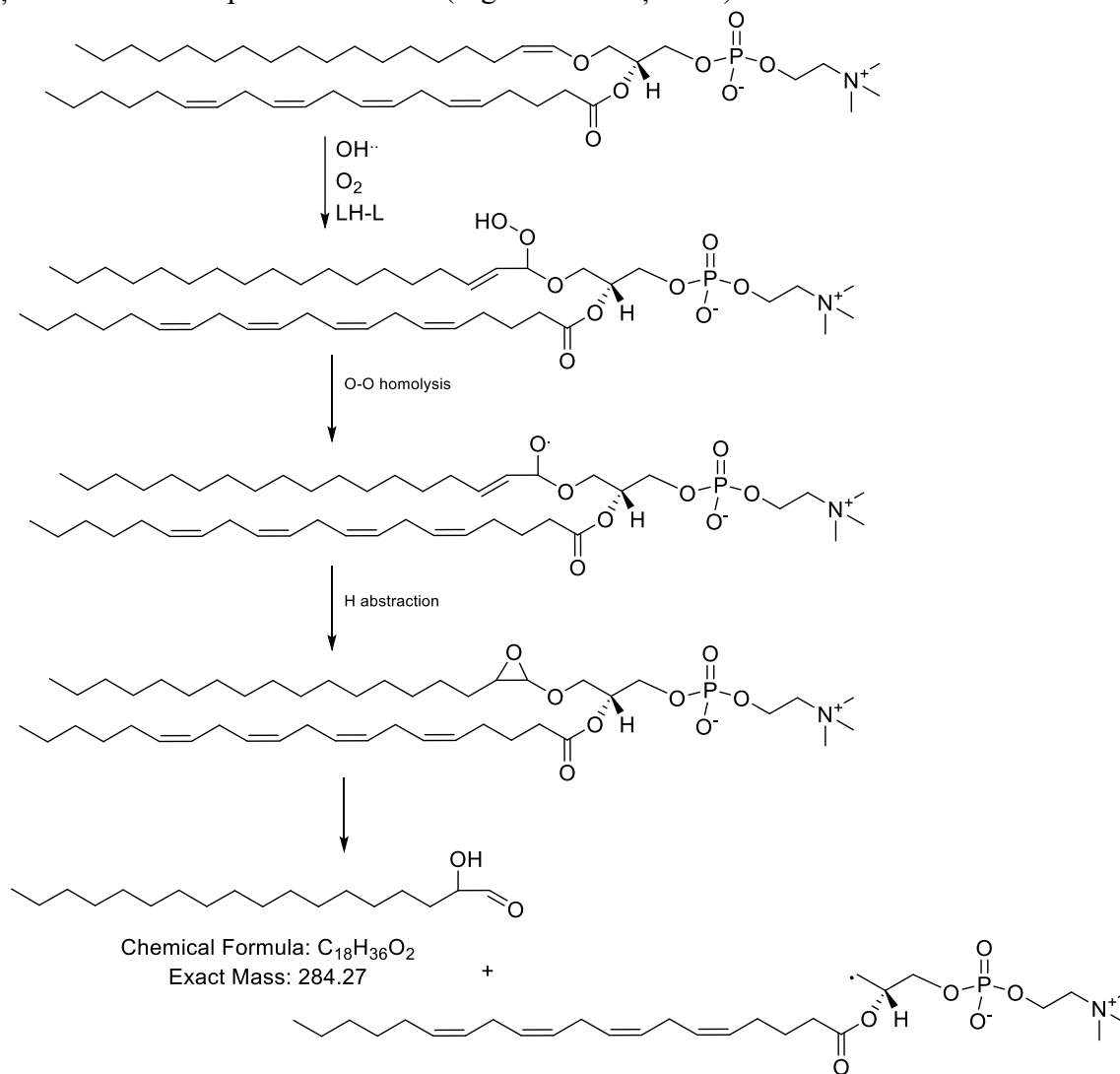


Figura 7.23 Mecanismul de formare a hidroxi-octadecanalului [13].

Acidul linoleic este un precursor esențial al compușilor volatili din uleiurile comestibile și poate fi ușor oxidat pentru a produce hexanal, pentanal, heptanal și *trans*-hept-2-enal [35,68]. Acidul oleic este, de asemenea, un precursor important de oxidare al compușilor volatili, în special nonanal și octanal, care sunt derivate din degradarea oxidativă a acidului oleic [69].

Rata de degradare oxidativă a acidului linolenic este mai rapidă decât cea a acidului linoleic și acidului oleic, iar acidul linolenic este o sursă importantă de *trans*, *trans*-2,4-heptadienal și *trans*-2-hexenal în produșii de oxidare ai uleiurilor comestibile [35]. Compușii volatili prezintă diferite praguri de aromă, ceea ce duce la niveluri diferite de sensibilitate la oameni; ca atare, conținutul relativ al acestor compuși nu poate reflecta contribuția lor reală la întregul profil de aromă.

Autooxidarea acidului linoleic implică ruperea hidrogenului de la C11 alilic și formarea unui radical. Radicalul intermediar reacționează cu oxigenul pentru a produce un amestec de hidroperoxizi

conjugați la C9 și C13 [31]. Scindarea hidropoxidului (C13) produce hexanal și pentanal, iar descompunerea hidropoxidului (C11) de acid linoleic generează heptanal.

Pentanalul, hexanalul, heptanalul, octanalul, nonanalul etc. au fost identificați ca compuși cheie de aromă în uleiurile comestibile. Conținutul mai multor aldehide crește odată cu nivelul de oxidare. Prin contrast, conținutul altor aldehide crește inițial, apoi scade, posibil, deoarece acestea au fost transformate în alți compuși de oxidare, cum ar fi compuși cu masă moleculară mică, în etapa ulterioară a oxidării [35].

Pe parcursul cercetărilor efectuate au fost identificate peste 83 de produși de reacție ai oxidării lipidice PE și PC printre care se identifică produși ai oxidării cu masă moleculară mică, care au fost identificați prin derivatizarea cu CHH. La fel, au fost identificați și produși cu masă moleculară mare, atât în modul negativ cât și pozitiv.

Concluzii. A fost cercetată metodologia de obținere a extractelor liposolubile din fructe de pădure autohtone. Fructele de cătină, păducel și măceșe se caracterizează printr-un complex bogat de compuși biologic activi, utilizarea cărora în obținerea extractelor liposolubile sau produselor alimentare cu conținut lipidic sporit va permite încetinirea proceselor oxidative și respectiv asigurarea produselor alimentare cu un termen de valabilitate prelungit. Rezultatele analizei indicatorilor fizico-chimici de calitate (IA, IP, DC și DT) a extractelor liposolubile de cătină, păducel și măceșe în raport cu proba martor de ulei vegetal denotă că procesul de oxidare este încetinit considerabil, atât inițial cât și pe parcursul păstrării acestora. A fost analizată și variația parametrilor de culoare a extractelor în comparație cu proba martor de ulei vegetal. Rezultatele obținute denotă, că extractele liposolubile de cătină păducel și măceșe conțin pigmenți de culoare roșie, galbenă și portocalie în special β -caroten, licopen și zeaxantină.

Cercetarea evoluției de formare a produșilor oxidării lipidice denotă că formarea acestora are loc prin o creștere considerabilă în primele 3 ore de expunere la temperaturi ridicate, iar pe parcurs se atestă o creștere neesențială. După 6 ore de expunere la factori ai oxidării s-a observat o scădere evidențiată a cantității de produși ai oxidării primare, fapt explicat prin scindarea ulterioară a produșilor primari și formarea produșilor secundari ai oxidării lipidice, care au fost analizați prin spectrometria de masă tandem LC-MS/MS.

Bibliografie

1. McClements, D.J. *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*; Third edition.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2016, p. 714, ISBN 978-1-4987-2668-9.
2. Decker, E.A.; McClements, D.J.; Bourlieu-Lacanal, C.; Durand, E.; Figueroa-Espinoza, M.C.; Lecomte, J.; Villeneuve, P. Hurdles in Predicting Antioxidant Efficacy in Oil-in-Water Emulsions. *Trends in Food Science & Technology* 2017, 67, 183–194, doi:10.1016/j.tifs.2017.07.001.
3. Ullah, J.; . M.H.; . T.A.; . M.A.; . M.Z. Effect of Light, Natural and Synthetic Antioxidants on Stability of Edible Oil and Fats. *Asian J. of Plant Sciences* 2003, 2, 1192–1194.
4. Decker, E. Antioxidant Mechanisms. 2002, *Food lipids*. New York: Marcel Dekker, p 517-42.
5. Crăciun V. I. Studii Asupra Substanțelor Biologic Active Folosite ca Aditivi Și Nutrienți Alimentari În Scopul Creșterii Calității Și Securității Alimentelor. 2011, 5.
6. Ghendov-Moșanu, A. *Compuși biologic activi de origine horticolă pentru alimente funcționale*; Tehnica UTM: Universitatea Tehnică a Moldovei, 2018, 236 p.; ISBN 978-9975-45-531-2.
7. Ghendov-Moșanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Padureanu, S.; Deseatnicova, O.; Turculet, N.; Boestean, O.; Niculaua, M. Potential Application of Hippophae Rhamnoides in Wheat Bread Production. *Molecules* 2020, 25, 1272, doi:10.3390/molecules25061272.
8. Popovici, V.; Sturza, R.; Ghendov-Moșanu, A.; Soran, M.-L.; Lung, I.; Patraș, A. Influența Condițiilor de Extracție Asupra Compoziției Și Activității Antioxidante a Extractelor Liposolubile de Măceșe. *Meridian Ingineresc* 2018, 1, 23–27.
9. Pavan, V.; Sancho, R.A.S.; Pastore, G.M. The Effect of in Vitro Digestion on the Antioxidant Activity of Fruit Extracts (Carica Papaya, Artocarpus Heterophyllus and Annona Marcgravii). *LWT - Food Science and Technology* 2014, 59, 1247–1251, doi:10.1016/j.lwt.2014.05.040.

10. Popovici, V. Evaluation of the Oxidative Stability of Sea Buckthorn (*Hippophae Rhamnoides* L.) Lipophilic Extract. *JES* 2018, 111–115, doi:10.5281/zenodo.2557344.
11. Popovici, V.; Ghendov-Mosanu, A.; Sturza, R.; Deseatnicov, O. *Procedeu de stabilizare a uleiurilor vegetale*. Brevet de invenție de scurtă durată, 9670, 2020.12.02.
12. TESFAYE, B.; ABEBAW, A.; REDDY, M.U. Determination of Cholesterol and β -Carotene Content in Some Selected Edible Oils. *International Journal of Innovative Science and Research Technology* 2017, 2, 14–18.
13. Coliva, G.; Lange, M.; Colombo, S.; Chervet, J.-P.; Domingues, M.R.; Fedorova, M. Sphingomyelins Prevent Propagation of Lipid Peroxidation—LC-MS/MS Evaluation of Inhibition Mechanisms. *Molecules* 2020, 25, 1925, doi:10.3390/molecules25081925.
14. Ni, Z.; Sousa, B.C.; Colombo, S.; Afonso, C.B.; Melo, T.; Pitt, A.R.; Spickett, C.M.; Domingues, P.; Domingues, M.R.; Fedorova, M.; et al. Evaluation of Air Oxidized PAPC: A Multi Laboratory Study by LC-MS/MS. *Free Radic Biol Med* 2019, 144, 156–166.
15. Lange, M.; Ni, Z.; Criscuolo, A.; Fedorova, M. Liquid Chromatography Techniques in Lipidomics Research. *Chromatographia* 2019, 82, 77–100, doi:10.1007/s10337-018-3656-4.
16. Milic, I.; Hoffmann, R.; Fedorova, M. Simultaneous Detection of Low and High Molecular Weight Carbonylated Compounds Derived from Lipid Peroxidation by Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 2013, 85, 156–162, doi:10.1021/ac302356z.
17. Guillén, M.D.; Cabo, N. Fourier Transform Infrared Spectra Data versus Peroxide and Anisidine Values to Determine Oxidative Stability of Edible Oils. *Food Chemistry* 2002, 77, 503–510.
18. Silva, F.A.M.; Borges, F.; Ferreira, M.A. Effects of Phenolic Propyl Esters on the Oxidative Stability of Refined Sunflower Oil. *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 3936–3941.
19. *Rancidity in Foods*; Allen, J.C., Hamilton, R.J., Eds.; 3rd ed.; Blackie Academic: London, 1994.
20. Ayala, A.; Muñoz, M.F.; Argüelles, S. Lipid Peroxidation: Production, Metabolism, and Signaling Mechanisms of Malondialdehyde and 4-Hydroxy-2-Nonenal. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2014, 2014, 1–31, doi:10.1155/2014/360438.
21. Thorning, F.; Jensen, F.; Ogilby, P.R. Modeling the Effect of Solvents on Nonradiative Singlet Oxygen Deactivation: Going beyond Weak Coupling in Intermolecular Electronic-to-Vibrational Energy Transfer. *J. Phys. Chem. B* 2020, 124, 2245–2254, doi:10.1021/acs.jpcc.0c00807.
22. Zielinski, Z.A.M.; Pratt, D.A. Lipid Peroxidation: Kinetics, Mechanisms, and Products. *J. Org. Chem.* 2017, 82, 2817–2825, doi:10.1021/acs.joc.7b00152.
23. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*; Shahidi, F., Ed.; 1st ed.; Wiley, 2005.
24. Yin, H.; Xu, L.; Porter, N.A. Free Radical Lipid Peroxidation: Mechanisms and Analysis. *Chem. Rev.* 2011, 111, 5944–5972, doi:10.1021/cr200084z.
25. Frankel, E.N. Hydroperoxide Decomposition. In *Lipid Oxidation*; Elsevier, 2012, 67–98.
26. *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biochemistry*; Akoh, C.C., Min, D.B., Eds.; Food science and technology; 2nd ed., rev.expanded.; M. Dekker: New York, 2002; ISBN 978-0-8247-0749-1.
27. Aidos, I.; Lourenco, S.; Padt, A.; Lutten, J.B.; Boom, R.M. Stability of Crude Herring Oil Produced from Fresh Byproducts: Influence of Temperature during Storage. *J Food Science* 2002, 67, 3314–3320, doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb09585.x.
28. Collin, F. Chemical Basis of Reactive Oxygen Species Reactivity and Involvement in Neurodegenerative Diseases. *IJMS* 2019, 20, 2407, doi:10.3390/ijms20102407.
29. Frenette, M.; Scaiano, J.C. Evidence for Hydroxyl Radical Generation During Lipid (Linoleate) Peroxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9634–9635, doi:10.1021/ja801858e.
30. Velasco, J.; Andersen, M.L.; Skibsted, L.H. Evaluation of Oxidative Stability of Vegetable Oils by Monitoring the Tendency to Radical Formation. A Comparison of Electron Spin Resonance Spectroscopy with the Rancimat Method and Differential Scanning Calorimetry. *Food Chemistry* 2004, 85, 623–632, doi:10.1016/j.foodchem.2003.07.020.
31. Frankel, E. *Chemistry of Autoxidation: Mechanism, Products and Flavor Significance.*; American Oil Chemists' Society.; Min DB, Smouse TH, editors, 1985, 1-37.
32. Steenson, D.F.; Lee, J.H.; Min, D.B. Solid Phase Microextraction of Volatile Soybean Oil and Corn Oil Compounds. *J Food Science* 2002, 67, 71–76, doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb11361.x.

33. Gawrysiak-Witulska, M.; Rudzińska, M.; Wawrzyniak, J.; Siger, A. The Effect of Temperature and Moisture Content of Stored Rapeseed on the Phytosterol Degradation Rate. *J Am Oil Chem Soc* 2012, 89, 1673–1679, doi:10.1007/s11746-012-2064-4.
34. Sionek, B.; Krygier, K.; Ukalski, K.; Ukalska, J.; Amarowicz, R. The Influence of Nitrogen and Carbon Dioxide on the Oxidative Stability of Fully Refined Rapeseed Oil: The Influence of Nitrogen and Carbon Dioxide. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2013, 115, 1426–1433, doi:10.1002/ejlt.201200328.
35. Xu, L.; Yu, X.; Li, M.; Chen, J.; Wang, X. Monitoring Oxidative Stability and Changes in Key Volatile Compounds in Edible Oils during Ambient Storage through HS-SPME/GC–MS. *International Journal of Food Properties* 2017, 20, 1-13, S2926–S2938, doi:10.1080/10942912.2017.1382510.
36. Choe, E.; Min, D.B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comp Rev Food Sci Food Safety* 2006, 5, 169–186, doi:10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x.
37. Krumova, K.; Cosa, G. Chapter 1. Overview of Reactive Oxygen Species. In *Comprehensive Series in Photochemical & Photobiological Sciences*; Nonell, S., Flors, C., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2016; Vol. 1, pp. 1–21 ISBN 978-1-78262-038-9.
38. Min, D.B.; Callison, A.L.; Lee, H.O. Singlet Oxygen Oxidation for 2-Pentylfuran and 2-Pentenylfuran Formation in Soybean Oil. *J Food Science* 2003, 68, 1175–1178, doi:10.1111/j.1365-2621.2003.tb09620.x.
39. Wszelaki, A.L.; Delwiche, J.F.; Walker, S.D.; Liggett, R.E.; Miller, S.A.; Kleinhenz, M.D. Consumer Liking and Descriptive Analysis of Six Varieties of Organically Grown Edamame-Type Soybean. *Food Quality and Preference* 2005, 16, 651–658, doi:10.1016/j.foodqual.2005.02.001.
40. Popovici, V. The Impact of Hawthorn Lipophilic Extract on Oxidative Stability of Food Products.; Chisinau, 2018; pp. 198–202.
41. Popovici, V.; Sturza, R.; Ghendov-Moșanu, A.; Rosca, I.; Soran, M.-L.; Lung, I.; Opreș, O. Total Carotenoid Content of Local Berries Lipophilic Extracts.; TUM, Chisinau, 2018; p. 228.
42. Popovici, V.; Boaghi, E.; Radu, O.; Capcanari, T.; Rubtov, S. Evaluation of Total Carotenoid Content in Functional Food Products with Rosehip Powder (R.Canina).; Chișinău, October 17 2019.
43. Hernández, Y.; Lobo, M.G.; González, M. Determination of Vitamin C in Tropical Fruits: A Comparative Evaluation of Methods. *Food Chemistry* 2006, 96, 654–664, doi:10.1016/j.foodchem.2005.04.012.
44. Stagos, D. Antioxidant Activity of Polyphenolic Plant Extracts. *Antioxidants* 2019, 9, 19, doi:10.3390/antiox9010019.
45. Wani, T.A.; Wani, S.M.; Ahmad, M.; Ahmad, M.; Gani, A.; Masoodi, F.A. Bioactive Profile, Health Benefits and Safety Evaluation of Sea Buckthorn (*Hippophae Rhamnoides* L.): A Review. *Cogent Food & Agriculture* 2016, 2, doi:10.1080/23311932.2015.1128519.
46. Ghendov-Moșanu, A.; Sturza, R.; Opreș, O.; Lung, I.; Popescu, L.; Popovici, V.; Soran, M.-L.; Patraș, A. Effect of Lipophilic Sea Buckthorn Extract on Cream Cheese Properties. *J Food Sci Technol* 2020, 57, 628–637, doi:10.1007/s13197-019-04094-w.
47. Alirezalu, A.; Ahmadi, N.; Salehi, P.; Sonboli, A.; Alirezalu, K.; Mousavi Khaneghah, A.; Barba, F.J.; Munekata, P.E.S.; Lorenzo, J.M. Physicochemical Characterization, Antioxidant Activity, and Phenolic Compounds of Hawthorn (*Crataegus* Spp.) Fruits Species for Potential Use in Food Applications. *Foods* 2020, 9, 436, doi:10.3390/foods9040436.
48. Roman, I.; Stănilă, A.; Stănilă, S. Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of *Rosa Canina* L. Biotypes from Spontaneous Flora of Transylvania. *Chemistry Central Journal* 2013, 7, 73.
49. Biehler, E.; Mayer, F.; Hoffmann, L.; Krause, E.; Bohn, T. Comparison of 3 Spectrophotometric Methods for Carotenoid Determination in Frequently Consumed Fruits and Vegetables. *Journal of Food Science* 2010, 75, C55–C61, doi:10.1111/j.1750-3841.2009.01417.x.
50. Wenzig, E.M.; Widowitz, U.; Kunert, O.; Chrubasik, S.; Bucar, F.; Knauder, E.; Bauer, R. Phytochemical Composition and in Vitro Pharmacological Activity of Two Rose Hip (*Rosa Canina* L.) Preparations. *Phytomedicine* 2008, 15, 826–835, doi:10.1016/j.phymed.2008.06.012.

51. Popovici, V.; Sturza, R. Antioxidant Capacity of Local Berries in Complex Food Products.; Suceava, 2018, 27 (1), 32-36.
52. Popovici, V.; Rosca, I.; Ciobanu, C.; Soran, M.-L.; Lung, I. Stabilitate Oxidative et Activite Antioxydante Des Extraits Liposolubles d'eglantier.; Bacau, ROMANIA, June 27 2018; p. p.95.
53. Popovici, V. Evaluarea Impactului Extractelor Horticole Asupra Stabilității Oxidative a Complexului Lipidic Din Alimente.; Chișinău, May 4 2017; p. p.31-33.
54. Popovici, V. The Oxidative Stability of Vegetable Oils Enriched with Caratenoids.; UTM, Chișinău, March 26 2019, 1, 509-510.
55. Popovici, V. The Oxidative Stability of Seabuckthorn Lipophilic Extracts.; UTM, Chișinău, April 1 2020, 1, 411-414.
56. Wang, N.; Ma, T.; Yu, X.; Xu, L.; Zhang, R. Determination of Peroxide Values of Edible Oils by Ultraviolet Spectrometric Method. *Food Anal. Methods* 2016, 9, 1412–1417.
57. Jaarin, K.; Kamisah, Y. Repeatedly Heated Vegetable Oils and Lipid Peroxidation. In *Lipid Peroxidation*; Catala, A., Ed.; InTech, 2012 ISBN 978-953-51-0716-3.
58. Popovici, V.; Rosca, I.; Ganta, D.-L.; Esanu, N. Diminuarea Impactului Oxidării Lipidelor Cu Adaosuri Vegetale de Antioxidanți.; Chisinau, 2016.
59. Javidipour, I.; Erinç, H.; Baştürk, A.; Tekin, A. Oxidative Changes in Hazelnut, Olive, Soybean, and Sunflower Oils during Microwave Heating. *International Journal of Food Properties* 2017, 20, 1582–1592, doi:10.1080/10942912.2016.1214963.
60. Andina, L.; Riyanto, R.; Rohman, A. Determination of Anisidine Value of Red Fruit Oil under Elevated Temperature Using FTIR Spectroscopy and Multivariate Calibration. *International food research journal* 2014, 21, 2325–2330.
61. Baker, I.; Chohan, M.; Opara, E.I. Impact of Cooking and Digestion, In Vitro, on the Antioxidant Capacity and Anti-Inflammatory Activity of Cinnamon, Clove and Nutmeg. *Plant Foods Hum Nutr* 2013, 68, 364–369, doi:10.1007/s11130-013-0379-4.
62. Bermudezsoto, M.; Tomasbarberan, F.; Garciaconesa, M. Stability of Polyphenols in Chokeberry (*Aronia Melanocarpa*) Subjected to in Vitro Gastric and Pancreatic Digestion. *Food Chemistry* 2007, 102, 865–874, doi:10.1016/j.foodchem.2006.06.025.
63. Mihaylova, D.; Desseva, I.; Stoyanova, M.; Petkova, N.; Terzyiska, M.; Lante, A. Impact of In Vitro Gastrointestinal Digestion on the Bioaccessibility of Phytochemical Compounds from Eight Fruit Juices. *Molecules* 2021, 26, 1187, doi:10.3390/molecules26041187.
64. Bouayed, J.; Deußer, H.; Hoffmann, L.; Bohn, T. Bioaccessible and Dialysable Polyphenols in Selected Apple Varieties Following in Vitro Digestion vs. Their Native Patterns. *Food Chemistry* 2012, 131, 1466–1472, doi:10.1016/j.foodchem.2011.10.030.
65. Popovici, V. Stabilizarea uleiurilor vegetale cu compuși biologic active din surse regenerabile, teză de doctorat, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova, iunie 2022.
66. Sarolić, M.; Gugić, M.; Tuberoso, C.I.G.; Jerković, I.; Suste, M.; Marijanović, Z.; Kuš, P.M. Volatile Profile, Phytochemicals and Antioxidant Activity of Virgin Olive Oils from Croatian Autochthonous Varieties Mašnjača and Krvavica in Comparison with Italian Variety Leccino. *Molecules* 2014, 19, 881–895, doi:10.3390/molecules19010881.
67. Nawar, W.W. Thermal Degradation of Lipids. *J. Agric. Food Chem.* 1969, 17, 18–21.
68. Frankel, E.N.; Selke, E.; Neff, W.E.; Miyashita, K. Autoxidation of Polyunsaturated Triacylglycerols. IV. Volatile Decomposition Products from Triacylglycerols Containing Linoleate and Linolenate. *Lipids* 1992, 27, 442–446, doi:10.1007/BF02536386.
69. Vichi, S.; Romero, A.; Tous, J.; Tamames, E.L.; Buxaderas, S. Determination of Volatile Phenols in Virgin Olive Oils and Their Sensory Significance. *Journal of Chromatography A* 2008, 1211, 1–7, doi:10.1016/j.chroma.2008.09.067.

CAPITOLUL VIII. SUBSTITUIREA COLORANȚILOR SINTETICI ÎN PRODUSE DE COFETĂRIE CU EXTRACTE ȘI PULBERI VEGETALE

Aliona GHENDOV-MOȘANU, Iuliana SANDU, Mihail MAZUR, Valentina BANTEA-ZAGAREANU, Alexei BAERLE, Elena CRISTEA, Rodica STURZA

8.1. Utilizarea aroniei in fabricarea maselor de cofetărie

Produsele zaharoase sunt caracterizate printr-o valoare nutritivă ridicată, cu un gust și aromă plăcută, aspect atractiv, astfel încât cererea pentru acest grup de produse este continuă în creștere. Conform bazei de date a consumului de alimente al FAO /WHO CIFOCCOss, produsele zaharoase sunt foarte solicitate de diferite clase de vârste, în deosebi de copii [1].

Aronia (*Aronia melanocarpa* L.) este larg răspândită în estul, sudul și centrul Europei, fiind cultivată la scară industrială [2]. Fructele de aronia sunt utilizate la fabricarea de sucuri, piureuri, gemuri, jeleuri și vin [3]. Acest lucru se datorează conținutului ridicat de polifenoli, cu o activitate antioxidantă considerabilă și un potențial colorant remarcabil [4, 5]. Dintre polifenolii prezenți în aronia, quercetina este cel mai puternic antioxidant dintre compușii fenolici monomerici, urmată de cianidol-glucozidă și acidul clorogenic [6]. Antocianinele, flavonolii și acizii hidroxicinamici contribuie cu aproximativ 59,4 % din activitatea antioxidantă totală a aronia, fără a lua în considerare posibilul sinergism / antagonism dintre antioxidanții individuali [7]. Aproximativ 40 % din activitatea antioxidantă ar putea fi atribuită proantocianidinelor, principalii antioxidanți ai fructelor de aronia [8]. Bushmeleva et al. au arătat că antocianii din fructele de aronia prezintă o activitate reducătoare și antiradicalară pronunțată, care depășește indicii corespunzători ai altor polifenoli și ai vitaminei C [9]. Fructele de *Aronia melanocarpa* L., datorită conținutului ridicat de compuși biologic activi (CBA), are o gamă largă de efecte farmacologice, cum ar fi o activitate antioxidantă pronunțată și beneficii medicinale și terapeutice: gastroprotectoare, hepatoprotectoare, antiproliferative și antiinflamatoare [10]. Fructele de aronia prezintă o activitate antimicrobiană împotriva bacteriilor *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa* și *Staphylococcus aureus* [11]. Aronia poate ajuta la prevenirea bolilor cronice, a tulburărilor metabolice, a diabetului și a bolilor cardiovasculare. A fost demonstrat beneficiul al fructelor de *Aronia melanocarpa* L. împotriva inflamației în celulele RAW 264,7 [12].

În acest subcapitol se analizează oportunitatea utilizării extractului și a pulberii de fructe de aronia în fabricarea produselor de cofetărie, solicitate în special de către copii [13]. În tehnologia de fabricare a acestor alimente se folosesc în mod obișnuit coloranți sintetici, care pot afecta sănătatea consumatorilor în timpul consumului pe termen lung, provocând adesea hiperactivitate și alergii [14]. Astfel, există o necesitate în dezvoltarea tehnologiei de fabricare a produselor zaharoase cu coloranți naturali, care au beneficii pentru sănătatea organismului uman. Este deosebit de actuală aplicarea CBA din pulbere și extracte din fructe de aronia în crearea produselor zaharoase pentru înlocuirea coloranților sintetici [15, 16].

Material biologic. Fructe de aronia (*Aronia melanocarpa* L.) de soiul „Aronia Nero” au fost recoltate la sfârșitul lunii august, de către compania „BerryMania” SRL (Cuizăuca, Republica Moldova), care deține plantații proprii pe o suprafață de 4 ha în apropierea satului Cuizăuca din raionul Rezina. Fructele au fost uscate la temperatura de 65 ± 1 °C până la o umiditate de $8,3 \pm 0,2\%$, zdrobite până la obținerea unei pulberi cu dimensiunea particulelor de 60 ± 10 μm și cernute.

Caracterizarea extractului. 2 g de pulbere de aronia au fost extrase cu 28 mL de etanol cu concentrația de 60% (v/v) sub agitare la 60 rpm timp de 90 de minute la temperatura de 65 °C [17]. După filtrare, s-a determinat compoziția polifenolilor, flavonoidelor, taninurilor, antocienilor și

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

acizilor organici, activitatea antioxidantă și parametrii de culoare. Extractul a fost depozitat în recipiente din sticlă la temperatura de $4,0 \pm 1,0$ °C.

Conținutul total de polifenoli și flavonoide. Pentru determinarea conținutului total de polifenoli s-a utilizat metoda descrisă de Singleton et al. [18]. Rezultatele au fost calculate pe baza unei curbe de calibrare folosind acidul galic (0-500 mg/L) și exprimate în echivalenți de acid galic la 100 g de greutate uscată (DW) de extract de aronia (mg GAE/100 g DW). Conținutul total de flavonoide a fost calculat prin măsurarea diferenței dintre conținutul total de polifenoli până la și după precipitarea flavonoidelor cu formaldehidă într-un mediu puternic acid [19]. Rezultatele au fost exprimate în mg GAE/100 g DW.

Conținut de taninuri. Reagentul Folin - Ciocalteu a fost utilizat pentru a determina conținutul de taninuri în conformitate cu metoda descrisă de Waterman și Mole [20]. Rezultatele au fost calculate pe baza unei curbe de calibrare folosind acid tanic (0-50 mg/L) și au fost exprimate în echivalenți de acid tanic la 100 g s.u. de extract de aronia (mg TAE/100 g s.u.).

Conținut total de antocieni. Conținutul total de antocieni a fost determinat prin metoda descrisă de Giusti și Wrolstad [21]. Rezultatele au fost exprimate în echivalenți de cianidin-3-glucozid la 100 g s.u. de extract de aronia (mg CGE/100 g s.u.).

Activitatea antioxidantă prin reacția cu radicalul DPPH. Metoda descrisă de Brand-Williams și colab. [22] a fost utilizată pentru a măsura activitatea antiradicalară DPPH a extractului etanolic de aronia. Rezultatele au fost exprimate în mmol echivalenți de trolox la 100 g s.u. de extract de aronia (mmol TE/100 g s.u.) după curba de calibrare (0-250 μ mol/L) creată folosind trolox ca standard.

Parametrii de culoare (CIELab). Pentru evaluarea parametrilor de culoare (CIELab) s-au utilizat software-ul WinASPECT PLUS (Jena, Germania) și un spectrofotometru Specord 200 Plus (Jena, Germania). Luminozitatea (L^*), componenta roșu/verde (a^*), componenta galben/albastru (b^*), cromaticitatea (C^*) și unghiul de nuanță (H^*) sunt prezentate ca rezultate. Acești parametri au fost mășurați conform metodei oficiale [23].

Fabricarea maselor de cofetărie. S-au realizat probe de mase de cofetărie folosind extract de aronia (MCEA) și combinația extract de aronia și pulbere (MCEPA) pentru a determina efectele acestora asupra indicatorilor organoleptici, fizico-chimici, parametrilor de culoare și a stabilității microbiologice a probelor de cofetărie. Proba de control a fost preparată fără adaos de extract sau pulbere de aronia. La prepararea maselor de cofetărie s-au utilizat zahăr, melasă, unt de cacao, lapte praf degresat și alcool etilic 60% (v/v). Tehnologia de fabricare prevede prepararea unui sirop de zahăr - melasă (apa consumată constituie o treime din cantitatea totală de zahăr), cu un conținut de substanță uscată de $78,0 \pm 0,1\%$. În siropul răcit până la temperatura de 64 ± 1 °C, s-au adăugat untul de cacao și laptele praf degresat, amestecate până la obținerea unei mase omogene. În timpul amestecării, temperatura masei a fost redusă până la 55 ± 1 °C și s-a adăugat extractul de aronia 60% (v/v), care a modificat culoarea și proprietățile reologice ale masei de cofetărie, astfel s-a obținut proba MCEA. Ulterior, adăugarea pulberii de aronia în cantitate de 5% în raport cu masa produsului a permis obținerea probei MCEPA. Masele de cofetărie au fost modelate sub formă de biluțe, răcite, uscate la temperatura mediului ambiant, ambalate în pungi și depozitate la temperatura camerei. Proba martor, PM, a fost preparată în mod similar cu utilizarea soluției etanolice de 60% (v/v), fără aditivi vegetali. Cantitățile specifice ale rețetei de fabricație au fost 664,0 g zahăr, 143,0 g melasă, 115,0 g unt de cacao, 63,0 g lapte praf degresat și 15,0 mL soluție etanolică 60% (v/v) (PM). În cazul probelor cu adaos vegetal, 15 mL de soluție etanolică au fost înlocuite cu aceeași cantitate de extract de aronia (MCEA) și s-au adăugat 5 g de pulbere de aronia (MCEPA).

Analiza maselor de cofetărie. Masele de cofetărie au fost analizate în prima zi și în cincizeca zi de la data producerii, pentru a studia evoluția parametrilor în timpul depozitării.

Analiza senzorială. La efectuarea analizei senzoriale a produselor s-a respectat standardul ISO 6658:2017 [24]. Aspectul, gustul, mirosul, culoarea și consistența au fost evaluate folosind sistemul de 5 puncte de către un grup de experți format din 11 specialiști instruiți. Sistemul de evaluare de 5 puncte a inclus următoarele punctaje: 5 - foarte bun; 4 - bun; 3 - satisfăcător; 2 - slab; 1 - rău și 0 - foarte rău.

Analiza fizico-chimică. Conținutul de umiditate a fost evaluat prin metoda arbitrară. Proba a fost încălzită la 105 °C până la o masă constantă [25]. pH-ul a fost determinat prin metoda expres cu ajutorul pH-metrului Testo 205 (Testo Ltd., Alton, Marea Britanie), utilizat pentru determinări în substanțe semisolide în producția alimentară. Determinarea activității apei (a_w) a fost realizată prin utilizarea dispozitivului LabSwift-aw (Novasina AG, Lachen, Elveția).

Conținutul de grăsimi. S-a utilizat metoda de determinare a conținutului de grăsime, care se bazează pe acțiunea acidului sulfuric concentrat și a alcoolului izoamilic asupra grăsimilor eliberate și pe măsurarea volumului acestora în partea gradată a butiometrului [26].

Conținutul de substanțe reducătoare. Metoda iodometrică a fost utilizată pentru determinarea substanțelor reducătoare conform metodei AOAC [25].

Analiza microbiologică. La efectuarea analizei microbiologice s-a respectat standardul ISO 4833-2:2013/COR 1:2014 [27]. Numărul total viabil (TVC) al bacteriilor organotrofe aerobe mezofile a fost determinat în urma incubării la temperatura de 30°C timp de 4-72 h, folosind agar nutritiv.

Activitatea antioxidantă in vitro a maselor de cofetărie. Activitatea antioxidantă *in vitro* (DPPH) a fost măsurată în condiții de digestie gastrică folosind metoda descrisă de Ghendov-Moșanu et al. [28]. Activitatea de captare a radicalilor liberi DPPH a fost măsurată la temperatura camerei conform metodei lui Brand-Williams et al. [22]. Rezultatele au fost exprimate ca $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$.

Parametrii de culoare ai maselor de cofetărie. Colorimetrul Konica Minolta CM-3600d și metoda descrisă de Șcibisz et al. [29] au fost utilizate pentru măsurarea parametrilor de culoare ai maselor de cofetărie.

Analiza statistică. Toate calculele au fost efectuate utilizând Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft, SUA) și programul Statgraphics Centurion XVI 16.1.17 (Statgraphics Technologies, Inc., The Plains, Virginia, SUA). Datele obținute în acest studiu sunt prezentate ca valori medii \pm eroarea standard a mediei calculate din trei experimente paralele.

Caracterizarea extractului de aronia. În această secțiune se prezintă caracteristica extractului de aronia, necesară pentru a înțelege fenomenele care apar atunci când acesta este adăugat la produsele de cofetărie. Profilul individual a polifenolilor, antocienilor și acizilor organici, activitatea antioxidantă și parametrii de culoare în extractul de aronia sunt prezentați în Tabelul 8.1.

Rezultatele din Tabelul 8.1 demonstrează că extractul de aronia a fost bogat în CBA. Astfel, conținutul total de polifenoli a fost de 5522 mg GAE/100 g s.u. extract, conținutul total de flavonoide și taninuri a fost de 5071 mg GAE/100 g s.u. și, respectiv, de 549.2 mg TAE/100 g s.u. Vinogradova et al. au studiat 4 specii de aronia și au arătat că specia și regiunile de cultivare a fructelor au influențat conținutul total de polifenoli și flavonoide. În cazul extractului de *A. melanocarpa*, acestea au fost de 40,06 mg GAE/g și, respectiv, 13,16 mg QE/g [30]. Lazarova et

al. au studiat influența temperaturii de extracție asupra conținutului total de polifenoli în extractele hidroalcoolice din deșeuri de aronia și au constatat că la temperatura de 73,3 °C rata de extracție a polifenolilor a crescut de 4,5 ori (7700 mg GAE/L) în comparație cu 40 °C (1711 mg GAE/L) [31].

Tabelul 8.1

Polifenoli, antocieni, activitatea antioxidantă și parametrii de culoare în extractul de aronia

Parametri	Cantitate
Conținut total de polifenoli, mg echivalenți de acid galic (GAE)/100 g s.u.	5522 ± 125
Conținut total de flavonoide, mg GAE/100g s.u.	5071 ± 68
Conținut de taninuri, mg echivalenți de acid tanic (TAE)/100g s.u.	549,2 ± 15,6
Conținut total de antocieni, mg echivalenți de cianidin-3-glucozid (CGE)/100 g s.u.	412,0 ± 1,1
Activitate antioxidantă (DPPH), mmol echivalenți de trolox (TE)/100 g s.u.	191,66 ± 5,32
Luminozitate L*	30,21 ± 0,17
Componenta roșu/verde a*	34,72 ± 0,05
Componenta galben/albastru b*	9,46 ± 0,08
Cromaticitate C*	36,00 ± 0,06
Unghiul de nuanță H*, °	15,2 ± 0,3

Denev et al. au studiat 23 de probe de fructe de aronia (soiul Nero) în care conținutul total de polifenoli a variat între 1022,4 și 1795,5 mg GAE/100g fructe proaspete [32]. Sursele bibliografice atestă că soiul, condițiile de cultivare și recoltare pot influența semnificativ conținutul total de polifenoli, ale căror valori pot ajunge până la 8000 mg/100 g SU [33]. Gralec et al. au demonstrat că starea de maturare a fructelor de aronia a influențat conținutul de flavonoide, arătând că în perioada de maturare acesta a scăzut de la 7-11 g/100 g SU la 4 g/100 g SU [34]. Conform studiului realizat de Tolic et al., în fructele și pulberile uscate de aronia, conținutul de flavonoide a variat între 867 mg GAE/100 g SU și 3317 mg GAE/100 g SU. [35]. În studiul realizat de Mladin et al. s-a arătat că în fructele de aronia recoltate în 2006-2007, conținutul de taninuri a variat între 1,17 g/100 g și 1,07 g/100 g fructe [36]. Fructele de aronia se caracterizează printr-un conținut ridicat de pigmenți coloranți care pot fi utilizați pentru a înlocui coloranții sintetici în produsele de cofetărie. Datele din Tabelul 1 arată că în extractul de aronia, conținutul total de antocieni a fost de 412 mg CGE/100 g SU extract. Tolić et al. au investigat conținutul total de antocieni în diferite produse obținute din aronia și au raportat că în fructele uscate și în ceai acest parametru a variat în intervalul 141 mg CGE/100 g SU - 675 mg CGE/100 g SU [35]. Wathon et al. au investigat condițiile de extracție a antocienilor din pielea de aronia și au arătat că conținutul de antocieni a variat între 3,4 și 10,0 mg/g SU [2]. Park și Hong au investigat influența tipului de solvent asupra extracției antocienilor din fructele de aronia și au demonstrat că soluția hidroetanolică de 50 % (v/v) a extras o cantitate mai mare de antocieni (318,61 mg/100 g) decât apa caldă (252,82 mg/100 g) [37]. Sursele bibliografice atestă faptul că compușii polifenolici sunt responsabili de activitatea antioxidantă în materialele vegetale [38, 39]. Acești compuși, datorită proprietăților lor antioxidante, facilitează eliminarea radicalilor liberi și împiedică transformarea hidroperoxizilor în radicali liberi [40]. Activitatea antioxidantă în extractul de aronia a fost măsurată prin DPPH, valoarea fiind de 191,66 mmol TE/100g SU, Tabelul 8.1. Pentru măsurarea activității antioxidante în diverse probe de aronia, cercetătorii folosesc metode analitice și standarde de referință diferite, ceea ce duce la dificultăți în compararea rezultatelor obținute de alți autori [10,32,35]. Culoarea extractului de aronia, care se datorează prezenței antocienilor, este o caracteristică foarte importantă atunci când este utilizată ca colorant natural în fabricarea produselor de cofetărie [15,16]. Parametrii cromatici CIELab ai extractului sunt prezentați în Tabelul 8.1. Prevalența pigmentilor roșii (a* = 34,72) și reducerea pigmentilor galbeni (b* = 9,46) au fost demonstrate în extractul de aronia. Valoarea

cromaticității a demonstrat intensitatea culorii extractului, valoarea fiind ($C^* = 36,00$). Datorită predominanței tonului roșu, unghiul de nuanță ($H^* = 15,2^\circ$) s-a situat în primul cadran trigonometric. Sursele bibliografice atestă faptul că stabilitatea antocienilor din extracte depinde de structura chimică a acestora și de interacțiunea lor cu alte componente alimentare și poate fi influențată de pH, temperatura de păstrare, prezența ionilor metalici etc. [5, 15].

Caracterizarea maselor de cofetărie. În Tabelul 8.2 sunt prezentate profilul senzorial, parametrii fizico-chimici și microbiologici de calitate, activitatea antioxidantă și caracteristicile de culoare ale maselor de cofetărie.

Tabelul 8.2

Profilul senzorial, indicatorii de calitate fizico-chimici și microbiologici, activitatea antioxidantă și caracteristicile de culoare ale maselor de cofetărie

Indicatori	Masele de cofetărie					
	PM		MCEA		MCEPA	
	în 1-a zi	în a 50-a zi	în 1-a zi	în a 50-a zi	în 1-a zi	în a 50-a zi
Punctaj totalizat	17,31± 0,15 ^{a,b}	16,90± 0,12 ^a	19,71± 0,04 ^c	18,59± 0,08 ^c	24,85± 0,05 ^e	23,76± 0,07 ^{d,e}
organoleptic						
Aspect	3,51±0,03 ^a	3,49±0,05 ^a	4,22±0,02 ^b	4,14±0,04 ^b	5,00±0,0 ^c	5,00±0,0 ^c
Gust	3,05±0,04 ^a	3,00±0,01 ^a	3,91±0,02 ^b	3,83±0,03 ^b	5,00±0,0 ^c	4,80±0,05 ^c
Miros	3,08±0,03 ^a	3,02±0,02 ^a	3,52±0,01 ^c	3,31±0,03 ^b	4,85±0,01 ^e	4,40±0,0 ^d
Culoare	3,61±0,04 ^b	3,58±0,03 ^b	3,91±0,03 ^c	3,45±0,02 ^a	5,00±0,0 ^e	4,78±0,05 ^d
Consistență	4,06± 0,06 ^{b,c}	3,81± 0,05 ^a	4,15± 0,06 ^c	3,86± 0,04 ^{a,b}	5,00± 0,0 ^e	4,78± 0,03 ^d
Conținut de umiditate, %	6,23±0,14 ^b	6,20±0,10 ^b	6,21±0,12 ^b	6,19±0,10 ^b	4,12±0,07 ^a	4,10±0,09 ^a
Aciditate activă pH	6,12± 0,07 ^e	5,86± 0,08 ^{c,d}	6,02± 0,06 ^{d,e}	5,75± 0,07 ^c	5,30± 0,03 ^b	4,78± 0,05 ^a
Activitatea apei (aw), u.c.	0,697± 0,003 ^{c,d}	0,695± 0,002 ^{c,d}	0,695± 0,002 ^{c,d}	0,691± 0,001 ^c	0,672± 0,003 ^{a,b}	0,667± 0,002 ^a
Conținut de grăsime, g/100 g	53,2±0,8 ^c	nd	50,6±1,1 ^{b,c}	nd	43,2±1,2 ^a	nd
Fracția masică a substanțelor reducătoare, %	11,99± 0,06 ^a	nd	12,79± 0,01 ^b	nd	13,59± 0,05 ^c	nd
Număr total de germeni, UFC/g	8±2 ^a	60±0 ^c	8±1 ^a	57±3 ^c	5±1 ^a	41±1 ^b
Activitate antioxidantă DPPH, μm TE/100 g	3,96±0,21 ^b	1,61±0,35 ^a	4,57±0,39 ^b	1,78±0,42 ^a	8,15±0,53 ^c	4,66±0,31 ^b
Luminozitate L*	92,05± 1,42 ^c	94,11± 1,86 ^c	76,45± 1,21 ^b	81,45± 1,34 ^b	19,74± 1,15 ^a	23,17± 0,90 ^a
Componenta roșu/verde a*	-0,20± 0,15 ^a	-1,08± 0,43 ^a	32,47± 1,15 ^c	25,00± 1,12 ^b	36,17± 1,09 ^d	28,14± 1,08 ^{b,c}
Componenta galben/albastru b*	10,18± 0,96 ^b	5,01± 0,53 ^a	42,36± 0,78 ^d	36,41± 0,59 ^c	5,98±0,24 ^a	9,00± 0,71 ^b
Cromaticitate C*	10,18± 1,04 ^b	5,12± 0,67 ^a	53,37± 0,85 ^f	44,17± 0,64 ^e	36,66± 0,74 ^d	29,54± 0,45 ^c
Unghiul de nuanță H*, °	91,1± 0,97 ^d	102,2± 1,45 ^d	52,5± 0,86 ^c	55,5± 1,54 ^c	9,40± 0,8 ^a	17,74± 1,78 ^b

Notă. Rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; nd – nu s-a determinat. Litere (^{a-f}) desemnează rezultate diferite din punct de vedere statistic ($p \leq 0,05$).

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Evoluția indicatorilor de calitate, respectiv caracteristica senzorială, conținutul de umiditate, pH-ul, activitatea apei (a_w) și numărul total de germeni (NTG) în timpul depozitării, a fost determinată în prima și a 50-a zi de la data producerii. Conținutul de grăsime și fracția masică a substanțelor reducătoare au fost determinate numai în prima zi.

Pentru a prezice nivelul de acceptare a produsului de către consumatori, a fost efectuată analiza senzorială a maselor de cofetărie de către specialiști din domeniu. Compararea probelor de MCEPA și MCEA cu PM s-a demonstrat că extractul și pulberea de aronia au avut o influență pozitivă asupra tuturor caracteristicilor senzoriale, în special asupra aspectului, gustului, culorii și consistenței, care au fost îmbunătățite pentru ambele probe (MCEPA și MCEA) la fiecare moment testat. S-a demonstrat că cel mai mare scor senzorial total a fost acumulat de MCEPA (24,85), urmat de MCEA (19,71), în comparație cu PM (17,31). Prin urmare, combinația de extract și pulbere de aronia a avut o influență pozitivă asupra proprietăților senzoriale ale maselor de cofetărie. Masele de cofetărie doar cu extract de aronia au prezentat o culoare, un miros și un gust mai puțin specifice aroniei, ceea ce a făcut ca scorul senzorial total al MCEA a fost mai mic decât în cazul MCEPA. În timpul depozitării de 50 de zile, modificarea caracteristicilor senzoriale a fost nesemnificativă, iar punctajul totalizat organoleptic a fost, după cum urmează: 16,90 (PM), 18,59 (MCEA) și 23,76 (MCEPA). Astfel, pentru masele de cofetărie, combinația de extract și pulbere de aronia este optimă, în timp ce durata optimă de păstrare pentru punctajul totalizat organoleptic ridicat este de 50 de zile.

Rezultatele din Tabelul 8.2 demonstrează că, în prima zi, conținutul de umiditate în PM și MCEA a fost de 6,23 % și, respectiv, 6,21 %, dar în MCEPA valoarea acestui indicator de calitate a scăzut de 1,5 ori și a fost de 4,12%. Acest lucru se explică prin faptul că pulberea de aronia a avut un conținut scăzut de umiditate ($8,3 \pm 0,2$ %), iar adăugarea acesteia a contribuit la stabilitatea maselor de cofetărie în timpul depozitării. În a 50-a zi de depozitare, umiditatea probelor a scăzut în comparație cu valorile obținute în prima zi. Astfel, pentru PM a constituit 6,20 %, pentru MCEA și MCEPA – 6,19 % și 4,10%, respectiv.

Valorile pH-ului în masele de cofetărie sunt influențate de compoziția chimică a fructelor de aronia, în special de prezența acizilor organici (malic, citric, acetic etc.). Astfel, valorile pH-ului în masele de cofetărie au fost următoarele: 6,12 (PM), 6,02 (MCEA) și 5,30 (MCEPA). În timpul depozitării timp de 50 de zile, valorile pH-ului au scăzut în toate probele: cu 4,2 % (martor), cu 4,5 % (MCEA) și cu 9,8 % (MCEPA), Tabelul 8.2. Probabil, această scădere poate fi influențată nu numai de compoziția chimică a fructelor de aronia, ci și datorită oxidării lipidelor prezente în untul de cacao, utilizat la fabricarea maselor de cofetărie [41, 42].

Activitatea apei (a_w) indică stabilitatea alimentelor în timpul depozitării, tabelul 9.2. Rezultatele obținute în prima zi prezintă că valoarea a_w variază între 0,672 și 0,697 u.c., ceea ce corespunde datelor din surse bibliografice pentru dulciuri [43]. Rezultatele obținute în a 50-a zi de păstrare arată că valorile acestui indice au scăzut, situându-se în intervalul 0,667 – 0,695 u.c., ceea ce demonstrează că înmulțirea și supraviețuirea celulelor vegetative de bacterii a fost stopată, iar probele sunt stabile în timpul păstrării.

Conținutul de grăsime din masele de cofetărie a fost determinat numai în prima zi, valorile fiind 53,2 g/100 g (PM), 50,6 g/100 g (MCEA) și 43,2 g/100 g (MCEPA), Tabelul 8.2. Tanaka T. și Tanaka A. au raportat că conținutul de grăsime al fructelor de aronia datorită semințelor a fost de 0,14 g/100 g de fructe proaspete [44]. În opinia noastră, acest conținut de grăsime nu poate influența semnificativ acest indicator în masele de cofetărie. Probabil, scăderea valorii acestui indicator în MCEPA se explică prin faptul că adăugarea a 5 % de pulbere de aronia în masa produsului a contribuit la creșterea masei totale a produsului finit.

Fracția masică a substanțelor reducătoare a fost determinată în masele de cofetărie. Datorită zaharurilor reducătoare (glucoză și fructoză) din fructele de aronia [45], valorile acestui indicator de calitate au fost modificate după cum urmează: 11,99 % (PM), 12,79 % (MCEA) și 13,59 (MCEPA), care corespund cu valorile admise reglementate până la max. 14,0 % [46].

Rezultatele din Tabelul 8.2 demonstrează că, în timpul depozitării probelor fortificate, numărul total de germeni (NTG) a fost redus în comparație cu PM. În a 50-a zi de păstrare, NTG a

scăzut de 1,46 ori în MCEPA în comparație cu PM. Cisowska et al. au raportat despre activitatea antimicrobiană a extractelor de aronia asupra bacteriilor patogene: *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* și *Staphylococcus aureus*. S-a demonstrat că bacteriile Gram- pozitive au fost mai sensibile la extractele de aronia în comparație cu bacteriile Gram-negative. Potrivit autorilor, un astfel de efect a fost cauzat de antocienilor din fructele de aronia [47]. Alte surse indică faptul că substanțele fenolice, în special taninurile și flavonoidele, au fost responsabile de activitatea antimicrobiană [48, 49]. Activitatea antimicrobiană a taninurilor este legată de capacitatea lor de a inactiva aderența microbiană, enzimele și proteinele din interiorul celulelor microorganismelor. În cazul flavonoidelor, acest lucru se datorează capacității lor de a forma complexe cu proteinele solubile din pereții celulari ai microorganismelor [50]. De asemenea, aplicarea soluției hidroalcoolice și indicatorii fizico-chimici ai calității maselor de cofetărie, în special conținutul de umiditate, a_w și pH-ul au influențat stabilitatea microbiologică a probelor. În toate probele analizate atât în prima zi, cât și în a 50-a zi de depozitare, NTG a fost în conformitate cu valorile admise de reglementări [51]. Astfel, indicatorii fizico-chimici ai calității maselor de cofetărie au fost în concordanță cu valorile reglementate [46].

Un rol important îl joacă caracterul antioxidant al pulberilor de aronia, care este legat de faptul că în compoziția lor chimică intră o serie de compuși biologic activi și antioxidanți naturali, care influențează în mod esențial stabilitatea și activitatea antioxidantă a maselor de cofetărie. Antioxidanții naturali au capacitatea de a reduce oxidarea grăsimilor din alimente [52]. Evoluția activității antioxidante DPPH a maselor de cofetărie în timpul depozitării, a fost măsurată *in vitro*, în condiții de digestie gastrică. S-a constatat că toate probele au prezentat activitate antioxidantă, după cum urmează: 3,96 $\mu\text{m TE}/100\text{ g}$ (PM) și 4,57 $\mu\text{m TE}/100\text{ g}$ (MCEA), iar pentru MCEPA, valoarea activității antioxidante a fost considerabil mai mare – 8,15 $\mu\text{m TE}/100\text{ g}$. În timpul celor 50 de zile de păstrare, valorile activității antioxidante s-au redus la toate probele investigate. S-a demonstrat că activitatea antioxidantă a fost mai mare în masele de cofetărie care conțin aronia în comparație cu PM și a fost mai semnificativă în cazul MCEPA decât în cazul MCEA, Tabelul 8.2.

Au fost evaluați parametrii cromatici CIELab ai maselor de cofetărie în timpul depozitării. Rezultatele atestă, că în prima zi, PM a fost caracterizată de valoarea ridicată a luminozității L^* (92,05). Valoarea negativă a componentei a^* (-0,20) a arătat prezența nuanței verzi, iar valoarea pozitivă a componentei b^* (10,18) – nuanța galbenă, datorată culorii untului de cacao și a laptelui praf degresat. Cromaticitatea C^* (10,18) a demonstrat intensitatea scăzută a culorii și prezența nuanței gri. În plus, unghiul de nuanță H° (91,1) se află în al doilea cadran trigonometric, în care predomină tonul galben. În cazul probelor fortificate, utilizarea extractului de aronia a condus la o scădere a L^* 76,45 (MCEA), iar adăugarea pulberii de aronia a contribuit la o reducere bruscă a acestei valori – 19,74 (MCEPA). Datorită antocienilor din fructele de aronia, culoarea MCEPA s-a întunecat. În cazul valorilor a^* , în probele cu aronia, aceasta a variat între 32,47 și 36,17, demonstrând prezența antocienilor. Valorile b^* au fost pozitive în probele cu aronia și variază într-un interval destul de mare. În MCEA, valoarea b^* a crescut până la 36,41 datorită prezenței nuanței galbene, dar odată cu adăugarea pulberii de aronia, această valoare s-a redus drastic până la 9,00 (MCEPA). Cromaticitatea C^* a demonstrat intensitatea culorii în probele MCEA și MCEPA, fiind de 53,37 și, respectiv, 36,66. Unghiul de nuanță H° se află în primul cadran trigonometric, 52,5 $^\circ$ (MCEA) demonstrând prezența nuanței portocalii și 9,4 $^\circ$ (MCEPA), prezența tonului roșu.

Durata de păstrare a influențat parametrii cromatici ai maselor de cofetărie. În cea de-a 50-a zi de păstrare, valoarea L^* a crescut la toate probele studiate: cu 2, 2 % (PM); cu 6,5 % (MCEA) și cu 17,4 % (MCEPA). Valorile componentei a^* s-au redus la toate probele studiate. Pentru PM, componenta a^* a fost negativă (-1,08) datorită prezenței tonului verde, iar pentru celelalte probe valorile au fost de 25,00 (MCEA) și 28,14 (MCEPA), demonstrând reducerea tonului roșu față de valorile inițiale. Valorile b^* au fost pozitive pentru toate probele analizate, dar au scăzut, demonstrând o scădere a pigmentilor galbeni. De asemenea, valorile C^* au scăzut din cauza reducerii intensității culorii probelor testate. Valorile H° atestă că la toate probele cercetate, nuanța de culoare a fost mai deschisă, dar au rămas în aceleași cadrane trigonometrice descrise mai sus (Tabelul 2). Mai mulți autori au observat că intensitatea culorii maselor de cofetărie cu aronia,

determinată de conținutul de antocieni monomerici, a scăzut sub influența temperaturii și a timpului de păstrare [53].

Extractul în combinație cu pulberea de aronia poate fi utilizat cu succes în tehnologia de fabricare a maselor de cofetărie în calitate de coloranți naturali, contribuind la creșterea valorii biologice a produselor zaharoase. De asemenea, acest fapt permite extinderea sortimentului de dulciuri și umpluturi [54].

8.2. Utilizarea fructelor de *Rosa canina* L. în producerea bomboanelor de tip marshmallow

Marshmallow este un produs zaharos asemănător cu zefirul de dimensiuni mici cu consistența masticabilă și structura spumoasă cu porozitatea fină. La început la fabricarea marshmallow-ului a fost utilizată rădăcina de nalbă mare (*Althaeae radix*), la fierberea căreia se obține o masă cleioasă și gelatinoasă care apoi a fost utilizată la obținerea produselor spumoase. În timp, rădăcina de nalbă mare a fost înlocuită cu gelatină și amidon [55]. În prezent, acest produs zaharos este popular, mai ales la copii, din cauza diversității formelor, aspectului și aromei acestuia. Pentru fabricația acestor bomboane sunt adăugați coloranți artificiali pentru a le oferi un aspect atrăgător. Studiile arată că ingestia de coloranți artificiali, cum ar fi tartrazină, asociate cu o dietă bogată în grăsimi trans, nitriți, nitrați și aport redus de fibre sunt legate de tumori maligne în special în esofag, sân, rect, stomac și de ovar [56]. Alte efecte nocive observate sunt reacții alergice, care pot genera alergii simple, până la astm sever și bronșită [57]. Mai mult decât atât, literatura de specialitate atestă faptul că de la 13 % până la 22 % dintre persoanele cu alergii la aspirină prezintă, de asemenea, aceleași reacții după ce mănâncă alimente cu tartrazina [58].

În prezent, o atenție deosebită se acordă tehnologiilor bazate pe surse naturale de compuși biologic activi, bogate în antioxidanți - substanțe cu efecte benefice asupra sănătății [59-62]. Fructe de măceș (*Rosa canina* L.) fac parte din fructele de pădure care reprezintă o sursă importantă de componente bioactive (vitamina C, compuși polifenolici, proantocianidine, flavonoide, caratenoide etc) [63-66]. Măceșele sunt cunoscute pentru eficacitatea în consolidarea apărării organismului, în special împotriva răcelilor și pentru scăderea modestă a colesterolului total la oameni [67-69]. Extractul de măceș reduce în mod semnificativ nivelul de glucoză din sânge, inhibând în mod substanțial creșterea în masa corporală și / sau acumularea de grăsime viscerală, fără a afecta aportul alimentar la șoareci [70]. Astfel, substituirea colorantului sintetic tartrazina cu colorant natural din fructe de măceș la fabricarea bomboanelor de tip marshmallow, special pentru copii, este oportun [13].

Obiectivul prezentei cercetări a constat în elaborarea tehnologiei de fabricare a bomboanelor de tip marshmallow cu utilizarea extractului hidroalcoolic și pulberii din fructe de măceș în scop de diversificare a sortimentului de produse funcționale. Cercetările efectuate au fost axate pe următoarele direcții: analiza compoziției chimice a fructelor de măceș; determinarea indicatorilor de calitate, a stabilității microbiologice și activității antioxidante *in vitro* a bomboanelor.

Pregătirea extractului și caracterizarea lui. Pentru cercetare au fost utilizate fructe de măceș (*Rosa canina* L.) de soiul "Visocovitaminii", care au fost spălate, uscate la temperatura 65 ± 1 °C până la umiditatea $8,0 \pm 0,2$ %, mărunțite până la starea de pulbere și cernute. Pentru a determina conținutul total de compuși biologic activi au fost obținute extracte hidroalcoolice cu concentrația 50 % (v/v), raport solid-lichid 1:15, la baia de apă la temperatura de 65 ± 1 °C, agitate la 300 rpm, filtrate și păstrate la temperatura $4,0 \pm 1,0$ °C [28]. Determinarea conținutului total de polifenoli și de taninuri s-a realizat prin metoda Folin-Ciocalteu [20] și activității antioxidante DPPH în conformitate cu [22].

Fabricarea bomboanelor de tip marshmallow și analiza calității. Bomboanele de tip marshmallow s-au pregătit pe bază de gelatină, zahăr, melasă și apă, cu adaos de fructe de măceș. S-a utilizat extract hidroalcoolic de 50 % (v/v) cu conținut de substanță uscată $73,0 \pm 0,1$ %, în proporție de 1,0 și 2,0 % față de masa produsului și pulbere de măceș în proporție de 1,0, 2,0 și

2,5 % față de masa produsului în calitate de colorant natural, dar și ca sursă de compuși biologic activi (CBA). Amestecul din amidonul de porumb și zahăr pudră a fost utilizat pentru presărarea bomboanelor. PM s-a pregătit similar, înlocuind adaos vegetal cu colorant sintetic tartrazină de 0,02 %. Mostrele ambalate sub vid au fost păstrate în frigider la temperatura de 5 ± 1 °C. Au fost analizate caracteristicile senzoriale: aspectul, gust, miros, culoare și consistența în conformitate cu [24]. Au fost determinate indicatorii fizico-chimice ale produselor: fracția masică a substanței uscate prin metoda refractometrică; aciditatea; fracția masică a substanțelor reducătoare [25]. Analiza microbiologică a fost efectuată în conformitate cu Regulile privind criteriile microbiologice pentru produse alimentare [51]. A fost estimat numărul total de microorganisme. S-a determinat activitatea antioxidantă DPPH• (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) *in vitro* a bomboanelor în condițiile digestiei gastrice în prezența pepsinei (150 mg / 100 g produs), la pH=2,0±0,1 (1,5 M HCl), temperatură ($37,0 \pm 0,1$) °C, cu agitare de 60 rpm, durata de 2 ore [71]. Apoi probele au fost centrifugate la 6000 rpm timp de 10 min, filtrate și testate conform [22].

Analiza statistică. Analiza rezultatelor a fost efectuată prin metoda celor mai mici pătrate cu aplicarea coeficientului Student și programului Microsoft Office Excel versiunea 2016. Diferențele au fost considerate semnificative statistic dacă probabilitatea a fost mai mare de 95 % (valoarea $p < 0,05$). Toate testele au fost efectuate în triplicat la temperatura camerei 20 ± 1 °C. Rezultatele experimentale sunt exprimate ca medie \pm SD (abatere standard).

Caracterizarea *Rosa canina* L. În Tabelul 8.3 se prezintă conținutul total de polifenoli, flavonoide, carotenoizi, activitatea antioxidantă și parametrii cromatici a fructelor de măceșe utilizați în fabricația bomboanelor. Rezultatele demonstrează că materialul vegetal a avut un conținut ridicat de polifenoli, 26,98 mg GAE/g SU și de flavonoide - 10,41 mg GAE/ g SU

Tabelul 8.3

Conținut total de polifenoli, flavonoide, carotenoizi, activitatea antioxidantă și parametrii cromatici a fructelor de măceșe

Caracteristici	Valoarea
Conținutul total de polifenoli (Folin-Ciocalteu), mg GAE/g SU	26,98±2,36
Conținut de total de flavonoide, mg GAE/g SU	10,41±1,34
Activitate antioxidantă DPPH, %	85,11±1,02
Conținutul total de carotenoide, mg/100 g	64,03 ±1,45
Luminozitate L*	68,01±0,18
Componenta roșu/verde a*	12,5±0,05
Componenta galben/albastru b*	36,02±0,11
Cromaticitate C*	38,13±0,05
Unghiul de nuanță H*, °	70,9±0,5

Demir et al. [72] au analizat cinci specii diferite de măceș (*Rosa* L.) din Turcia, și anume *Rosa canina* L., *Rosa dumalis*, *Rosa gallica*, *Rosa dumalis* subsp. *Boisieri* și *Rosa hirtissima*. Autorii au stabilit că conținutul de compuși fenolici în fructele de măceș a fost influențat de specie. Cel mai ridicat nivel de polifenoli s-a găsit la *Rosa brossieri* (52,94 mg/g) și cel mai scăzut la *Rosa canina* L. (31,08 mg/g), în timp ce nivelurile de conținut total de flavonoide au fost aproape aceleași în toate probele. Activitățile antioxidante și antiradicale au fost la niveluri ridicate la toate speciile, cu cea mai mică valoare a puterii antioxidante reducătoare ferice (FRAP) la *Rosa canina* L. Concentrația de polifenoli în musturile din fructele *Rosa canina* L. măsurată de Czyzowska et al. a fost de 9007 ± 345 mg GAE/L [73]. Erclisi a raportat că specia influențează semnificativ conținutul de compuși bioactivi specifici [74]. Autorii au menționat, de asemenea, variațiile stadiului de maturitate, condițiile climatice și utilizarea diferitelor metode analitice atunci când au explicat aceste diferențe [72,74], care au fost raportate pentru alte materiale vegetale [13,15,16,54].

S-a determinat conținutul total de carotenoizi - 64,03 mg/100 g SU. Skrypnik et al. au raportat că în fructele de măceș ale soiurilor *Rosa canina* L. și *Rosa rugosa* s-au determinat aproape același cantități de carotenoizi, adică 0,61 și, respectiv, 0,64 mg/g [75]. Andersson et al. au raportat conținutul total de carotenoizi în patru soiuri de fructe de măceș, precum *Rosa rubiginosa*, *Rosa dumalis*, *Rosa dumalis* hibrid și *Rosa spinosissima*, cu valori cuprinse între 1020,81 și 297,11 $\mu\text{g/g}$ SU [76].

Culoarea extractului de măceș este o caracteristică foarte importantă pentru industria alimentară. În coordonate carteziene (X,Y,Z), L^* este luminozitatea, a^* - componenta roșu/verde, b^* - componenta galben/albastru, iar C^* este cromaticitatea și H° - unghiul de nuanță [35]. Datele din Tabelul 8.3 demonstrează că în extractele de măceș valoarea luminozității L^* este 68,01. Componenta a^* este determinată de prezența pigmentilor roșii - 12,5, iar componenta b^* demonstrează prezența pigmentilor de culoare galbenă - 36,02. În cazul cromaticității extractele de măceș au culoarea intensă, valoarea fiind 38,13. Analizând valoarea unghiului de nuanță H° ($70,9^\circ$), extractul de măceș se află în cadranul I trigonometric, deoarece predomină tonalitatea culorii portocalii. Analizând rezultatele obținute, s-a constatat că *Rosa canina* L. este bogată în componente biologice active cu activitatea antioxidantă ridicată.

Caracterizarea bomboanelor de tip marshmallow. Pentru plasarea pe piața a bomboanelor de tip marshmallow s-a efectuat analiza senzorială a acestora, figura 8.1. Aprecierea bomboanelor a fost efectuată după sistemul de 5 puncte. Evident, că mirosul și gustul bomboanelor fortificate cu extractul și pulbere din fructe de măceș se deosebesc de cel al bomboanelor cu colorant sintetic. Aspectul bomboanelor cu pulbere se deosebește de PM prin prezența în structura acestor particulele de fructe de măceș, care nu au influențat esențial această caracteristică. În același timp, pulbere din fructe de măceș conține fibre solubile și insolubile care au influențat structura și consistența a bomboanelor de tip marshmallow. Bomboanele fortificate cu adaos de pulbere de 2 % au o consistență mai elastică decât PM, dar mărirea concentrației de adaos vegetal, a condus la înrăutățirea altor caracteristici senzoriale cum sunt aspectul și gustul. Cele mai bune rezultate au fost acumulate pentru bomboanele de tip marshmallow fortificate cu extract și pulbere din fructe de măceș cu concentrația de 2 % raportată la masa produsului.

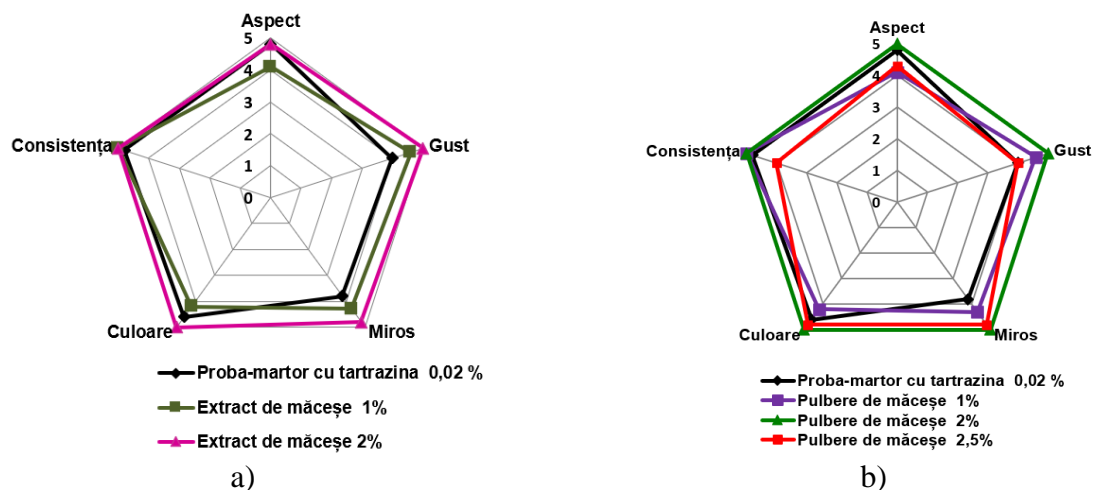


Figura 8.1. Profilurile ai bomboanelor de tip marshmallow cu extract (a) și pulbere (b) din fructe de măceș, în comparație cu proba-martor cu colorant sintetic tartrazina.

În Tabelul 8.4 sunt prezentate indicatorii fizico-chimici de calitate ai bomboanelor de tip marshmallow cu adaos de extract de măceș cu concentrația de 1 %, 2 % și cu adaos de pulbere cu concentrația 1,0 %, 2,0 % și 2,5 % raportată la masa produsului în raport cu PM, cu tartrazina cu concentrația 0,02 %, pe parcursul păstrării de 12 zile, Tabelul 8.4.

Tabelul 8.4

Evoluția indicatorilor fizico-chimici de calitate a bomboanelor de tip marshmallow în timpul păstrării

Bomboane de tip marshmallow	Indicatorii de calitate					
	Conținut de substanță uscată, %		Aciditate, grad		Frația masică de substanțe reducătoare, %	
	În a 6-a zi	În a 12-a zi	În a 6-a zi	În a 12-a zi	În a 6-a zi	În a 12-a zi
Proba-martor cu tartrazina 0,02 %	70,25± 0,35	71,25± 0,25	0,70± 0,20	0,80± 0,05	8,01± 0,23	n. d.
Cu extract de măceșe 1 %	70,66± 0,29	71,83± 0,15	1,30± 0,10	1,40± 0,10	8,51± 0,22	n. d.
Cu extract de măceșe 2 %	71,33± 0,44	72,60± 0,24	1,6± 0,20	1,7± 0,20	8,68± 0,18	n. d.
Cu pulbere de măceșe 1 %	70,95± 0,12	71,75± 0,15	1,1± 0,10	1,2± 0,05	8,21± 0,26	n. d.
Cu pulbere de măceșe 2 %	71,05± 0,30	72,50± 0,10	2,10± 0,10	2,20± 0,10	8,36± 0,32	n. d.
Cu pulbere de măceșe 2,5 %	72,35± 0,15	73,80± 0,16	2,50± 0,05	2,60± 0,10	8,53± 0,31	n. d.

Notă: n. d. – nu s-a determinat.

Rezultatele obținute în Tabelul 8.4, au demonstrat că în a 6-a zi de la producere, fracția masică de substanțe uscate crește odată cu mărirea concentrației de extract și de pulbere de măceșe în raport cu PM cu colorant sintetic. Astfel, adaosul de 1 % de extract de măceșe a mărit fracția masică de substanțe uscate cu 0,41 % și adaosul de 2 % - cu 1,08 %. În cazul pulberii de măceșe la concentrația de 1 % fracția masică de substanțe uscate a crescut cu 0,7 %, la adaos de 2 % - cu 0,8 % și la concentrația de 2,5 % cu 2,1 %. În timpul de 12 zile de păstrare fracția masică de substanțe uscate în bomboane obținute a crescut nesemnificativ în medie cu 1,2 %. În același timp, s-a observat, că în perioada inițială de păstrare, probele de marshmallow au absorbit umezeala și pe suprafața acestor s-a format un strat cu soluție saturată de zahăr. Din cauza difuziei umezelii din straturile superioare spre straturile interioare ale probelor s-a petrecut cristalizarea parțială a zahărului și probele s-au transformat în starea cristalină. Această stare s-a format la atingerea umidității de echilibru a probelor. Astfel, reducerea umidității probelor la păstrare a condus la creșterea conținutului de substanțe uscate, fapt ce demonstrează că bomboanele au fost stabili în timpul de păstrare [55].

S-a demonstrat că aciditatea crește o dată cu mărirea concentrației de extract și de pulbere de măceșe și variază în a șasea zi în limitele 1,3...2,5 grade și în a 12 zi în limitele 1,4...2,6 grade. Creșterea acidității poate fi explicată prin compoziția chimică a fructelor de măceșe (acidul L-ascorbic, acizilor organici și aminoacizilor) [63]. Concomitent se atestă că fracția masică a substanțelor reducătoare se mărește nesemnificativ o dată cu mărirea concentrației de materie vegetală. În cazul extractului acest indicator variază în limitele 8,51...8,68 % și pulberii de măceșe - între 8,21...8,36 %, dar nu depășește valoarea max. 10 % [46].

Analizând rezultatele obținute, se poate afirma că atât în a 6-a zi, cât și în a 12-a zi din data producerii, indicatorii fizico-chimici a sortimentului de bomboane obținut corespund cu valorile admise reglementate, conform Hotărârii Guvernului nr. 204 [46].

S-a studiat influența extractului și pulberii de măceșe asupra stabilității microbiologice a bomboanelor în raport cu colorantul sintetic. În Tabelul 8.5 este prezentată evoluția NTG la păstrarea bomboanelor obținute cu adaos vegetal și colorant sintetic tartrazina. Cercetările efectuate au demonstrat, că NTG scade o dată cu mărirea concentrației de materie vegetală, fapt care confirmă

activitatea antimicrobiană a acestora [77]. Toate produsele atât în a 6-a zi, cât și în a 12-a zi, au NTG care corespunde cu valoare admisă [51].

Tabelul 8.5

Bomboane de tip marshmallow	Evoluția numărului total de germeni la păstrarea bomboanelor de tip marshmallow*	
	Numărului total de germeni, % din maximum admisibil	
	În a 6-a zi	În a 12-a zi
Proba-martor cu tartrazina 0,02 %	6,81±0,23	21,32±1,39
Cu extract de măceșe 1 %	5,27±0,18	16,81±1,16
Cu extract de măceșe 2 %	4,65±0,17	16,32±3,30
Cu pulbere de măceșe 1 %	2,27±0,12	15,45±2,50
Cu pulbere de măceșe 2 %	2,29±0,16	13,74±3,10
Cu pulbere de măceșe 2,5 %	1,81±0,60	13,07±4,80

Notă: * nutrient agar.

Prezența compușilor biologic activi influențează esențial stabilitatea și capacitatea antioxidantă a produselor alimentare [78]. În acest studiu a fost cercetată activitatea antioxidantă (% de radicali liberi DPPH inhibați) a bomboanelor cu extract și pulbere de măceșe cu concentrația optimă de 2 % în condițiile digestiei gastrice *in vitro*. S-a constatat că proba-martor cu colorant sintetic tartrazina nu a demonstrat activitate antioxidantă DPPH, manifestând o acțiune oxidantă. În probele cu concentrația optimă de extract și de pulbere de măceșe valorile activității antioxidante sunt pozitive ($12,35 \pm 0,56$ % și $21,29 \pm 1,11$ % respectiv), ceea ce prezintă un argument important în favoarea acestor produse zaharoase.

În baza analizelor caracteristicilor senzoriali, indicatorilor fizico-chimici, determinând stabilitatea microbiologică și activitatea antioxidantă a bomboanelor de tip marshmallow s-a constatat că acestea sunt competitive, au proprietăți funcționale, prin prezența compușilor biologic activi din fructe de măceșe și pot fi recomandate pentru consum [79].

8.3. Evaluarea calității irisului cu îndulcitori și colorant „Brown 7” din pielea miezului de nucă

Culoarea este primul indicator de calitate al produsului alimentar, la care atrage atenție consumatorul. Dulciurile, care conțin coloranți sintetici sunt îndrăgite de mici copii, dar din cauza efectului lor negativ asupra sănătății se pune problema înlocuirii coloranților sintetici cu cei naturali [80, 81]. În diferite sisteme alimentare ca înlocuitor de colorant sintetic brun/ maro și ca antioxidant pot fi folosiți coloranții de caramel E150, Brown HT sau E155 [82-84]. Printre sursele de perspectivă pentru obținerea coloranților brun/ maro pot fi numite și părțile componente ale miezului de nuci, *Juglans regia L.* [85-88]. Republica Moldova și România produc anual în tandem circa 50000-60000 de tone de nuci. Membrana lemnoasă, care separă cotiledoane ale miezului de nuci, numită septum, reprezintă 3-5 % din masa fructului. În mod corespunzător, anual se formează cel puțin 1500-3000 de tone de septum. Cantitățile neînsemnate de septum sunt folosite pentru prepararea băuturilor alcoolice tradiționale de casă, de culoare maro, dar nu sunt folosite la scară industrială. Septum conține cantități semnificative de polifenoli cu proprietăți fiziologice exprimate [89], care, pe lângă activitatea fiziologică, au capacitate de a colora alimentele.

În industria de cofetărie utilizarea acestor coloranți, singuri sau în combinație cu alte surse, influențează gustul, aroma, culoarea, valoarea biologică și proprietățile texturale ale maselor [46, 90]. Irisul a fost evidențiat recent ca potențial antioxidant, din cauza conținutului său ridicat de zahăr [91]. Se cunosc sortimente de iris pe bază de zahăr fortificate cu substanțe biologic active [92-95]. Însă una dintre problemele majore cauzate de consumul de iris (toffee) este conținutul ridicat de zahăr al acestuia. Așadar, s-au făcut eforturi mari pentru a înlocui zahărul din iris cu ingrediente bioactive [96, 97].

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

În acest subcapitol se analizează oportunitatea utilizării colorantului natural Brown 7 în scopul extinderii gamei sortimentale de iris cu proprietăți dietetice și diabetice, cu un conținut redus de carbohidrați, în absența completă a aditivilor sintetici în compoziția rețetei. Pentru realizarea acestei sarcini, zahărul a fost înlocuit cu sucraloză iar siropul de glucoză cu izomaltul, produse care servesc atât în calitate de anticristalizatori cât și îndulcitori.

Obținerea Brown 7 și caracterizarea lui. Au fost folosite nucile din soiul „Kogălniceanu”, recoltate în anii 2020-2022. Miezul de nuci a fost tratat cu soluție 1,0 % de carbonat de sodiu, 15,0 % etanol și 0,02 % enzima pectolitică la temperatură de 18...20 °C, în 5 repetări. După extragere nucile au fost spălate cu soluție 0,5 % acid citric. Porțiunile extractului au fost filtrate. După filtrare, soluția a fost evaporată într-un evaporator cu rotor la 60-70 °C, la viteză de 150-200 rpm. În pasta vâscoasă obținută de culoare închisă (aproape neagră) s-au adăugat circa 150 mL etanol pentru a obține o masă foarte vâscoasă, care a fost uscată în vid la 60-70 °C și 90-100 mbar. Pulberea obținută a fost păstrată la rece (4,0±1,0 °C) [98]. Partea de masă a peliculei în miez constituie 10 %, la rândul său, conținutul substanțelor extractibile este egal cu 10,0 %. Respectiv, randamentul colorantului, recalculat la miez de nucle, constituie 1,0±0,2 %.

Septum a fost separat minuțios de miez. Extracția a avut loc la baie cu ultrasunet (la temperatura camerei, 37 kHz, 10...15 minute). Separarea colorantului din septum în forma de pulbere are loc în condiții similare cu cele descrise pentru pelicula. Randamentul colorantului este de 4,0±0,2 %.

Determinarea culorii colorantului Brown 7 prin metoda RGB. Determinarea și digitalizarea culorii probelor în stare solidă (uscată) se efectuează cu utilizarea metodei CIELab [15, 99]. Totodată, determinarea nuanței exacte a culorii probelor în starea umedă reprezintă unele greutăți, care ne-au determinat să elaborăm o metoda proprie, bazată pe utilizarea codului RGB (Red:Green:Blue = Roșu:Verde:Albastru), în care intensitatea componentei respective este redată de trei byte de informație [100]. Imaginile probelor se prelucrează cu ajutorul aplicației, care determină codurile RGB ale pixelilor alese [101]. Pentru a reduce din neomogenitatea inevitabilă a culorii, codurile RGB au fost înregistrate în trei puncte, situate echidistant. Media aritmetică, calculată pentru fiecare byte, se rotunjește doar la un număr întreg, dat fiind faptul, că codul RGB este format din numere întregi.

Cromatografia de performanță înaltă cu matrice de fotodiode, HPLC-PDA. Analiza HPLC a extractelor, coloranților, și produselor alimentare a fost efectuată la instrumentul „Shimadzu LC2030 3D-Plus”, integrat cu detectorul PDA, folosind coloana cu fază inversă tip C₁₈ „Phoemenex” (150 mm*4,6 mm*5 μm*80 nm), și gradient bifazic de eluție. **Faza A:** Apă/Acid acetic 0,1%. **Faza B:** MeCN/Acid acetic 0,1 %. Temperatura probelor în autosampler–15,0±0,2 °C. Debit constant 0,5 mL/min, conținut de faza B în extremele curbei de gradient de la 5 % până la 90 %, temperatura coloanei 25 °C, detecția la 30 °C [102, 103].

Prepararea bomboanelor și analiza calității. Bomboanele de tip iris au fost preparate după metoda clasică folosind în rețeta de fabricație: lapte concentrat, zahăr tos, sirop de glucoză, unt de frișcă și esență [104, 105]. Metoda de producere a irisului prevede temperarea siropului de glucoză până la temperatura de 45...50 °C, laptelui concentrat la 30 °C și a grăsimilor la 33...36 °C. Rețeta de fabricație clasică nu conține apă. Materiile introduse în amestecătorul în prealabil încălzit s-au mixat până la obținerea unei mase omogene. Pentru a evita înrăutățirea proprietăților masei (caramelizarea în exces a zaharurilor) încălzirea amestecului a avut loc treptat: la prima etapă, până la cu un conținut de substanță uscată de 84,0±0,1 % și agitare constantă, iar în etapa a doua fierberea masei irisului până la temperatura de 120±2 °C și conținut de substanță uscată de 91,0±1,0 %. Când masele de lapte sunt încălzite și fierte, au loc diferite procese de schimbare a zaharurilor și proteinelor: inversia zaharozei, descompunerea monozaharidelor, reacții secvențiale și zahăr-amină. Există o creștere a substanțelor reducătoare, modificarea acidității, a culorii, a gustului și a

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

aromei. Acest lucru se datorează în principal reacției de formare a melanoidinei [106]. Proteinele din lapte sunt, de asemenea, esențiale pentru culoarea și aroma maselor de iris, în special proteinele din zer, prin reacția Maillard [107]. Agitarea constantă a amestecului de rețetă asigură o distribuție uniformă a grăsimii în întreaga masă, previne coagularea proteinelor și arderea acestora [97], masa de iris capătă un gust mai plin de lapte și o culoare de caramel. Apoi, în masa de iris răcită rapid până la temperatura de 60 ± 1 °C, s-a adăugat esența și s-a mixat timp de 4...6 minute pentru a obține o masă omogenă [108]. Masele de cofetărie au fost modelate prin turnare folosind o unitate de formare a irisului, apoi răcite, uscate la temperatura mediului ambiant, ambalate într-o etichetă rezistentă la umiditate și grăsime și depozitate la temperatura de 18 ± 3 °C și $\varphi = 75 \pm 1$ % [46].

Au fost determinați indicatorii fizico-chimici a produselor: conținutul de umiditate, aciditatea titrabilă [109], cenușă, substanțe reducătoare, grăsimi [25], activitatea apei (a_w) [110], analiza microbiologică [27,51].

Pentru analiza HPLC s-au preparat probe de iris a câte $1,000 \pm 0,002$ g care au fost dizolvate în 5 mL de apă distilată și plasate în baie cu ultrasunet 37 MHz la temperatura camerei timp de 10 minute. Probele au fost filtrate prin filtru de hârtie și apoi prin filtru PTFE 0,22 μ .

Parametrii de culoare (CIELab) a maselor de iris s-au analizat cu dispozitivul Chroma Meter CR-400 [111,112]. În conformitate cu metoda, s-a măsurat luminozitatea (L^*), componenta roșu/verde (a^*), componenta galben/albastru (b^*), unghiul de nuanță (H^*) și valoarea diferenței totale de culoare: $(\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2})$ în comparație cu proba-martor respectivă [113].

Analiza senzorială a maselor de iris a fost efectuată conform ISO 6658:2017 [24], de către un grup de experți format din 9 evaluatori instruiți. Mostrele s-au repartizat aleatoriu fiecărui evaluator. Pentru a analiza caracteristicile organoleptice: aspectul, culoarea, consistența, gustul și mirosul a fost utilizată o scală de punctaj de 5 puncte [114]. Scorul individual a fost acordat conform abaterilor de la cerințele senzoriale [46]. Punctajul acordat de evaluatori a fost reflectat în fișa de analiză senzorială.

Analiza statistică

Intervalele de încredere au fost calculate pentru semnificația $P = 95$ %, prin „regula 2σ ”: $X = \langle X \rangle \pm 2\sigma$.

Evaluarea calității Brown 7. Caracterizarea culorii pulberii Brown 7 prin metoda digitalizării codului Red-Green-Blue, RGB, spre deosebire de aprecierea culorii probelor umede sau a soluțiilor, unde analiza a trei puncte este suficientă [115], necesită scanarea a mai multe puncte experimentale, datorită efectului mai pronunțat al „jocului de lumini și umbre” în imaginea pulberii în comparație cu imaginile soluțiilor. A fost stabilit în mod empiric, că pentru probele de pulbere, este necesară analiza codului RGB pentru cel puțin 7 puncte întâmplătoare ale imaginii. În acest caz „mediile” ale codului RGB reprezintă suficient de bine imaginea „medie” a culorii pulberii.

Evaluarea caracteristicilor nutriționale și funcționale ale irisului. Reducerea zahărului în alimentele procesate este o problemă presantă și complexă, deoarece zaharurile contribuie cu proprietăți senzoriale și fizice importante alimentelor. În literatura de specialitate sunt lucrări referitoare la reducerea zahărului cu îndepărtarea a 20-50% fără a sacrifica acceptarea senzorială, adesea acesta este înlocuit cu mai multe ingrediente [116,117].

În această lucrare pentru a înlocui zahărul în masele de iris cu conținut redus de zahăr s-au propus doi îndulcitori și alcoolii de zahăr utilizați în mod obișnuit, sucraloza și izomalt, cu proprietăți termice diferite și valori relative de dulceață (ISIM). Cantitatea de îndulcitor, sucraloză și izomalt, au fost calculate în raport față de indicele de dulce al zaharozei: zaharoza – 100 u.c., sucraloza – 600 u.c. izomalt – 50 u.c. Siropul de glucoză din rețetă a fost substituit cu o cantitate de izomalt, reeșind din gradul de dulce al siropului de glucoză – 75 u.c. [116].

Proba martor fără zahăr (ISIM) a fost preparată în mod similar cu proba cu zahăr (IZSM), dizolvând îndulcitorul și anticristalizatorul într-o cantitate de apă de 35...40 % din masa amestecului de componente uscate, fără colorant. În acest caz masele s-au obținut de o culoare slab pronunțată

datorită lipsei zaharozei care contribuie la procesul de caramelizare a masei. Cu scopul de a îmbunătăți culoarea masei s-a utilizat colorantul natural Brown 7 din pielea de nuci, în proporție de 0,6 și 1,0% față de cantitatea zaharurilor (ISIB_0,6 și ISIB_1,0). Fiind o sursă de compuși biologic activi acesta a fost adăugat odată cu esența la etapa de răcire a masei de iris, cu agitare continuă până la obținerea unei mase omogene. Probele experimentale obținute au fost analizate după indicatorii de calitate senzoriali, fizico-chimici, texturali și microbiologici. Datele sunt prezentate în Tabelul 8.7.

Tabelul 8.7

Indicatorii fizico-chimici a probelor de iris cu și fără zahăr, cu adaos de 0,6 % și 1,0 % colorant Brown 7

Parametrii	IZSM	ISIM	ISIB_0,6	ISIB_1,0
Conținut de umiditate, %	8,10±0,03	8,50±0,03	8,93±0,03	10,05±0,04
Aciditatea titrabilă, grade	0,32±0,01	0,28±0,08	0,27±0,08	0,21±0,06
Substanțe reducătoare, %	19,40±0,17	17,23±0,19	21,02±0,22	20,90±0,20
Conținutul de cenușă, %	0,038±0,003	0,032±0,002	0,036±0,003	0,050±0,004
Conținutul de grăsime, %	7,7±0,1	7,0±0,1	5,9±0,1	6,2±0,1
Activitatea apei (a_w), u.c.	0,608±0,002	0,622±0,002	0,640±0,001	0,732±0,003

Notă: IZSM - iris cu zahăr și sirop de glucoză (probă-martor 1); ISIM - iris cu sucraloză și izomalt (probă-martor 2); ISIB_0,6 - iris cu sucraloză, izomalt și 0,6% colorant Brown 7; ISIB_1,0 - iris cu sucraloză, izomalt și 1,0% colorant Brown 7.

Conținutul de apă este un factor important în timpul fabricării dulciurilor, care influențează textura și este adesea parametrul limitativ în timpul depozitării care controlează perioada de valabilitate. Acest parametru poate fi controlat prin punctul de fierbere [118].

În urma evaluării conținutului de umiditate în produse, s-a observat că proba martor IZSM are o valoare mai mică comparativ cu celelalte probe, de 8,10±0,03%. Acest fapt se datorează prezenței zahărului în rețetă [119]. La temperatura de 160 °C are loc caramelizarea zaharurilor care începe cu topirea zahărului la temperaturi ridicate urmată de spumare (fierbere).

Zaharoza se descompune mai întâi în glucoză și fructoză. Aceasta este urmată de o etapă de condensare, în care zaharurile individuale pierd apă și reacționează între ele [120, 121]. Analiza rezultatelor prezentate în Tabelul 8.7 demonstrează că substituirea zahărului din rețetă și adaosul de Brown 7 a influențat conținutul de umiditate din produse contribuind la creșterea valorilor în comparație cu valorile probei martor. Astfel, pentru ISIM și ISIB_0,6 au constituit 8,50±0,03% și 8,93±0,03%, respectiv.

În proba ISIB_1,0 valoarea acestui indicator de calitate s-a mărit de 1,3 ori față de proba martor și a fost de 10,05±0,04%. Conform HG 204/2007 în masele de iris vâscoase acidulate fracția masică a umidității este de maxim 9,0%, iar pentru masele neacidulate până la 10,0% [46]. Toate probele corespund valorilor impuse, cu excepția probei ISIB_1,0. Motivul poate fi cantitatea substituită de zahăr de către sucraloză.

Datorită prezenței izomaltului care, spre deosebire de zahăr, nu este higroscopic în compoziția chimică a rețetei, nu există absorbție de umiditate de către produs și nu există recristalizare a cristalelor mici cu formarea unor mai mari prin maturizare.

S-a constatat că irisul obținut prin substituția parțială a zahărului cu izomalt, păstrează o consistență fin-cristalină mai mult timp în comparație cu irisul comercial obținut prin tehnologia tradițională pe bază de zaharoză [97].

S-a demonstrat că în proba martor IZSM conținutul de cenușă este de 0,038±0,003 %, pe când în proba-martor cu îndulcitori ISIM de 0,032±0,002 % și crește odată cu mărirea concentrației de Brown 7, variind de la 0,032±0,002 % până la 0,050±0,004 %. Rezultatele obținute privind conținutul de substanțe reducătoare în probele experimentale de iris au fost modificate după cum urmează: 19,40±0,17 % (IZSM), 17,23±0,19 % (ISIM), 21,02±0,22 % (ISIB_0,6) și 20,90±0,20

(ISIB_1,0), care corespund cu valorile admise reglementate până la max. 22,0 % [46]. Conținutul de grăsime prezintă valori ce variază între $7,7\pm 0,03$ % și $6,2\pm 0,03$ %.

Parametrii acidității s-au modificat funcție de concentrația pielii de nucă adăugată, manifestând o tendință de descreștere. Astfel, valorile acidității în masele de cofetărie au fost următoarele: $0,32\pm 0,01$ (IZSM), $0,28\pm 0,08$ (ISIM) și $0,27\pm 0,08$ (ISIB_0,6) și $0,205\pm 0,06$ grade de aciditate (ISIB_1,0). Reducerea acidității titrabile poate avea loc datorită bazicității chinonelor din compoziția chimică a colorantului Brown 7 [98]. Această scădere ar putea fi influențată nu numai de compoziția chimică a colorantului Brown, ci și datorită lipidelor – untul, utilizat la fabricarea maselor de iris. Și nicidecum nu poate fi influențat de zahăr (zaharoză), un compus polar format din carbon, hidrogen și oxigen. Zaharoza în sine nu are un nivel de pH (aciditate activă), deoarece pH-ul este o măsură a concentrației și nu proprietatea unei anumite substanțe chimice.

Multe dulciuri fără zahăr, chiar și unele cu mesaje „Tooth-friendly” pe eticheta produsului, conțin conținut ridicat de acizi alimentari și au potențial eroziv. În studiul [122] s-a descoperit că șaptesprezece dintre 30 de dulciuri fără zahăr conțin concentrații mari de acizi alimentari, prezintă un pH scăzut și aciditate titrabilă ridicată și au un potențial eroziv ridicat. În cazul acestui studiu s-a aplicat un test de eroziune dentară *in vitro* folosind modificarea microdurității suprafeței. Diminuarea valorilor acidității în probele experimentale din această lucrare ne sugerează că acestea sunt mai sigure pentru dinți, cu efect potențialul eroziv dentar (modificarea microdurității suprafeței smalțului) minim.

Transformarea polifenolilor din Brown 7 în timpul de producere a irisului. Ca urmare a tratamentului termic asupra amestecului de zahăr-sirop de glucoză-lapte în timpul fierberii maselor, apar modificări profunde în compoziția chimică a carbohidraților, proteinelor și grăsimilor a irisului [106]. Astfel, culoarea maro închis a masei irisului se datorează formării melanoidinelor [123]. Din analiza datelor din Tabelul 8.8. rezultă, că pe parcursul obținerii produsului finit are loc o creștere a raportului acidul elagic/casuarictină până la 9/1 [124].

Tabelul 8.8.

Datele HPLC pentru diferite sisteme cu Brown 7

Compus	R _T	λ, nm	Area	Area, %	Suma, %
Colorantul natural Brown 7 din SEPTUM al seminței de nucă					
Catechină	15,175	278	503031	86,770	100
Epicatechină	16,488	278	76696	13,230	
Casuarictină	17,096	366	498754	39,657	100
Acid Elagic	18,795	366	758899	60,343	
Colorantul natural Brown 7 din pielea miezului de nucă					
Casuarictină	17,625	366	98562	75,644	100
Acid Elagic	18,831	366	31735	24,356	
ISIB_0,6 cu adaos de colorant Brown 7 din pielea miezului de nucă					
Casuarictină	17,693	366	3739	15,311	100
Acid Elagic	18,896	366	20679	84,689	
ISIB_1,0 cu adaos de colorant Brown 7 din pielea miezului de nucă					
Casuarictină	17,645	366	7562	10,906	100
Acid Elagic	18,841	366	61775	89,094	

Notă: ISIB_0,6 – iris cu sucraloză, izomalt și 0,6% colorant Brown 7; ISIB_1,0 – iris cu sucraloză, izomalt și 1,0% colorant Brown 7.

Aceasta se datorează faptului, că la temperaturi ridicate, casuarictina se transformă în acid elagic, galic și cantități foarte mici de glucoză. Aceasta permite să propunem mecanismul transformării casuarictinei în acid elagic (Figurile 8.2 și 8.3). Atât acidul galic, cât și cel elagic se

transformă în chinone de culoarea brună la oxidare, ce duce la intensificarea efectului colorantului Brown 7.

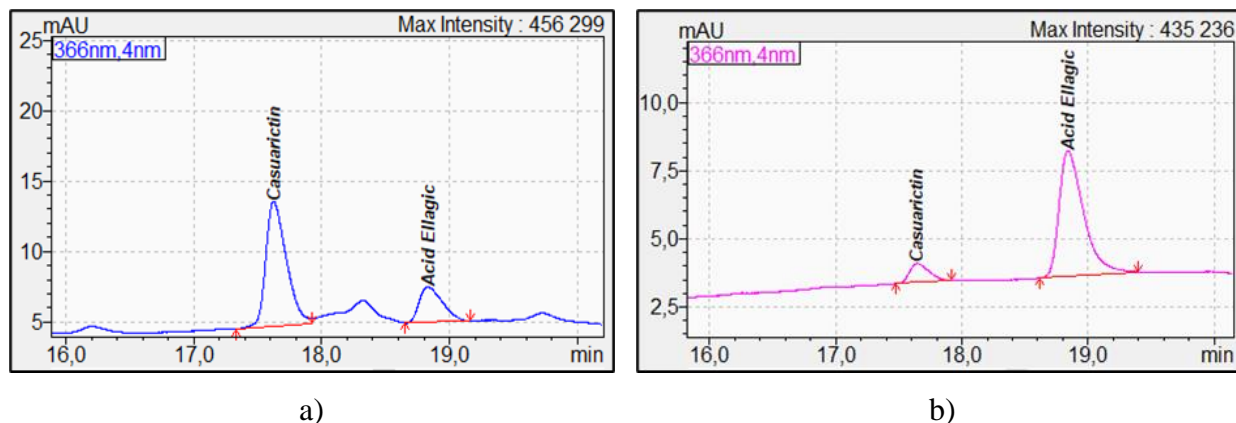


Figura 8.2 Datele HPLC pentru diferite sisteme cu Brown 7:
a) în praful de Brown 7; b) în proba ISIB_0,6.

Activitatea apei este un parametru critic legat de stabilitatea bomboanelor și principala caracteristică a produsului care controlează creșterea microbiană în produsele de cofetărie din zahăr [107]. Irisul are activitatea apei cuprinsă între 0,60-0,65 u.c. [125, 126]. Rezultatele obținute pentru probele de iris fără zahăr prezintă valori a_w în creștere, de la 0,622 u.c. (ISIM) la 0,732 u.c. (ISIB_1,0). Conform surselor bibliografice se consideră că valorile probelor nu depășesc intervalul determinat pentru calitatea și siguranța alimentelor pentru dulciuri [43].

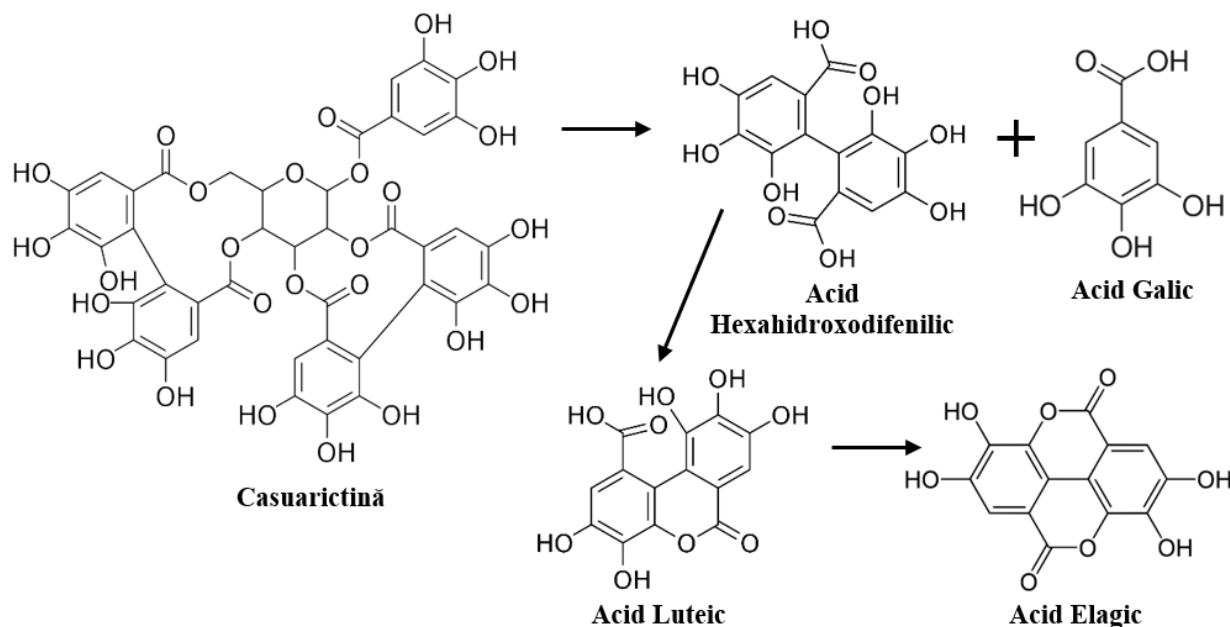


Figura 8.3 Schema hidrolizei casuarictinei în timpul tratării termice a irisului.

Numărul total de germeni (NTG) în probele experimentale a fost redus, cu maximum de 5 ± 1 UFC/g, prin urmare sunt conformitate cu valorile admise de reglementări [51]. Heinson, Machado et al. de asemenea au raportat o activitate antimicrobiană a substanțelor fenolice (taninurilor și flavonoidelor) asupra bacteriilor patogene [127]. Această ipoteză este susținută și de alți autori [128], care indică că conținutul total de fenolici și flavonoizi a inhibat creșterea bacteriană și fungică, a redus viabilitatea celulelor, a arătat capacitatea de captare a radicalilor liberi și a inhibat

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

formarea de anioni superoxid într-o manieră dependentă de doză. Žurek et al. [129] a arătat că conținutul de polifenoli din extractul din nuci *Juglans regia L.* a fost de 4369,73 mg/100 g și au fost identificați 24 de compuși din grupul de flavonoide, acizi fenolici și juglunozide. În plus, a fost observată o corelație puternică între conținutul de polifenoli și capacitatea antioxidantă și activitatea citotoxică. În plus, irisul este procesat la temperaturi mai mari de 93,3 °C, ceea ce demonstrează că înmulțirea și supraviețuirea celulelor vegetative de bacterii, a drojdiilor și mucegaiurilor va fi stopată, iar probele vor fi stabile în timpul păstrării.

În general irisul suferă rareori deteriorări microbiene dacă este preparat corespunzător cu ingrediente de înaltă calitate, produse și echipamente sunt curățate și igienizate. Sursa de microorganisme în produsele de tip iris poate fi luata din materiile prime. O altă sursă de contaminare poate fi aerul, echipamentele, muncitorii și umiditatea necorespunzătoare [130]. Microorganismele care pot fi identificate în masele de iris includ *Bacillus spp.* și *Clostridium spp.* Alte microorganisme care pot fi observate sunt introduse la etapa de post-procesare. Conform studiilor realizate [131] s-au identificat cele mai frecvente microorganisme primare asociate cu alterarea produselor de cofetărie din zahăr sunt drojdiile *Zygosaccharomyces rouxii* și *Brettanomyces bruxellensis*. Alte studii demonstrează genurile de mucegai care pot fi detectate cum ar fi *Aspergillus*, *Penicillium*, *Verticillium*, *Rhizopus*, *Mucor* și *Trichothecium*. Acest lucru s-ar putea datora creșterii umidității și a activității apei [132, 133]. Controlul conținutului de umiditate va preveni alterarea produselor de cofetărie din zahăr cele mai susceptibile la dezvoltarea mucegaiului [134]. În probele experimentale de iris au fost analizați parametrii cromatici CIELab. Rezultatele atestă că proba martor IZSM e caracterizată de cea mai mare valoare a luminozității L* de 48,22, Tabelul 8.9.

Tabelul 8.9

Parametrii cromatici CIELab ale bomboanelor de tip iris

Denumirea probei	Luminozitate, L*	Componenta roșu/verde a*	Componenta galben/albastru b*	Unghiul de nuanță H*, °	Diferența de culoare, ΔE*
IZSM	48,2±1,3	8,27±0,42	20,4±1,2	67,9±1,2	6,7±1,3
ISIM	46,8±1,3	3,84±0,60	12,0±1,1	72,2±1,1	6,27±0,17
ISIB_0,6	41,8±1,1	5,07±0,57	12,9±0,9	68,57±0,83	9,2±1,5
ISIB_1,0	34,27±0,88	4,7±1,2	9,2±0,5	52,79±0,82	17,2±1,1

Notă: IZSM -iris cu zahăr și sirop de glucoză (probă-martor 1); ISIM - iris cu sucraloză și izomalt (probă-martor 2) ; ISIB_0,6 - iris cu sucraloză, izomalt și 0,6% colorant Brown 7; ISIB_1,0 - iris cu sucraloză, izomalt și 1,0% colorant Brown 7.

Valoarea componentei a* de 8,27, demonstrează prezența tonului roșu, iar componenta b* nuanța galbenă în masa de iris. Aceasta poate fi explicată prin compoziția de rețetă a masei, care conține zahăr tos, lapte concentrat și grăsimi vegetale. Tratarea termică a irisului sporește interacțiunea aminoacizilor și proteinelor cu zaharurile reducătoare (declanșează reacția Maillard; dextrinizarea amidonului și caramelizarea mono- și dizaharidelor), ca rezultat are loc formarea unor substanțe de culoare brună numite melanoidine și substanțe de caramelizare (valoarea ΔE*). Diferența globală între proba martor ISIM și probele cu colorant ISIB_0,6 și ISIB_1,0, exprimată prin valoarea ΔE*, prezintă o valoare de 6,72 [106]. Unghiul de nuanță H* de 67,89 °, se află în primul cadran trigonometric, în care predomină nuanța portocalie. Odată cu eliminarea zahărului din rețeta de fabricație, nu este posibilă obținerea culorii de caramel. În proba-martor fără zahăr, cu sucraloză și izomalt (ISIM) valoarea L* s-a redus până la 46,8. Utilizarea colorantului Brown 7 în cantități de 0,6 % și 1,0 % a contribuit la o reducere treptată a valorii L*, în proba cu sucraloză, izomalt și 0,6 % colorant Brown 7 (ISIB_0,6) - 41,83, iar în proba cu sucraloză, izomalt și 1,0 % colorant Brown 7 (ISIB_1,0) până la 34,27. Aceasta poate fi argumentat prin prezența polifenolilor în pielea de nucă care contribuie la întunecarea culorii produselor. În ISIM, valoarea componentei a* s-a redus până la 3,84 demonstrând reducerea tonului roșu față de valorile inițiale. Odată cu

adăugarea unei cantități mai mari de Brown 7, această valoare a crescut neesențial până la 4,72 (ISIB_1,0). În cazul valorilor b^* , în probele cu Brown 7, acestea au fost pozitive și au variat între 11,96 și 9,18, dând dovadă că în probele experimentale sunt prezenți acizi tanici. Valoarea diferenței totale de culoare ΔE^* a demonstrat intensitatea culorii în probele ISIM, ISIB_0,6 și ISIB_1,0, fiind de 6,27, 9,23 și, respectiv, 17,17. În cazul adaosului de colorant s-a observat că unghiul de nuanță rămâne în primul cadran trigonometric, însă odată cu adăugarea unei cantități mai mari de adaos valorile s-au redus de la 72,20 la 52,79. Nuanțele unei culori sunt obținute prin virarea unei culori către o altă culoare. De exemplu, roșul virează către galben, prin oranj. Atât tonurile, cât și nuanțele unei culori sunt nelimitate ca număr, iar combinațiile sunt de ordinul sutelor de mii.

Pornind de la roata culorilor, am identificat aceeași culoare monocromatică, însă în nuanțe și intensități diferite (de la brun/ maro deschis la brun închis). Nuanța rezultată din amestecul dintre două culori poate vira la rândul ei către alb sau negru. În cazul de față urmărim în proba ISIM o intensitate scăzută a culorii și prezența nuanței gri, prezentând o combinație de culori neplăcute. Orice culoare poate genera armonie, dacă este utilizată potrivit, aici vorbind despre calitate și cantitate. Cea mai apropiată de proba martor cu zahăr IZSM, a fost proba ISIB_0,6, care s-a caracterizat printr-o culoare potrivită, generează armonie cromatică, oferă o stare de bine și de plăcere. În urma analizei senzoriale, efectuată de către 9 specialiști din domeniu, s-a urmărit în proba martor pe bază de zahăr un gust dulce clar definit, culoare de caramel și miros plăcut de zahăr caracteristic produsului. Adaosul de Brown 7 semnificativ a condus la modificarea caracteristicilor senzoriale, în special a culorii și texturii, Figura 8.4. Probele cu 0,6 % și 1,0 % adaos (ISIB_0,6 și ISIB_1,0), s-au obținut de o culoare mai închisă odată cu mărirea cantității de Brown 7, având o nuanță plăcută și omogenă. Modificarea culorii se explică prin conținutul de polifenoli existenți în pielea de nucă care la omogenizarea cu alte componente din rețetă și după tratarea termică conduc la schimbarea culorii produsului finit [135]. Textura maselor de iris [136] este determinată de factori precum compoziția chimică, conținutul de grăsime din materii și viteza de răcire. La fel și proteina din lapte, în special cazeina, în procesul de tratare termică denaturează, formând o rețea structurală vâscoelastică în întreaga masă de bomboane care conferă următoarele proprietăți texturale: rigiditate, textură și masticabilitate [107]. Condițiile de prelucrare de asemenea afectează cristalizarea grăsimilor [137], având astfel efect asupra proprietăților funcționale ale acestora. Efectele vitezei de răcire asupra proprietăților macroscopice ale unei rețele de cristale de grăsime au fost studiate prin cristalizarea grăsimii anhidre din lapte (5 °C/min, răcire newtoniană) fie lent (0,1 °C/min, răcire treptat). Microstructura a fost, de asemenea, diferită între cele două tratamente. Când au cristalizat rapid, cristaliții au fost numeroase și mici, în timp ce un număr mai mic de cristaliți mai mari au fost observați când au cristalizat lent.

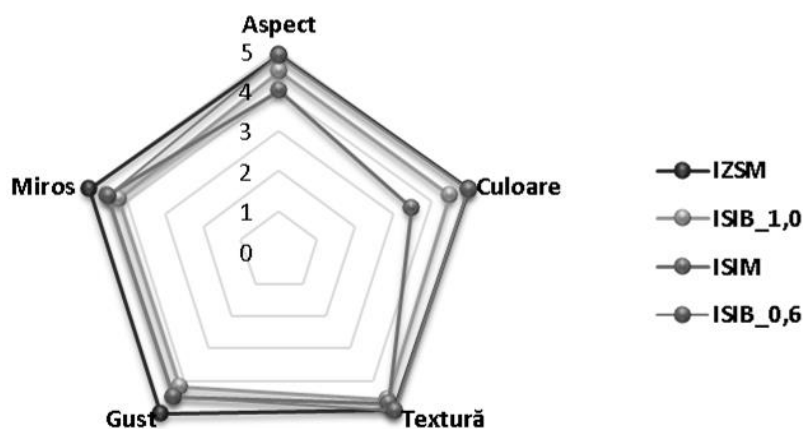


Figura 8.4 Profilurile senzoriale ai bomboanelor de tip iris: proba martor IZSM, cu zahăr și sirop de glucoză; proba martor ISIM cu sucraloză și izomalt; proba ISIB_0,6, cu sucraloză, izomalt și 0,6% colorant Brown 7; proba ISIB_1,0, cu sucraloză, izomalt și 1,0% colorant Brown 7.

Proba-martor cu zahăr și sirop de glucoză (IZSM) a acumulat 4,96 din 5 puncte. În funcție de modul în care acționează lumina, produsele alimentare pot fi clasificate ca opace, translucide sau transparente. Ca și gemurile și cremele această probă este translucidă, care poate fi văzută parțial de lumina reflectată și parțial de lumina transmisă. Trebuie să ținem cont că culoarea unui eșantion translucid se va schimba atunci când se modifică lungimea traseului luminii prin el. Astfel, lungimea traseului trebuie fixată cu un fundal alb fix [138]. Proba-martor cu sucraloză și izomalt (ISIM) a fost depreciată, acumulând 4,24 puncte, s-a caracterizat printr-o culoare opacă cu nuanță de gri care poate fi văzută în întregime de lumina reflectată. Rezultatele arată că cel mai mare scor senzorial total a fost acumulat de ISIB_0,6 (23,8), urmat de ISIB_1,0 (22,0), comparativ cu proba-martor ISIM (21,2). S-a demonstrat că proba cu 0,6 % colorant Brown 7 prezintă o combinație optimă deoarece relatează cea mai plăcută culoare, aromă și textură asemănătoare probei martor cu zahăr (IZSM). De asemenea s-a caracterizat printr-o textură moale, consistență vâscoasă, cu gust dulceag datorită substituirii zahărului din rețetă [24,139].

Concluzii. Extractele și pulberile din *Aronia melanocarpa*, *Rosa canina* L., *Juglans regia* reprezintă surse de coloranți naturali de natura polifenolică, care, pe lângă culoare, pot oferi produselor alimentare unele proprietăți funcționale. Extractul de *Aronia melanocarpa* a fost bogat în compuși biologic activi: conținutul total de polifenoli - 5522 mg GAE/100 g s.u. de extract, conținutul total de flavonoide și taninuri, respectiv 5071 mg GAE/100 g s. u. și 549,2 mg TAE/100 g s. u. de extract. Conținutul total de antocieni a fost de 412 mg CGE/100 g s.u. de extract. Parametrii cromatici CIELab ai extractului de aronia au demonstrat o prevalență a pigmentilor roșii ($a^*=34,72$) și cantitatea redusă a pigmentilor galbeni ($b^*=9,46$) cu o intensitate colorantă ridicată, valoarea fiind ($C^*=36,00$).

Testările senzoriale au demonstrat că extractul și pulberea de aronia au o influență pozitivă asupra aspectului, gustului, culorii și consistenței bomboanelor. În perioada de depozitare (50 de zile), modificarea caracteristicilor senzoriale este ne semnificativă.

Indicatorii fizico-chimici ai calității maselor de cofetărie au fost în concordanță cu valorile reglementate. Activitatea apei (a_w) variază ușor, de la 0,672-0,697 u.c. (inițială), până la 0,677-0,695 u.c. (a 50-a zi). Împreună cu reducerea valorii pH-ului, acest lucru indică faptul că înmulțirea și supraviețuirea celulelor vegetative ale bacteriilor a fost oprită, iar probele sunt stabile în timpul depozitării. În timpul depozitării probelor fortificate cu Aronia, NTG a fost redus în comparație cu martor. Studiul *in vitro* a maselor de cofetărie, în condiții de digestie gastrică, a arătat o creștere semnificativă a capacității antiradicalice față de proba-martor: 3,96 μ m TE/100 g (PM) și 4,57-8,15 μ m TE/100 g, la probele cu extract și pulbere de aronia.

A fost demonstrat, că extractul și pulberea de măceș în raport de 2,0-2,5 % din masa produsului asigură creșterea semnificativă a parametrilor de analiza fizico-chimică și senzorială a marshmallow-ului în comparație cu proba-martor care conține tartrazina. Îmbunătățirea aspectului, gustului și a mirosului probelor de marshmallow are loc datorită compoziției complexe ale adaosului vegetal din măceș, care conține 10,41 \pm 1,34 mg/100g flavanoide și 64,03 \pm 1,45 mg/100g carotene.

A fost confirmată posibilitatea corecției culorii produselor de cofetărie cu cantitatea redusă de zahăr, prin adăugarea colorantului natural brun/maro, obținut din pielița de miez de nuci sau din septum. Probele de iris au fost obținute prin înlocuirea zahărului cu sucraloză și izomalt, iar adăugarea colorantului natural Brown 7 a permis obținerea culorii caracteristice produsului obținut prin tehnologia clasică (cu zahăr).

Incorporarea colorantului Brown 7 în concentrații 0,6% și 1,0%, contribuie la formarea produsului cu caracteristicile senzoriale optime. S-a stabilit prin HPLC, că în timpul procesării termice, suferă schimbări compoziția polifenolilor din colorantul natural Brown 7, ce se exprimă prin creșterea raportului acid elagic/casuarictina de la 1/3 până la 9/1. Deoarece produsele de transformare termică hidrolitică a casuarictinei (acizii galic, hexahidroxodifenilic, luteic, elagic; glucoză) sunt inofensive, colorantul natural Brown 7 poate fi utilizat în dulciuri, în special în cazul, când în procesul tehnologic de producere au loc tratamente termice de durată. Analiza parametrilor

cromatici evidențiază o influență pozitivă a pulberilor și extractelor vegetale asupra culorii maselor de cofetărie, ceea ce demonstrează că coloranții din aronia, măceș, nuci pot fi utilizați cu succes în tehnologia de fabricare a maselor de cofetărie pentru a substitui coloranții sintetici.

Bibliografie

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Statistical Database Terms of Use. Disponibil online: <https://www.fao.org/contact-us/terms/db-terms-of-use/en>.
2. Wathon, M.H.; Beaumont, N.; Benohoud, M.; Blackburn, R.; Rayner, C. Extraction of anthocyanins from Aronia melanocarpa skin waste as a sustainable source of natural colorants. *J. Soc. Dye. Colour* 2019, 135, 5-16.
3. Jurikova, T.; Mlcek, J.; Skrovankova, S.; Sumczynski, D.; Sochor, J.; Hlavacova, I.; Snopek, L.; Orsavova, J. Fruits of Black Chokeberry Aronia melanocarpa in the Prevention of Chronic Diseases. *Molecules* 2017, 22, 944.
4. Kulling, S; Rawel, H. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – a review on the characteristic components and potential health effects. *Planta Med.* 2008, 74, 1625-34.
5. Cristea, E.; Sturza, R.; Jauregi, P.; Niculaua, M.; Ghendov-Moșanu, A.; Patras, A. Influence of pH and ionic strength on the color parameters and antioxidant properties of an ethanolic red grape marc extract. *J. Food Biochem.* 2019, e12788.
6. Tolić, M.T.; Marković, K.; Vahčić, N.; Samarin, I.R.; Mačković, N.; Krbavčić, I.P. Polyphenolic profile of fresh chokeberry and chokeberry products. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* 2018, 13, 147-153.
7. Kim, D.W.; Han, H.A.; Kim, J.K.; Kim, D.H.; Kim, M.K. Comparison of Phytochemicals and Antioxidant Activities of Berries Cultivated in Korea: Identification of Phenolic Compounds in Aronia by HPLC/Q-TOF MS. *Prev Nutr Food Sci* 2021, 26, 459-468.
8. Denev, P.; Kratchanov, C.; Ciz, M.; Lojek, A.; Kratchanova, M.G. Bioavailability and antioxidant activity of black chokeberry (*aronia melanocarpa*) polyphenols: in vitro and in vivo evidences and possible mechanisms of action: A Review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2012, 11, 471-489.
9. Bushmeleva, K.; Vyshtakalyuk, A.; Terenzhev, D.; Belov, T.; Parfenov, A.; Sharonova, N.; Nikitin, E.; Zobov, V. Radical Scavenging Actions and Immunomodulatory Activity of Aronia melanocarpa Propylene Glycol Extracts. *Plants* 2021, 10, 2458.
10. Banach, M.; Wiloch, M.; Zawada, K.; Cyplik, W.; Kujawski, W. Evaluation of Antioxidant and Anti-Inflammatory Activity of Anthocyanin-Rich Water-Soluble Aronia Dry Extracts. *Molecules* 2020, 25, 4055.
11. Liepiņa, I.; Nikolajeva, V.; Jākobsone, I. Antimicrobial activity of extracts from fruits of Aronia melanocarpa and Sorbus aucuparia. *Environmental and Experimental Biology* 2013, 11, 195-199.
12. Ma, Y.; Wei, L.; Xu, Q.; Wang, Y.; Li, Z.; Zhou, W.; Meng, X. Anthocyanin-rich phenolic extracts of black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) inflammation induced by lipopolysaccharide in raw 264.7 cells. *Appl Ecol Environ Res* 2021, 19, 581-596.
13. Ghendov-Moșanu, A. Compuși biologic activi de origine horticolă pentru alimente funcționale. TUM, Chisinau, 2018, 236.
14. Dey, S.; Nagababu, B.H. Applications of food color and bio-preservatives in the food and its effect on the human health. *Food Chemistry Advances*, 2022, 1, 100019.
15. Ghendov-Moșanu, A.; Cristea, E.; Sturza, R.; Niculaua, M.; Patras, A. Synthetic dye's substitution with chokeberry extract in jelly candies. *J. Food Sci. Technol.* 2020, 57, 4383-4394.
16. Opreș, O.; Lung I.; Soran, L.; Sturza, R.; Ghendov-Moșanu, A. Fondant candies enriched with antioxidants from aronia berries and grape marc. *Revista de chimie* 2020, 71, 74-79.
17. Ghendov-Moșanu, A. Obținerea și stabilizarea coloranților, antioxidanților și conservanților de origine vegetală pentru alimente funcționale. Ph.D. Teză, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Moldova 2021, 72 p.

18. Singleton, V.L.; Rossi, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic* 1965, 16, 144-158.
19. Spranger, I.; Sun, B.; Mateus, A.M.; de Freitas, V.; Ricardo-da-Silva, J. Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds. *Food Chem.* 2008, 108, 519-532.
20. Waterman, P.G.; Mole, S. *Analysis of Phenolic Plant Metabolites, Ecological Methods and Concepts*; Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, USA, 1994, 248.
21. Giusti, M.M.; Wrolstad, R.E. Characterisation and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *Curr. Protoc. Food Anal. Chem.* 2001, F1.2.1-F1.2.13.
22. Brand-Williams, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT Food Sci. Technol.* 1995, 28, 25-30.
23. OIV Method OIV-MA-AS2-11: R2006. In Determination of Chromatic Characteristics according to CIELab; International Methods of Wine and Must Analysis, International Organisation of Vine and Wine: Paris, France, 2013.
24. ISO 6658:2017. Sensory Analysis. Methodology. General Guidance; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2017.
25. AOAC. Official Methods of Analysis, 18th ed.; Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC, USA, 2000.
26. ISO 19660:2018. Cream. Determination of fat content. Acido-butyrometric method. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2018.
27. ISO 4833-2:2013/COR 1:2014. In Microbiology of the Food Chain - Horizontal Method for the Enumeration of Microorganisms-Part 2: Colony Count at 30 °C by the Surface Plating Technique-Technical Corrigendum 1; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2014.
28. Ghendov-Mosanu, A.; Cristea, E.; Patras, A.; Sturza, R.; Niculaua, M. Rose hips, a valuable source of antioxidants to improve gingerbread characteristics. *Molecules* 2020, 25, 5659.
29. Ścibisz, I.; Ziarno, M. & Mitek, M. Color stability of fruit yogurt during storage. *J Food Sci Technol* 2019, 56, 1997-2009.
30. Vinogradova, Y.; Vergun, O.; Grygorieva, O.; Ivanišová, E.; Brindza J. Comparative analysis of antioxidant activity and phenolic compounds in the fruits of Aronia spp. *Potr. S. J. F. Sci* 2020, 14, 393-401.
31. Lazarova, M.P.; Dimitrov, K.I.; Nikov, I.S.; Dzhonova, D.B. Polyphenols extraction from black chokeberry wastes. *Bulg. Chem. Commun.* 2016, 48 I, 442-445.
32. Denev, P.; Kratchanova, M.; Petrova, I.; Klisurova, D.; Georgiev, Y.; Ognyanov, M.; Yanakieva, I. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot) fruits and functional drinks differ significantly in their chemical composition and antioxidant activity. *J. Chem. (Hindawi)* 2018, Article ID 9574587.
33. Kokotkiewicz, A.; Jaremicz, Z.; Luczkiewicz, M. Aronia Plants: A Review of traditional use, biological activities, and perspectives for modern medicine. *J. Med. Food* 2010, 13, 255-269.
34. Gralec, M.; Wawer, I.; Zawada, K. 2019. Aronia melanocarpa: phenolics composition and antioxidant properties changes during fruit development and ripening. *Emir. J. Food Agric* 2019, 31, 214-221.
35. Tolić, M.-T.; Jurčević L., I.; Krbavčić P., I.; Marković, K.; Vahčić, N. Phenolic content, antioxidant activity and quality of chokeberry (*Aronia melanocarpa*) products. *Food Technol. Biotechnol.* 2015, 53, 171-179.
36. Mladin, P.; Mladin, Gh.; Oprea, E.; Rădulescu, M.; Nicola, C. Variability of the anthocyanins and tannins in berries of some *Lonicera caerulea* var. kamchatica, *Aronia melanocarpa* and *Berberis 224hunbergia* var. atropurpurea Genotypes. *Scientific Papers of the Research Institute for Fruit Growing* 2011, 27.
37. Park, H.M.; Hong, J.H. Physiological activities of Aronia melanocarpa extracts on extraction solvents. *Korean J. Food Preserv.* 2014, 21, 718-726.

38. Koca, I.; Karadeniz, B. Antioxidant properties of blackberry and blueberry fruits grown in the Black Sea Region of Turkey. *Sci. Hortic.* 2009, 121, 447-450.
39. Adel Pilerood, S.; Prakash, J. Evaluation of nutritional composition and antioxidant activity of Borage (*Echium amoenum*) and Valerian (*Valerian officinalis*). *J. Food Sci. Technol.* 2014, 51(5), 845–854.
40. Molaveisi, M.; Beigbabaei, A.; Akbari, E.; Noghabi, M.S.; Mohamadi, M. Kinetics of temperature effect on antioxidant activity, phenolic compounds and color of Iranian jujube honey. *Heliyon* 2019, 5, e01129.
41. Ostrowska-Ligeża, E.; Dolatowska-Żebrowska, K.; Wirkowska-Wojdyła, M.; Bryś, J.; Górka, A. Comparison of Thermal Characteristics and Fatty Acids Composition in Raw and Roasted Cocoa Beans from Peru (Criollo) and Ecuador (Forastero). *Appl. Sci.* 2021, 11, 2698.
42. Mohamad, R.; Agus, B.A.P.; Hussain, N. Changes of Phytosterols, Rheology, Antioxidant Activity and Emulsion Stability of Salad Dressing with Cocoa Butter During Storage. *Food Technol Biotechnol* 2019, 57, 59-67.
43. Wills, D. Water Activity and its Importance in Making Candy. *The Manufacturing Confectioner* 1998, 71.
44. Tanaka, T.; Tanaka, A. Chemical components and characteristics of black chokeberry. *J Jpn Soc Food Sci Technology* 2001, 48, 606-610.
45. Zhang, Y.; Zhao, Y.; Liu, X.; Chen, X.; Ding, C.; Dong, L.; Zhang, J.; Sun, S.; Ding, Q.; Khatoom, S.; Cheng, Z.; Liu, W.; Shen, L.; Xiao, F. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) as a new functional food relationship with health: an overview. *Journal of Future Foods* 2021, 1, 168-178.
46. Decision of the Government of the Republic of Moldova no. 204 of 11-03-2009 regarding the Approval of the Confectionery Technical Regulation. Available online: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=114289&lang=ro.
47. Cisowska, A.; Wojnicz, D.; Hendrich, A. Anthocyanins as antimicrobial agents of natural plant origin. *Natural Product Communications*, 2011, 6, 149-156.
48. Heinonen M. Antioxidant activity and antimicrobial effect of berry phenolics a Finnish perspective. *Mol Nutr Food Res.* 2007, 51, 684-691.
49. Daoutidou, M.; Plessas, S.; Alexopou-los, A.; Mantzourani, I. Assessment of Antimicrobial Activity of Pomegranate, Cranberry, and Black Chokeberry Extracts against Foodborne Pathogens. *Foods* 2021, 10, 486.
50. Machado, T.D.; Leal, I.C.R.; Amaral, A.C.F.; dos Santos, K.R.N.; da Silva M.G.; Kuster, R.M. Antimicrobial ellagitannin of *Punica granatum* fruits. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2002, 13, 606-610.
51. Decision of the Government of the Republic of Moldova no. 221 of 16.03.2009. Regarding the approval of the Rules on microbiological criteria for food products. 2009, 59-61. Available online: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=119439&lang=ro.
52. Kumar, S.; Pandey, A.K. Chemistry and biological activities of flavonoids: An overview. *Sci. World J.* 2013, 16275016.
53. Enaru, B.; Drețcanu, G.; Pop, T.D.; Stănilă, A.; Diaconeasa, Z. Anthocyanins: Factors Affecting Their Stability and Degradation. *Antioxidants* 2021, 10, 1967.
54. Ghendov-Moșanu, A.; Ungureanu-Iuga, M.; Mironeasa, S.; Sturza, R. Aronia Extracts in the Production of Confectionery Masses. *Appl. Sci* 2022, 12, 7664.
55. Magomedov, G.; Plotnikova, I.; Zhuravlev, A.; Shevjakova, T.; Popova, A. Sovershenstvovanie tehnologii mini-zefira (marshmjellou) na zhelatine, *Konditerskoe i Hlebopekarnoe Proizvodstvo* 2014, 6-12.
56. Prado, M.; Godoy, H. Corantes artificiais em alimentos. *Alimentos Nutrição* 2003, 14(2), 237-250.
57. Cosentino, H. *Efeitos da Radiação Ionizante em Corantes Naturais de Uso Alimentício*, Thesis Doctorate in Science, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005, 149.

58. Durinezio Jose de Almeida; Bennemann, G.; Bianchi, C.; Freitas, G. Colorful, cute, attractive and carcinogenic: The dangers of dyes, *Cancer Research Journal* 2014, 2(6-1), 42.
59. Block, G.; Patterson, B.; Subar, A. Fruit, vegetables, and cancer prevention: A review of the epidemiological evidence, *Nutrition Cancer* 1992, 18, 1-29.
60. Bonina, F.; Leotta, C.; Scalia, G.; Puglia, C.; Trombetta, D.; Tringali, G. Evaluation of oxidative stress in diabetic patients after supplementation with a standardised red orange extract. *Diabetes, Nutrition & Metabolism* 2002, 15, 1-19.
61. Felgines, C.; Talavera, S.; Texier, O.; Gil-Izquierdo, A.; Lamaison, J. L.; Remesy, C. Blackberry Anthocyanins Are Mainly Recovered from Urine as Methylated and Glucuronidated Conjugates in Humans, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2005, 53, 7721-7727.
62. Ferruzzi, M.; Blakeslee, J. Digestion, absorption, and cancer preventative activity of dietary chlorophyll derivatives, *Nutrition Research* 2007, 27, 1-12.
63. Ercisli, S. Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa* spp.) species, *Food Chemistry* 2007, 104, 1379-1384.
64. Chai, J.; Ding, Z. Nutrients composition of *Rosa laevigata* fruits, *Science Technology in Food Industry* 1995, 3, 26-29.
65. Demir, F.; Ozcan, M. Chemical and technological properties of rose (*Rosa canina* L.) fruits grown wild in Turkey. *Journal Food Engineering* 2001, 47, 333-336.
66. Türkben, C.; Uylaser, V.; Incedayi, B.; Celikkol, I. Effects of different maturity periods and processes on nutritional components of rosehip (*Rosa canina* L.). *Journal of Food, Agriculture and Environment* 2010, 8, 26-30.
67. Duru, N.; Feryal, K.; Erge, H. Changes in Bioactive Compounds, Antioxidant Activity and HMF Formation in Rosehip Nectars During Storage. *Food and Bioprocess Technology* 2012, 5 (7), 2899-2907.
68. Szentmihályi, K.; Vinkler, P.; Lakatos, B.; Illés, V.; Then, M. Rose hip (*Rosa canina* L.) oil obtained from waste hip seeds by different extraction methods. *Bioresource Technology* 2002, 82 (2), 195-201.
69. Rein, E.; Kharazmi, A.; Winther, K. A herbal remedy, Hyben Vital (stand. powder of a subspecies of *Rosa canina* fruits), reduces pain and improves general wellbeing in patients with osteoarthritis: a double-blind, placebo-controlled, randomised trial. *Phytomedicine* 2004, 11, pp.383-391.
70. Ninomiya, K.; Matsuda, H.; Kubo, M.; Morikawa, T.; Nishida, N.; Yoshikawa, M. Potent antiobese principle from *Rosa canina*: structural requirements and mode of action of trans-tiliroside. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2007, 17, 3059-3064.
71. Miller, D.; Schrickler, B.; Rasmussen, R.; van Campen, D. An in vitro method for estimation of iron availability from meals. *The American Journal of Clinical Nutrition* 1981, 34(10), 2248-2256.
72. Demir, N.; Yioldiz, O.; Alpaslan, M.; Hayaloglu, A.A. Evaluation of volatiles, phenolic compounds and antioxidant activities of rose hip (*Rosa* L.) fruits in Turkey. *LWT Food Sci. Technol.* 2014, 57, 126-133.
73. Czyzowska, A.; Klewicka, E.; Pogorzelski, E.; Nowak, A. Polyphenols, vitamin C and antioxidant activity in wines from *Rosa canina* L. and *Rosa rugosa* Thunb. *J. Food Compos. Anal.* 2015, 39, 62-68.
74. Ercisli, S. Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa* spp.) species. *Food Chem.* 2007, 104, 1379-1384.
75. Skrypnik, L.; Chupakhina, G.; Feduraev, P.; Chupakhina, N.; Maslennikov, P. Evaluation of the rose hips of *Rosa canina* L. and *Rosa rugosa* Thunb. as a valuable source of biological active compounds and antioxidants on the Baltic Sea coast. *Pol. J. Nat. Sci.* 2019, 34, 395-413.
76. Andersson, S.C.; Rumpunen, K.; Johansson, E.; Olsson, M.E. Carotenoid content and composition in rose hips (*Rosa* spp.) during ripening, determination of suitable maturity marker and implications for health promoting food products. *Food Chem.* 2011, 128, 689-696.

77. Ghendov-Moșanu, A.; Cojocari, D.; Balan, G.; Sturza, R. Antimicrobial activity of rose hip and hawthorn powders on pathogenic bacteria. *Journal of Engineering Science*, 2018, 4, 100-107.
78. Savvin, P.; Bolotov, V. The study of antioxidant properties of fruit jelly. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2008, 4, 177-179 [in Russian].
79. Ghendov-Moșanu, A. The use of dog-rose (*Rosa canina*) fruits in the production of marshmallow-type candy. *Revista Food and Environment Safety*, 2018, 1, 59-65.
80. Cmirnov, Ye. V. *Pishchevyye krasiteli*. Spravochnik. Izdatel'stvo, SPb.: Professiya, 2009, pp.352.
81. Bolotov, V.M.; Nechayev, A.P.; Sarafanova, L.A. *Pishchevyye krasiteli: klassifikatsiya, svoystva, analiz, primeneniye*. Izdatel'stvo: SPb: GIOR, 2008, pp.240.
82. Garima, S.; Harish, K. S. Food caramels: Review *J Food Sci Technol*. 2014, 51(9), pp.1686-96. doi: 10.1007/s13197-012-0633-z.
83. Thomas, A. Caramel color safety - An update Review *Food Chem Toxicol*. 2018, 111(1), pp.578-596. doi: 10.1016/j.fct.2017.12.004.
84. Decision of the Government of the Republic of Moldova No. 229 of 29.03.2013. Regarding the Approval of the Sanitary Regulation on Food Additives. 2013. Available online: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=109707&lang=ro.
85. Bantea-Zagareanu, V.; Sandu, Iu.; Baerle, A. Changing the ratio of biologically active compounds in the nut kernel film in sweets. *Perspectives and Problems of Integration in the European Research and Education Area 2022*, 9(1), Cahul: USC, 377-378.
86. Bantea-Zagareanu, V. Use of walnuts (*Juglans regia L.*) waste from physical extraction of oil to produce flour and sweets. *Food and Environment Safety Journal* 2018, 27(1), 74-80.
87. Ghendov-Moșanu, A.; Bantea-Zagareanu, V.; Tatarov, P. The use of walnut flour (*Juglans regia L.*) in the manufacture of Amaretti biscuits. *Meridian Engineering* 2016, 3, 62-65.
88. Breahna, N.; Sturza, M.; Dodon, A.; Bantea-Zagareanu, V. Aspects of the use of spirulina in the confectionery industry. In: *Materials of the Technical-Scientific Conference of Collaborators, PhD Students and Students*. Tehnica-UTM, Chisinau, 2018, 2, 13-16.
89. Rusu, M.E.; Fizesan, I.; Pop, A.; Mocan, A.; Gheldiu, A.M.; Babota, M.; Vodnar, D.C.; Jurj, A.; Berindan-Neagoe, I.; Vlase, L.; Popa, D.S. Walnut (*Juglans regia L.*) Septum: Assessment of Bioactive Molecules and In Vitro Biological Effects. *Molecules* 2020, 25(9), 2187.
90. Frolova, N.A.; Peznichenko, I.Yu. Kompozitsiya ingrediyyentov dlya prigotovleniya obogashchennogo konditerskogo izdeliya tipa irisa tirazhennogo. Patent RU2687459C1.
91. Khvorost, O. P.; Malyy, V. V.; Serbin, A. G. Ellagovaya kislota, rasprostranennost' v rastitel'nom mire i aspekty biologicheskogo Provizor. zhurn. 1998, 22, 36-37.
92. Bas'kina, V.A.; Kondratova, I.I.; Tadeush, A.I. Sposob proizvodstva irisa i kompozitsiya dlya yego osushchestvleniya. Patent 4374.
93. Merkushkin, A.N.; Murav'yev, A.S.; Gruzintsev, A.P.; Gyatkova, S.P. Sposob proizvodstva irisa s nachinkoy Pravoobladateli Otkrytoye aktsionernoye obshchestvo Lamzur. Patent 219.016.BF36.
94. Chavan, U.D.; Shegade, S.L.; Karma, B.R.; Dalvi, U.S. Studies on Preparation of Toffee from Guava. *Int. J. Adv. Res. Biol. Sci* 2016, 3(1), 99-111.
95. Domale, J.N.; Kotecha, P.M.; Pawar, V.D. Studies on preparation of toffee from Aonla pulp. *Beverage and Food World* 2008, 35(9), 39-40.
96. Koohestani, M. B.; Sahari, M. A.; Barzegar, M. The effect of jujube powder incorporation on the chemical, rheological, and sensory properties of toffee. *Food Sci Nutr*. 2018, 19(2), 678-688. doi: 10.1002/fsn3.912.
97. Krylova, E. N.; Savenkova, T. V.; Mavrina, Ye. N. Sposob proizvodstva tirazhennogo irisa. Patent 216.012.
98. Baerle, A.; Tatarov, P.; Sandu, Iu. Polyphenols and naphthoquinones extraction from walnuts pellicula: the impact on kernels quality. *Journal of Engineering Science* 2020, 27(2), 145-153. doi: 10.5281/zenodo.3784368.

99. Radu, O. Food compositions based on walnut oil (*Juglans regia* L.) resistant to oxidative degradation. Doctoral thesis in technology. UTM, Chisinau, 2020, 150.
100. Zelazko, A. RGB colour model. *Encyclopedia Britannica*, 2022. Available online: <https://www.britannica.com/science/RGB-colour-model>.
101. Color picker, calculator and generator with high precision and contrast test. Available online: <http://colorizer.org/>
102. Gurev, A.; Dragancea, V.; Baerle, A.; Netreba, N.; Boestean, O.; Haritonov, S; Gaina, B. Properties of winemaking by-products of *Feteasca Neagra* grape seeds. *Chemistry Journal of Moldova - General, Industrial and Ecological Chemistry* 2022, 17(2), 50-61.
103. Popescu, L.; Ghendov-Moșanu, A; Baerle, A.; Savcenco, A.; Tatarov, P. Color stability of yogurt with yellow food dye from safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *Journal of Engineering Sciences* 2022, 29 (1), 142-150.
104. Pavlova N.S. Sbornik osnovnykh retseptur sakharistykh konditerskikh izdeliy. *GIORD* 2000, 232.
105. Smirnova, M. K.; Ivanushko, L. S. Retseptury na konfety i iris. *Pishchevaya promyshlennost'* 1971, 824.
106. Sengar, G.; Sharma, H. K. Food caramels: a review. *J Food Sci Technology* 2014, 51(9), 1686-1696. doi: 10.1007/s13197-012-0633-z.
107. Mendenhall, H.; Hartel, R. W. Protein content affects caramel processing and properties. *Journal of Food Engineering* 2016, 186, 58-68.
108. Tekhnologiya konditerskogo proizvodstva. Proizvodstvo irisa. Disponibil online: https://msd.com.ua/tehnologiya-konditerskogo-proizvodstva/proizvodstvo-irisa/?fbclid=IwAR2DHq8Z1fhN_6K94aWLkm7xMLdl8P9qRzpqJwGIZvwCXg6SS8hwLz5eo5g.
109. ISO 750:1998. Fruit and vegetable products-In Determination of Titratable Acidity. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1998.
110. Sandulachi, E. *Water activity in food products*: Monograph. Tehnica-UTM, Chisinau, Moldova, 2020, 208.
111. Pankaj, B. P.; Umezuruike, L. O.; Fahad, Al-Julanda.; Al-Said. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods. *Food and Bioprocess Technology* 2013, 6, 36–60. doi: 10.1007/s11947-012-0867-9.
112. Konica Minolta Chroma Meter CR-400/410 instruction manual, 2002-2013, 9222-1878-20. http://www.konicaminolta.com/instruments/download/instruction_manual/color/pdf/cr-400-410_instruction_eng.pdf
113. ISO 12647-2:2004/Amd.1:2007(E) 2007-04-15 Disponibil online: <https://cielab.xyz/>.
114. Popescu, L.; Bantea-Zagareanu, V.; Gudima, A. *Sensory analysis of food products*. Tehnica-UTM, Chișinau, Moldova, 2020, 84.
115. Baerle A., Savcenco A., Tatarov P., Fetea F., Ivanova R., Radu O. Stability limits of a red Carthamin–cellulose complex as a potential food colourant. *Food & Functions* 2021, 2, 8037-8043.
116. McKenzie, E.; Lee, Soo-Yeun. Sugar reduction methods and their application in confections: a review. *Food Sci Biotechnology* 2022, 31(4), 387-398. doi: 10.1007/s10068-022-01046-7.
117. Mayhew, E. J.; Schmidt, S. J.; Lee, S. Y. Sensory and Physical Effects of Sugar Reduction in a Caramel Coating System. *Journal of food science* 2017, 82(8), 1935-1946. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13785>
118. Ergun, R.; Lietha, R.; Hartel, R W. Moisture and shelf life in sugar confections. Review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2010, 50(2), 162-92. doi: 10.1080/10408390802248833.
119. Bantea-Zagareanu, V. Assurance of quality and shelf life of marmalade. Scientific papers Horticulture Series, USAMV Iași. 2018, 61(2), 405-414. http://www.uaiasi.ro/revista_horti/files/Nr2_2018/58.%20Bantea-Zagreanu%20V..pdf.
120. Burluc, R. *Technology and quality control of sugar products*. Galatians. 2009, 120.

121. Ghendov-Moșanu, A. Biologically active compounds of horticultural origin for functional foods: Monograph. Chisinau: Tehnica-UTM, 2018, 236 p.
122. Shen, P.; Walker G. D.; Yuan, Y., Reynolds, C.; Stacey, M.A.; Reynolds, E.C. Food acid content and erosive potential of sugar-free confections. *Australian Dental Journal* 2017, 62(2), 215-222. doi: 10.1111/adj.12498.
123. Tatarov, P.G. *Food chemistry*. Tehnica-UTM, Chișinau, Moldova, 2017, Chisinau, UTM, 450. [in Romanian].
124. Evtuugin, D.D.; Magina, S.; Evtuguin, D.V. Recent Advances in the Production and Applications of Ellagic Acid and Its Derivatives. A Review. *Molecules* 2020, 25(12), pp.2745.
125. Sarafanova, L. A. Primeneniye pishchevykh dobavok v konditerskoy promyshlennosti. In: *PROFESSIYA*, Sankt-Peterburg, 2010, .73-74.
126. Sarafanova, L. A. Pishchevyye dcbavki, Entsiklopediya, Sankt-Peterburg, In: *GIORD* 2004, 193-195.
127. Machado, T. B.; Leal, I.C.R.; Amaral, A.C.F.; Santos, K.R.N.; Silva M.G.; Kuster, R.M. Antimicrobial ellagitannin of *Punica granatum* fruits. *J. Braz. Chem.* 2002, 13 (5), 606-610. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532002000500010>
128. D'Angeli, F.; Malfa, G. A.; Garozzo, A.; Volti, G. L.; Genovese, C.; Stivala, A.; Nicolosi, D.; Attanasio, F.; Bellia, F.; Ronsisvalle, S.; Acquaviva, R. Antimicrobial, Antioxidant, and Cytotoxic Activities of *Juglans regia* L. Pellicle Extract. *Antibiotics (Basel)* 2021, 10(2), 159. doi: 10.3390/antibiotics10020159.
129. Żurek, N.; Pawlowska, A.; Pycia, K.; Grabek-Lejko, D.; Kapusta I. T. Phenolic Profile and Antioxidant, Antibacterial, and Antiproliferative Activity of *Juglans regia* L. Male Flowers. *Molecules* 2022, 27(9), 2762. doi: 10.3390/molecules27092762.
130. Dragoni, J.; Balzaretto, C; Ravaretto, R. Seasonality of the microflora in environments of confectionery production. *Industria Alimentari* 1989, 28, 481-486.
131. Lenovich, L. M.; Konkell, P.J. Confectionery products. In C. Vanderzant & D.F. Splittstoesser (Eds.), *Compendium of methods for the microbiological examination of foods*. Washington, DC: *American Public Health Association* 1992, 3, 1007-1018.
132. Hopko, I. *Food hygienic aspects of the confectionery industry*. 1979, Edesipar, 30, 8 [In Hungarian].
133. Thompson, S. Microbiological Spoilage of High-Sugar Products *Food Microbiology and Food Safety book series (FMFS)*. *Compendium of the Microbiological Spoilage of Foods and Beverages*, 2009, pp.301-324. Disponibil online: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4419-0826-1_11.
134. Bantea-Zagareanu, V. Application of walnut oil cake in sweets manufacturing. *The international conference Biotechnologies, present and perspective* 2017, Suceava, Romania, pp.9.
135. Bantea-Zagareanu, V. Effects of defatted walnut meal as a potential ingredient in bread: physicochemical, rheological, functional and sensory properties. *Journal of Engineering Science* 2023, 30(1), 187-206.
136. Steiner, A. E.; Foegeding, E. A.; Drake, M. Descriptive analysis of caramel texture. *Journal of Sensory Studies* 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2003.tb00390.x>.
137. Campos,R; Narine S.S.; Marangoni A.G. Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard. *Food Research International* 2002, 35(10), 971-981 [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00159-X](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00159-X).
138. James, G. Color Measurement in Foods. *Laboratory Food technology*, 2003.
139. Banu, C. Quality and sensory analysis of food products. *AGIR*, Bucharest, 2007, pp.574.

CAPITOLUL IX. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE FERMENTARE A STRUGURILOR ÎN VEDEREA MAJORĂRII CONȚINUTULUI DE SUBSTANȚE BIOLOGICE ACTIVE

Ecaterina COVACI, Anatol BALANUȚĂ, Iurie SCUTARU, Aliona SCLIFOS

Din timpuri străvechi via și vinul au însoțit existența umană. Alături de pâine și ulei de floarea soarelui, vinul face parte din triada sacră a omenirii. Folosirea vinului este consemnată în diferite scene sculptate, gravate, pictate, desenate și este menționată în vechile scrieri – hieroglifă, cuneiformă, etc.

În ultimele decenii, piața produselor alimentare și preparatelor culinare a devenit extrem de dinamică. Aceasta evoluție se explică prin creșterea exigențelor și diversificarea necesităților consumatorilor, astfel încât producătorii sunt provocați să dezvolte și să obțină produse noi care să corespundă sub toate aspectele cerințelor.

Vinul este o băutură alcoolică complexă, care conține numeroși compuși, capabili să influențeze calitatea, autenticitatea și tipicitatea. În producția de vin, compoziția strugurilor în momentul culegerii este un factor cheie în calitatea vinului rezultat. La recoltare, concentrația de polifenoli din boabele de struguri depinde de soiul de viță de vie și este influențată de viticultura și factorii de mediu. Diferitele metode și tratamente tehnologice utilizate în timpul producerii vinurilor, de asemenea, afectează în mod semnificativ compoziția fenolică finală. Acestea includ tipul de extracție și timpul de contact, precum și tratamentele termice, enzimatic și de stabilizare.

9.1. Cuantificarea conținutului de substanțe biologice active în soiurile autohtone

Trăim într-o societate consumetristă aflată într-o permanentă dezvoltare. Prin urmare, societatea de consum presupune o tot mai mare circulație a produselor alimentare și vinurilor noi pe piață, cu o viteză tot mai mare și cu un ciclu de viață din ce în ce mai scurt.

Piața vinurilor este complexă, afectată puternic de evoluțiile favorabile sau nefavorabile determinate de obișnuințele alimentare și comportamentul de cumpărare al consumatorilor. Chiar dacă piețele dominante (europeană și nord americană) par mai degrabă stabile, tendințele au o scădere constantă a cererii și o modificare a preferințelor consumatorilor către vinul de calitate specifice unei regiuni vitivinicole în detrimentul vinurilor obținute din soiurile europene cultivate pe areale viticole masive [1].

Originalitatea și tipicitatea produsului prezent pe piață este un factor de decizie important în alegerea lui de către consumator, de aceea se consideră oportună și necesară plasarea unor vinuri obținute din soiuri autohtone locale specifice arealelor viti-vinicole din RM, în vederea creșterii producției vinicole competitive pe piețele internaționale.

Soiurile autohtone și cele de selecție nouă posedă proprietăți deosebite – asigură recolte stabile și de calitate pentru fabricarea unor vinuri autentice, veritabile, cu arome deosebite, inclusiv pentru vinurile cu indicație geografică protejată (IGP) și denumire de origine protejată (DOP), solicitate pe piața internă și externă. Este bine cunoscut faptul că, acestea se deosebesc de soiurile tradițional-europene, prin originalitate proprie, căci cresc doar în solurile noastre și în condițiile climatice de la noi din țară creându-le acel efect renumit de *terroir*. Expresia *terroir* se folosește ca un concept-umbrelă, care încorporează toate trăsăturile distincte ale unei anumite zone viticole, cu efect asupra gustului și calității vinului. În general este folosit pentru a descrie modul în care particularitățile regiunii respective: clima, solul, poziția geografică și tradiția influențează vinul produs în acea regiune sau țară [2].

Soiurile autohtone permit obținerea unor vinuri individualizate, cu potențial economic înalt, dar fiind în minoritate în ultimii 10-15 ani. Toate țările lider la capitolul producerii vinurilor și-au creat imaginea prin soiurile lor autohtone, ca exemplu Germania prin varietățile de Risling și

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Silvaner, Georgia cu Saperavi și Rkasiteli, renumitul Chardonnay din Franța și Italia cu Prosecco. La nivel național conform specificațiilor Oficiului Național al Viei și Vinului (ONVV), soiurile autohtone de struguri includ: Rara Neagră și grupul Feteasca (Neagră, Regală și Albă) [3, 4].

Republica Moldova rămâne a fi țara cu cea mai mare densitate a podgoriilor din întreaga lume. În baza preferințelor consumatorilor de vinuri pe plan național și internațional tendința de consum a vinurilor cu tipicitate și originalitate a crescut semnificativ în ultimii 5-10 ani. Ca rezultat, în 2019 suprafața totală cultivată cu vită de vie constituia 128 000 ha, pe o suprafață de 74200 ha erau plantate soiuri tehnice, dintre care 48230 ha cu soiuri albe și 25970 ha respectiv soiuri roșii. Pe parcursul anului vitivinicol 2019, suprafața podgoriilor cu soiuri autohtone și soiuri din noua selecție a crescut cu 15% față de 2018, ajungând la suprafața soiurilor autohtone de 1062 ha. Mai mult, suprafața podgoriilor cu soiuri tehnice înregistrate în Registrul Vitivinicol (RVV) a ajuns până la 30000 ha, în creștere cu 40% față de aceeași perioadă a anului 2018 [5].

În baza relatărilor ONVV la conferința națională a filierei vitivinicole ediția a VI-a (31.03.2023) la finele anul 2022 suprafața totală cultivată cu vită de vie constituie 122 000 ha, suprafață de 67400 ha se cultivă soiuri tehnice pentru vin. Suprafața podgoriilor cu soiuri autohtone înregistrate în Registrul Vitivinicol a constituit 1602 ha din totalul de 44000 ha suprafețe cu soiuri pentru vin înregistrate în RVV național. Procesul de majorare a suprafețelor cultivate național cu soiuri autohtone și cele de selecție nouă (Alb de Onițcani, Codrinschi, Viorica, Legenda și Riton) decurge destul de anevoios, deoarece de-a lungul anilor fabricile de vin au neglijat varietățile locale, iar ca urmare nu au fost multiplicat suficient la nivel de pepinierii autorizate [6].

O situație mai îmbucurătoare referitor la cultivarea acestor soiuri autohtone este în România, (Figura 9.1) considerată una din marile țări viticole ale lumii. Conform ultimului recensământ 2021, suprafața totală din cele 9 regiuni viticole naționale a fost estimată la 243000 ha vie dintre care 242000 ha vii pe rod, la care se adaugă 1000 ha vii tinere. Teritorial plantațiile pentru struguri de vin ocupă 82 % din suprafața viticolă totală, iar producția de vinuri se situează la nivelul a 5 - 6 milioane hl anual.

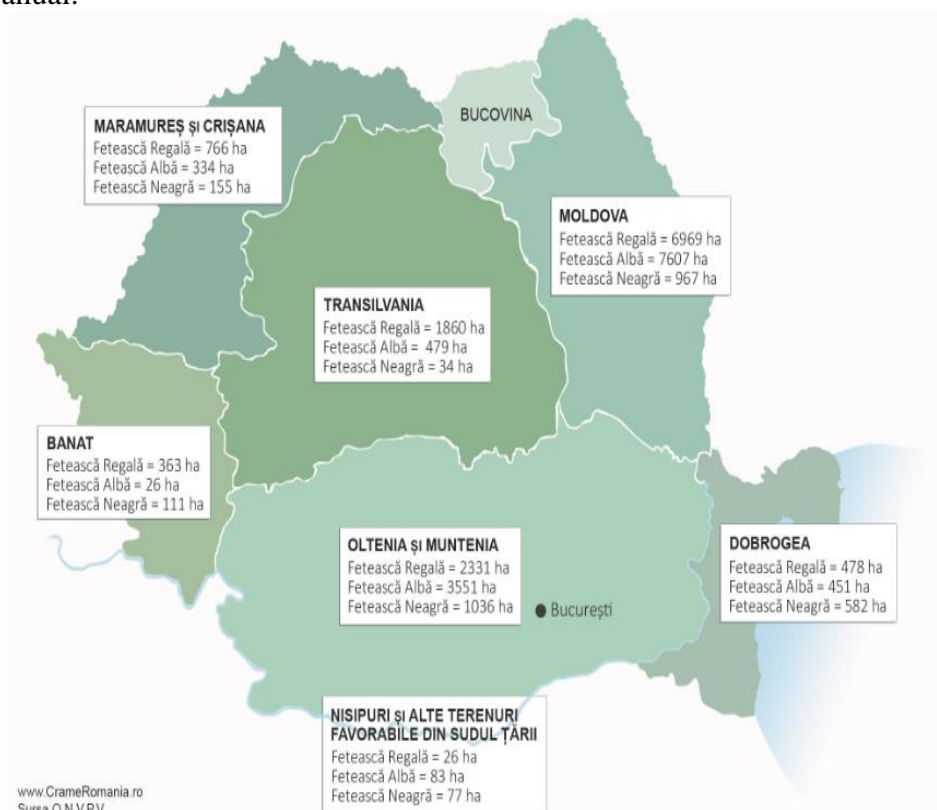


Figura 9.1 Suprafețele de viță de vie din grupa Feteasca cultivate pe teritoriul României [7].

Materiale și metode. Procesul tehnologic de procesare a strugurilor și obținere a vinurilor în cadrul studiilor practice a fost realizat în cadrul secției de microvinificație a departamentului Oenologie și Chimie, iar cercetările științifice în cadrul Centrului de Cercetări Oenologice, UTM.

Controlul tehnologic și determinarea calității strugurilor și vinurilor s-a efectuat prin utilizarea metodelor instrumentale de analiză ce se bazează pe relațiile existente între proprietățile fizico-chimice și structura chimică a substanțelor constitutive. Astfel, determinarea indicilor fizico-chimici și de calitate a vinurilor materie primă s-a realizat prin metode moderne de analiză recomandate în standardele naționale (RT nr. 708 din 20-09-2011 „Metode de analiză în domeniul fabricării vinurilor” [8] și indicii organoleptici HG nr. 810 din 29-10-2015, regulamentul privind modul de evaluare a caracteristicilor organoleptice ale produselor vitivinicole prin analiză senzorială) [9] și OIVV (Culegeri de metode internaționale de analiză a vinurilor și musturilor) [10]. În vederea stabilirii valorice a unor indici cromatici și specifici profilului antocianic au fost utilizate metodele de analiză prezente în literatura de specialitate și incluse în referințele bibliografice citate în acest subcapitol.

Rezultate și discuții. După cum se cunoaște pentru o calitate excelentă și o autenticitate a produsului finit, este importantă calitatea materiei prime utilizate la procesare. Pentru evaluarea compușilor fenolici din struguri și a dinamicii lor până la recoltare, s-au determinat prin metoda Glories standard: indicele de polifenoli; potențialul antocianic total, potențialul antocianic total extractibil; procentul de antocieni extractibili și maturitatea semințelor, descrise în Tabelul 9.1.

Tabelul 9.1.

Valoarea indicilor specifici maturității fenolice a strugurilor din soiurile autohtone Rara Neagră și Feteasca Neagră (recolta anului 2020) [11]

Parametrii analitici studiați	Proveniența strugurilor, regiunea vitivinicolă				
	Feteasca Neagră			Rara Neagră	
	Nisporeni	Purcari	Mileștii Mici	Purcari	Alexandru Ioan Cuza
SFT, mg AG/L	1259 ± 22	1857 ± 30	1768 ± 34	1247 ± 16	1765 ± 28
Conținut antocieni, mg M3G/L	578 ± 16	725 ± 16	681 ± 25	418 ± 22	520 ± 20
Procentul de antocieni extractibil, %	51 ± 3,7	59,4 ± 4,9	67,5 ± 5,0	72 ± 3,1	68,5 ± 3,7
IPT	70,4 ± 4	60,4 ± 3	66 ± 4,2	19,6 ± 2,5	22 ± 2,8
Taninuri din pieleț, mg/g	23,3 ± 3,4	21,8 ± 2,5	27,1 ± 2	26,5 ± 2,3	28,4 ± 3,7
Taninuri din semințe	47,5 ± 4,6	37 ± 5	38,5 ± 5,7	56,5 ± 9,6	45,4 ± 7,5
Maturitatea semințelor, %	70 ± 6	61,8 ± 5	58,5 ± 3,3	57,12 ± 8,3	67,2 ± 12,5
Conținut zaharuri, g/L	201 ± 4,4	218 ± 3,4	224 ± 5	214 ± 5	223 ± 3
Aciditatea total g AT/L	6,52 ± 1,4	5,8 ± 0,4	6,25 ± 1	5,86 ± 0,8	6,06 ± 0,5
Masa 100 boabe, g	158 ± 2	168 ± 7	189 ± 3	155 ± 5	176 ± 4

Acumularea și evoluția compușilor fenolici în struguri este rezultanta raportului dintre viteza lor de sinteză și cea de transformare în timpul coacerii, conținutul lor fiind variabil, în funcție de

soi, gradul de maturare al strugurilor, condițiile climatice ale arealului de cultură și nu în ultimul rând de practicile agricole utilizate. Generalizând, valoarea conținutului total al strugurilor variază în limitele 1259 ÷ 1857 mg AG/L și extractibilitatea compușilor fenolici între 51 ÷ 72 % [11].

În Figura 9.2 cel mai înalt vârf al cromatogramei HPLC a fost înregistrat pentru compusul malvidin-3-O-glucozidă, echivalentul a $22,08 \pm 0,13$ mg C3G/g SU. Rezultatele sunt similare cu cele obținute de Stănciuc et al. (2017), care au raportat 14 antocieni, iar malvidin-3-O-glucozida fiind, de asemenea, antocianina majoră cu conținut de 18,46 mg C3G/g SU [12].

Similar musturile din Fetească Neagră au prezentat cromatograme care descriu un conținut procentual maxim al malvidol-3-monoglucozidei cuprins între 54,8 ÷ 62,4 % pentru anul de recoltă 2020.

Pentru anul de recoltă 2021 s-au observat în toate arealele viticole valori substanțiale de malvidol-3-monoglucozid, acestea fiind preponderent în jur de 60%, cu un maxim de 65,8 % la podgoriile Mercești. Celelalte forme antocianice au o pondere în limitele 5 ÷ 12 % pentru petunidin-3-monoglucozida, iar pentru următoarele 3-5 forme antocianice valoric s-au atins ponderi de până la 11,5 % maxim.

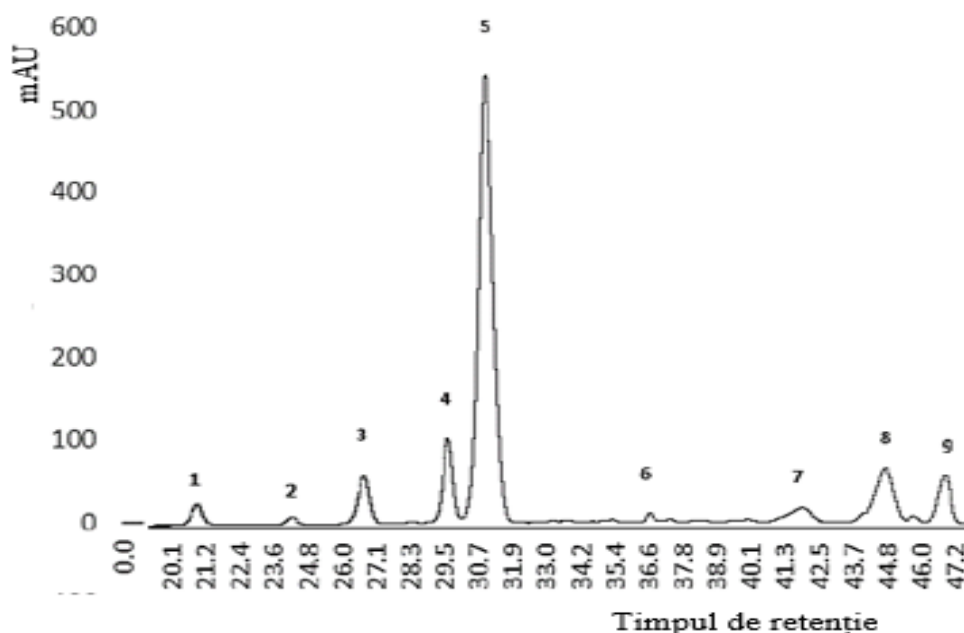


Figura 9.2 Cromatograma HPLC a pielței soiului Rara Neagră la 520 nm [12].

1 – delphinidin-3-glucozidă; 2 – cyanidin-3-glucozidă; 3 – petunidin-3-glucozidă; 4 – pelargonidin-3-glucozidă; 5 – malvidin-3-glucozidă; 6 – cyanidină; 7 – peonidin-3-coumarylglucozidă; 8 – peonidină.

În urma calculelor efectuate cantitatea totală de antociani monoglucozidici în mustul *Fetească Neagră* variază între 368,5 mg/L și 437,4 mg/l, iar *Rara Neagră* respectiv în limitele 264,18 ÷ 296,8 mg/L. S-a remarcat faptul că antocianii monoglucozidici din must variază de la un an la altul și de la un soi la altul, dar reprezintă valori generoase de antociani [13].

În dinamica celor 3 ani vitivinicoli 2020-2022 s-a stabilit că condițiile climatice ale anilor de studiu au influențat diferit potențialul polifenolic de la soi la soi. Soiul *Fetească Neagră* se colorează bine și în anii cu mai puține resurse heliotermice (2021), permițând din acest punct de vedere extinderea ariei sale de cultură și spre zonele cu mai puține ore de strălucire a soarelui. La soiul Rara Neagră potențialul polifenolic este în mai mare măsură influențat de numărul orelor de strălucire a soarelui, Tabelul 9.2.

Tabelul 9.2.

Caracteristica agrobiologică a soiului Rară Neagră, regiunea Ștefan Vodă [13]	
Caracteristici	Valoarea parametrilor
Perioada de maturare tehnologică a strugurilor	medie spre târzie
Recoltarea medie la hectar	6,8 t
Forma strugurelui	rar rămușos
Mărimea medie a strugurelui, lungime x lățime	135×215 mm
Tipul solului	Argilo-nisipos
Altitudinea	120 m
Expoziția pantei	Sud-est
Înclinarea pantei	6 grade
Precipitații anuale	468,4 mm
Forma de conducere	Royat bilaterală
Schema plantării	2,75×1,3 m
Densitatea	2600 vite/ha
Recolta medie la butuc	2,6 kg

În procesul tehnologic de procesare a strugurilor conținutul SBA denotă o evoluție ascendentă la macerare-fermentație după care descendentă pe durata stabilizării și maturării de durată a vinurilor roșii din soiul *Rară Neagră*, Figura 9.3 [14].

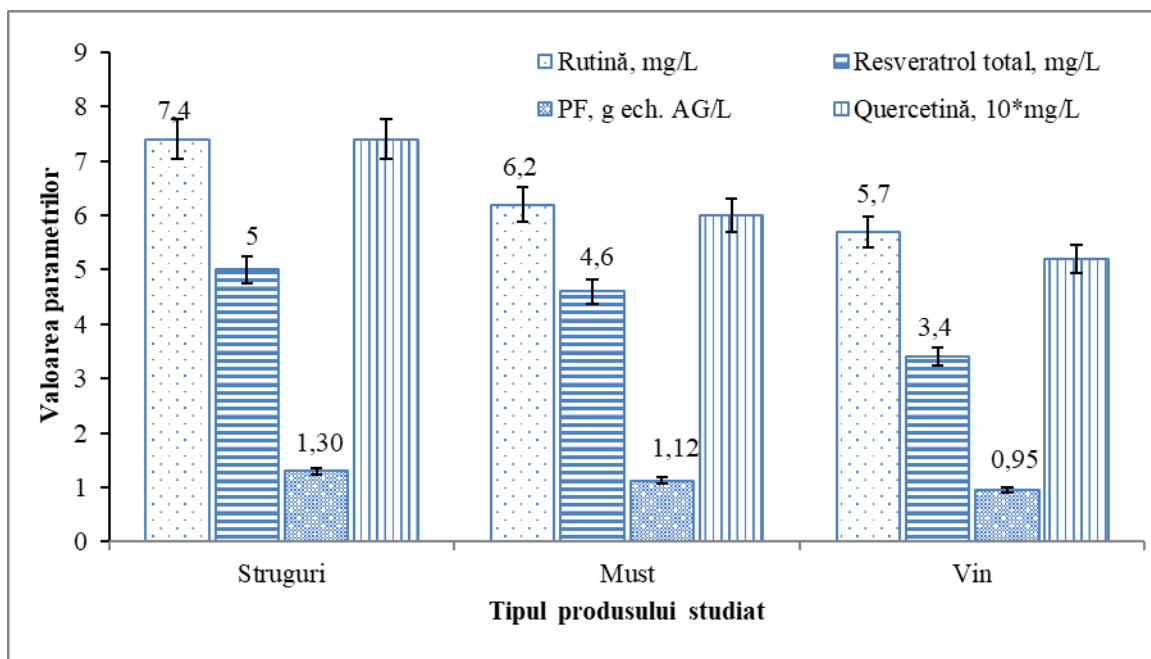
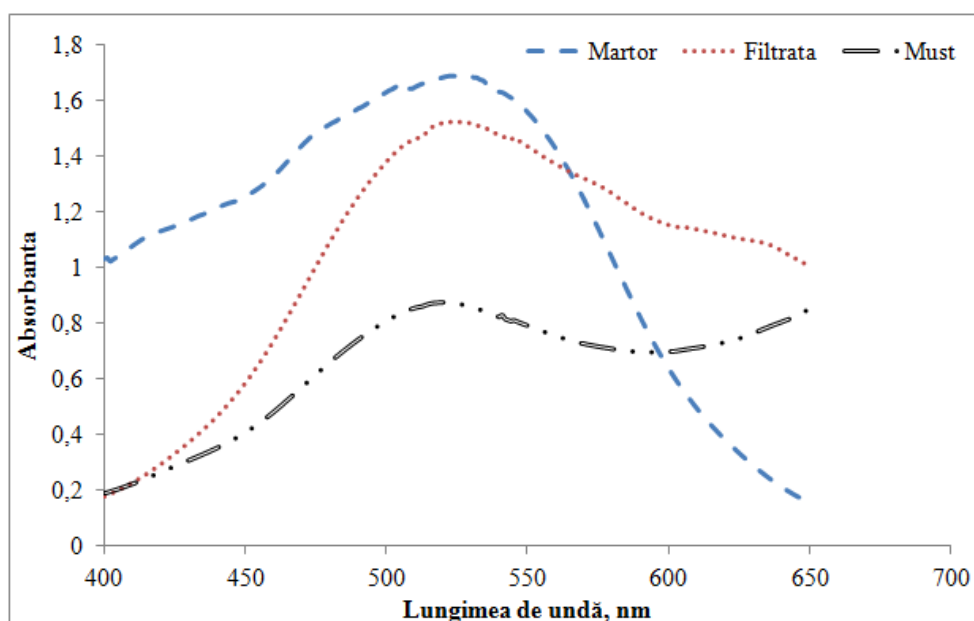


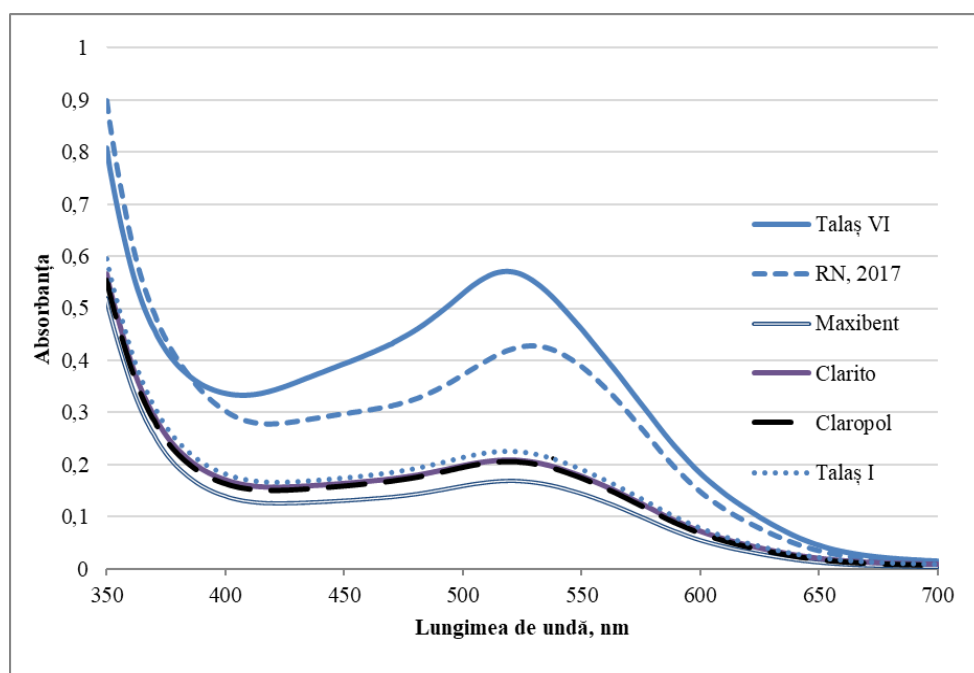
Figura 9.3 Dinamica evoluției unor SBA pe durata lanțului tehnologic de producere a vinului roșu sec *Rară Neagră*.

Analizând Figura 9.3 se observă că cea mai mare cantitate de rutină se conține în struguri cu maximum de 7,4 mg/L. Compușii quercetina, resveratrolul și PF se conțin în cantități mai înalte în struguri în comparație cu mustul și vinul materie primă/brut.

În Figura 9.4a sunt elaborate spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet și vizibil a vinurilor din soiul de struguri *Rară Neagră*. Cea mai înaltă absorbție a tuturor probelor analizate este la lungimea de undă 510 nm, iar proba-martor are absorbția mai ridicată comparativ cu proba filtrată și proba de must [15].



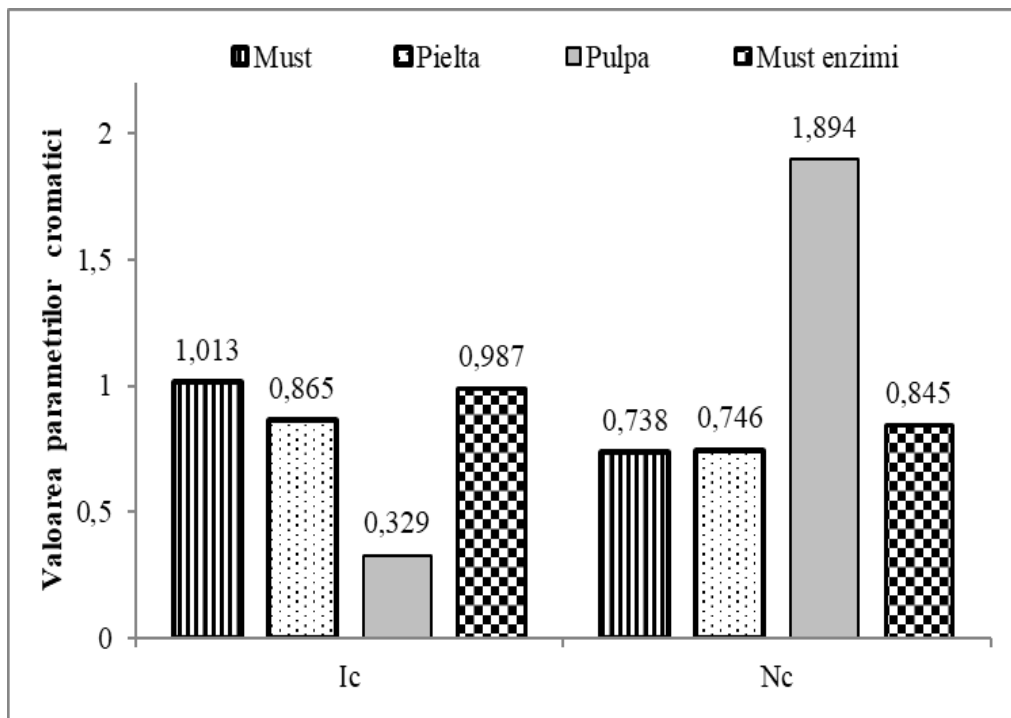
a)



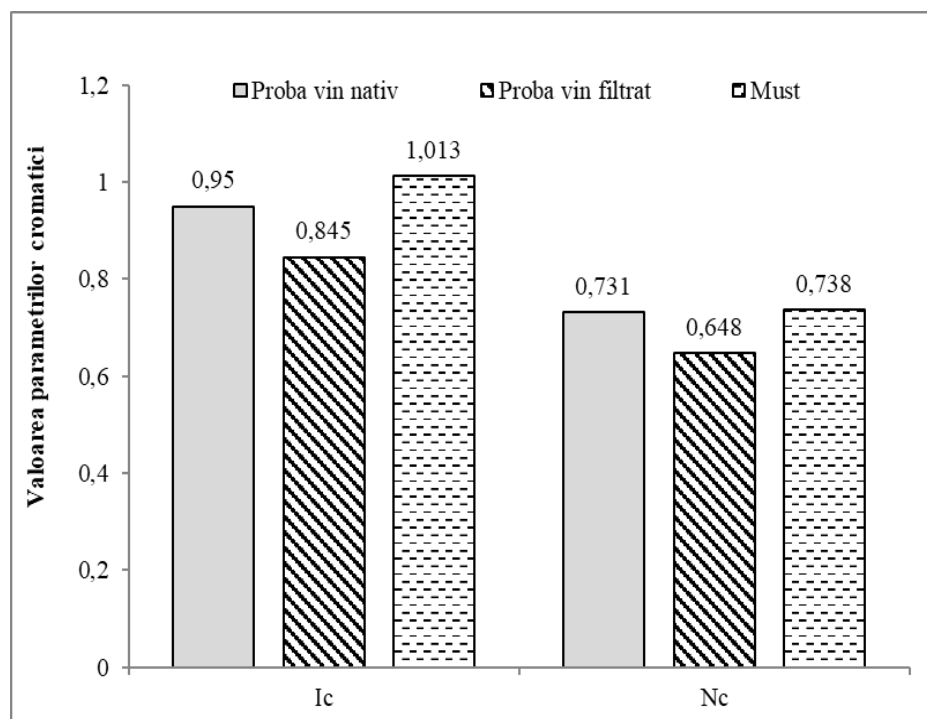
b)

Figura 9.4 Spectrele UV/VIS ale probelor de vin roșu sec *Rara Neagră*: a) la etapa de vinificare primară și b) la vinificarea secundară [16].

Analizând Figura 9.5a reprezentății ale parametrilor cromatici – intensitatea culorii și nuanța culorii în toate componentele soiului *Rară Neagră*, se observă că intensitatea culorii are cea mai ridicată valoare în must de 1,013 și cea mai mică valoare este în pulpa 0,329. La nuanța culorii valoarea maximă este în pulpă egală cu 1,894, iar valoarea minimă este în must - 0,738 [16].



a)



b)

Figura 9.5 Valoarea parametrilor cromatici în componentele soiului *Rară Neagră*: a) la etapa de vinificare primară și b) la vinificarea secundară [16].

IC-Intensitatea culorii, după Glories, $IC=A_{420}+A_{520}+A_{620}$ și NC-nuanța culorii, $NC=A_{420}/A_{520}$.

În dinamică, Figura 9.5b parametrii cromatici prin aplicarea proceselor tehnologice, atât intensitatea culorii cât și nuanța culorii scade. Intensitatea culorii în must este 1,013, iar în proba filtrată a devenit 0,845. Ceea ce ține de nuanța culorii valorile sunt în must de 0,738, iar cea mai scăzută valoare are proba nativă valoarea fiind 0,731.

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Figura 9.6 reprezintă capacitatea antioxidantă estimată prin DPPH în must, pieliță și pulpă în soiul *Rara Neagră* denotă cel mai înalt conținut în pieliță, cu cantitatea de 85,22 % inhibare a radicalului DPPH.

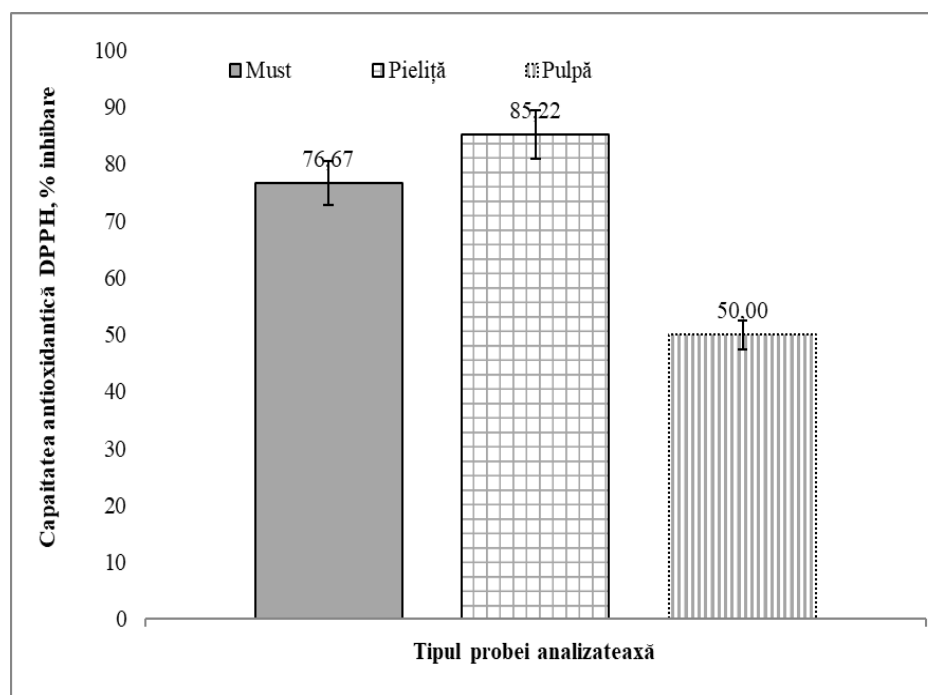


Figura 9.6 Capacitatea antioxidantă evaluată prin DPPH ,% inhibare [16].

Conținutul de antocieni și polifenoli completează calitățile organoleptice ale vinurilor. Calitate de material antocienii din vinurile roșii, au influență considerabilă asupra aspectului și este dată de proporțiile celor trei tipuri de componente de culoare (galben G, roșu R și albastru B) și nivelurile de intensitate a culorii în probele examinate cuprinse între 38 și 94,6 % puritatea culorii.

Tabelul 9.3

Valoarea parametrilor cromatici în componentele soiului Rară Neagră* [15]

Parametrii cromatici	Peliță	Pulpă	Must	Vin nativ	Vin filtrat
% dA	94,6	63,2	68,2	48,6	34,6
% Roșu	49,0	30,6	36,3	50,4	48,3
% Galben	36,5	58,0	43,1	36,9	39,4
% Albastru	14,5	11,3	20,6	12,7	12,3

* $p \leq 0,05$.

Componentele cromatice denotă o dominanță a culorii roșie în pielița strugurilor și vinul final, cea galbenă în pulpa și mustul scurs, iar violetă/albastră în must. Atributele de culoare denotă o predispoziție moderată la maturare îndelungată a vinului din soiul *Rara Neagră* [16].

Din dinamica procesului de macerare-fermentare a mustuielii și acumulării compușilor fenolici pentru soiul de de struguri *Rara Neagră* s-a constatat că practic au fost extrase 84,2 % din rezerva tehnologică de substanțe fenolice și 67,2 % din rezerva tehnologică de antocieni. Dinamica de extracție a compușilor fenolici și antociani are un randament mai avansat în primele 48 de ore ale procesului de fermentare-macerare, iar în continuare procesul s-a încetinit până la valoarea constantă [17,18].

Procesul de fermentare alcoolică a musturilor durează între 10-12 zile, temperatura maximă a mustului în timpul fermentării a fost de 20 – 21°C pentru *Feteasca Albă* și de 19 – 25 °C pentru *Rara Neagră*. Din dinamica densității se concluzionează că în primele 3 zile a avut loc faza

perfermentativă a procesului de fermentare alcoolice, iar în următoarele zile cea tumultoasă care a durat 5 zile.

Tabelul 9.4

Analiza organoleptică a vinurilor din soiurile autohtone [18]

Denumirea soiului	Caracteristica organoleptică		
	Culoare	Aromă	Gustul
<i>Rară Neagră</i>	Roșie intensă, cu reflexii violacee, culoarea rodiei.	Caracteristică soiului cu nuanțe de coacăză neagră, fructe uscate, floare de măceș, prune și ciocolată.	Gustul caracteristic soiului ce amintește mura sălbatică, echilibrat, consistent și viguros.
<i>Feteasca Neagră</i>	Roșie foarte intensă.	Caracteristică soiului cu nuanțe de coacăză neagră, fructe uscate și în special prune uscate.	Gustul caracteristic soiului, echilibrat, ușor condimentat, consistent și viguros, gust de "copt".
<i>Feteasca Regală</i>	Alb-verzui cu nuanțe gălbui sau galben-verzui.	Aromă originală, de tip floral, ușor de recunoscut.	Gustul plăcut, bine conturat, plin de finețe, ușor acrișor, care aduce cu al unui măr de vară.
<i>Feteasca Albă</i>	Culoare galbenă, cu reflexii verzui.	Aromele caracteristice florilor de câmp și a fructelor bine coapte, precum mireasma perelor.	Gust catifelat și corpolent, extractiv, bine conturat de accentele fructelor citrice.

Tabelul 9.5

Conținutul de acizi organici în vinurile roșii seci (recolta anului 2021) [19]

Denumirea vinului	Concentrația în masă a acizilor organici, g/L					
	oxalic	tartric	malic	citric	succinic	lactic
<i>Feteasca Albă</i>	0,47 ± 0,13	2,44 ± 0,07	1,92 ± 0,13	0,54 ± 0,08	0,52 ± 0,12	0,53 ± 0,12
<i>Feteasca Regală</i>	0,51 ± 0,13	2,69 ± 0,35	2,17 ± 0,33	0,10 ± 0,05	0,46 ± 0,20	0,25 ± 0,03
<i>Feteasca Neagră</i>	0,32 ± 0,24	2,86 ± 0,2	1,84 ± 0,2	0,17 ± 0,07	1,08 ± 0,20	0,18 ± 0,06
<i>Rară Neagră</i>	0,34 ± 0,22	1,80 ± 0,09	2,41 ± 0,17	0,31 ± 0,07	1,00 ± 0,20	0,34 ± 0,07

Diferențe valorice există în funcție de varietatea de struguri și modalitatea de fermentare aplicată în procesul tehnologic.

Un moment crucial al stabilității vinului este evitarea oxidării acestuia, proces ce se poate realiza prin expunerea vinului la oxigen pe tot parcursul procesului de vinificare și depinde în mare măsură de practicile și condițiile pivniței.

Dintre toate gazele care pot fi dizolvate în vin, oxigenul și dioxidul de carbon pot fi considerate cele mai importante. Deși oxigenul are o solubilitate mult mai mică în vin decât dioxidul de carbon, acesta poate avea o importanță semnificativă. Oxigenul trebuie considerat ca un agent chimic foarte reactiv care are potențialul de a modifica vinul prin oxidare. Diferite niveluri ale conținutului de oxigen pot avea o mare influență asupra culorii, aromei, aromelor și percepției generale a vinului. Capacitatea totală de absorbție a oxigenului este de 80 mg/L pentru vinurile albe și de 800 mg/L roșii [20]. Teoretic, valoarea saturației oxigenului la presiunea atmosferică în apă la 20 °C este de 9,1 mg/L, iar în vin, aceste valori sunt cu aproximativ 20 % mai mici. Spre exemplu, la 20 °C/presiune normală, oxigenul poate fi dizolvat în vin doar până la 8,8 mg/L, iar la o presiune mai mare și o temperatură mai scăzută se poate dizolva mai mult oxigen.

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

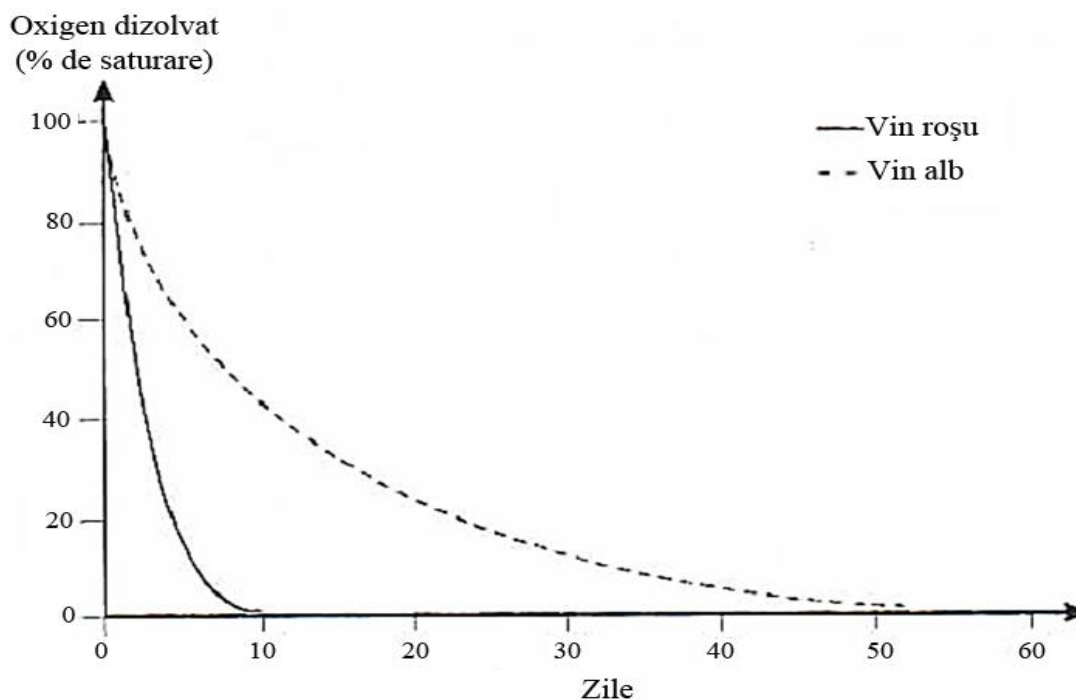


Figura 9.7 Diagrama de consum a vinului după saturație totală a vinurilor albe și roșii [20].

Oxigenul din vin se află în starea de triplet nereactiv și este capacitatea de a reacționa direct cu majoritatea componentelor vinului este scăzută. Prezența unui catalizator (în special fierul și cuprul) mărește viteza de reacție a oxidării donând un electron oxigenului, rezultând un ion superoxide care există ca un radical hidroxid la pH-ul vinului.

Radicalul are o reactivitate relativ scăzută în mediul vinicol și va reacționa cu specii puternice care donează hidrogen ca molecule fenolice. Reacția ionului superoxid cu o-difenoli cu formarea de H_2O_2 și o-chinonă la pH-ul vinului este redată în Figura 9.8.

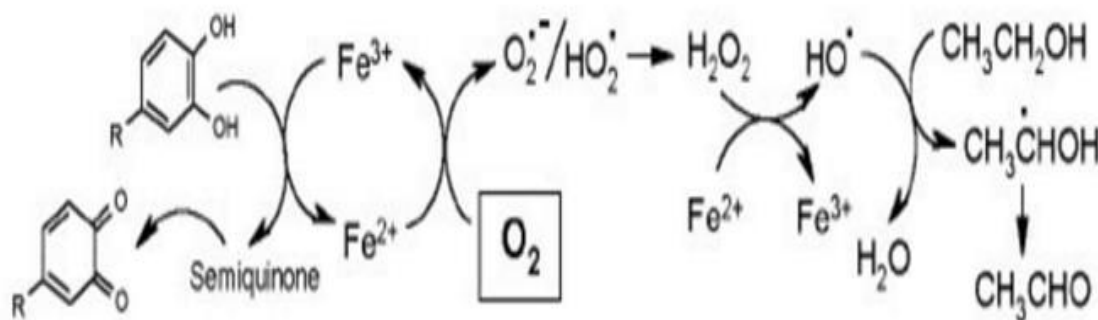


Figura 9.8 Mecanismul de oxidare chimică bazat pe reacția Fenton [21].

Concentrațiile optime se pot modifica enorm pentru diferite stiluri de vin pe durata păstrării acestuia. Principalele procese ce se petrec sunt oxidarea enzimatică și cea chimică a compuşilor constitutivi din struguri și vinuri [22].

În vederea stabilirii influenței unor factori intrinseci și extrinseci asupra oxidării vinurilor au fost realizate studii practice de majorare a concentrației ionilor de Fe^{2+} (5-15 mg/L) și Cu^{2+} (1-5 mg/L) în probele de must până la fermentarea alcoolică. În dinamică conținutul factorilor Fe/Cu sunt descrise în Figurile 9.9 și 9.10.

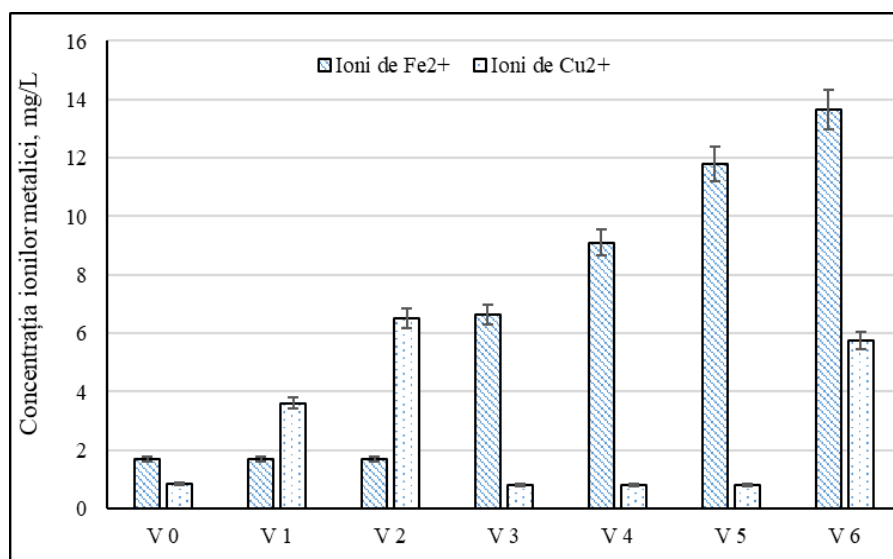


Figura 9.9 Conținutul metalelor (ionii de Cu II și Fier II) după administrare în probele examinate experimental de must după administrarea exogenă [22].

Rezultatele analizei conținutului de metale din suc de struguri denotă o incertitudine scăzută în concentrațiile de metal în cadrul tratamentelor tehnologice. Sucul de control (tratamentul 1), precum și tratamentele în care nu s-au făcut adaosuri de cupru (tratamentul 3, 4 și 5) au toate o concentrație medie a cuprului de $0,86 \pm 0,05$ mg/L (adică, toate valorile indicate sunt media \pm abaterea standard ($n = 3$)). Tratamentul cu cupru redus (tratamentul 2) în medie $3,61 \pm 0,09$ mg/L, iar tratamentele cu cupru ridicat tratamentul 2 în medie $6,52 \pm 0,03$ mg/L de cupru, ceea ce este în concordanță cu adăugările efective incluzând eroarea metodei de determinare.

Din analiza concentrațiilor de fier exogene, se denotă că controlul și tratamentele fără adaos de fier (tratamentul 1 și 2) prezintă rezultate foarte apropiate de $1,7$ cu $0,15 \pm 0,05$ mg/L devierea. Tratamentul 3 a fost testul cu fier exogen scăzut în care $6,63 \pm 0,02$ s-a măsurat mg/L de fier. Pe când adaosurile mai mari de fier au fost făcute la tratamentele 4, 5 și 6, care s-au dovedit a avea $9,11 \pm 0,03$ mg/L, $11,8 \pm 0,038$ mg/L, și respectiv, $13,64 \pm 0,06$ mg/L de fier. Rezultatele confirmă faptul că adăugarea ionilor metalici în suc a furnizat concentrații totale de metale așa cum era de așteptat și nu a avut loc precipitarea acestora.

În dinamica procesului de FA a sucului de struguri probele în care au fost adăugați ioni de cupru în exces au avut modificată culoarea iar sedimentul format din substanțe coloidale de dimensiuni mici, sedimentul având o textură de praf. Doar într-un caz sedimentul a avut o structură cristalină, aceea fiind proba în care s-au adăugat concomitent ioni de Cu și Fe. Probele în care nu s-a modificat esențial culoarea au avut un sediment format din substanțe coloidale foarte mici, fiind foarte ușor de dispersat în tot vinul printr-o ușoară agitare. În primul rând, s-a observat că, indiferent de cantitatea de cupru adăugată în suc de struguri, după fermentația alcoolică concentrațiile sale au scăzut nesemnificativ datorită activității drojdiei. Tendința opusă a fost găsită pentru fier, deoarece aproape tot fierul detectat în suc a ajuns cuantificat în vin după FA. Specia cuprului a dezvăluit că speciile cationice erau predominante pentru toate tratamentele și că diferențele în adaosurile de cupru făcute sucului de struguri nu au avut o influență semnificativă asupra distribuției speciilor de cupru pentru toate probele [23].

Analizând rezultatele speciei de fier s-a stabilit clar că speciile cationice de fier sunt cea mai predominantă formă de fier în toate eșantioanele de vin. Proporția de fier cationic, comparativ cu concentrația totală, variază de la 51 % la 87 %, cu excepția vinului de control, unde reprezintă $19 \pm 3\%$ din total. S-ar părea că adăugarea de ioni de cupru exogeni în suc de struguri favorizează o scădere a proporției de fier în forma hidrofobă și creșterea proporției de fier în forma cationică. În proba provenită din suc fără adaos de cupru sau fier, cea mai mare parte a fierului se găsește sub forma reziduală ($46 \pm 3\%$) [23].

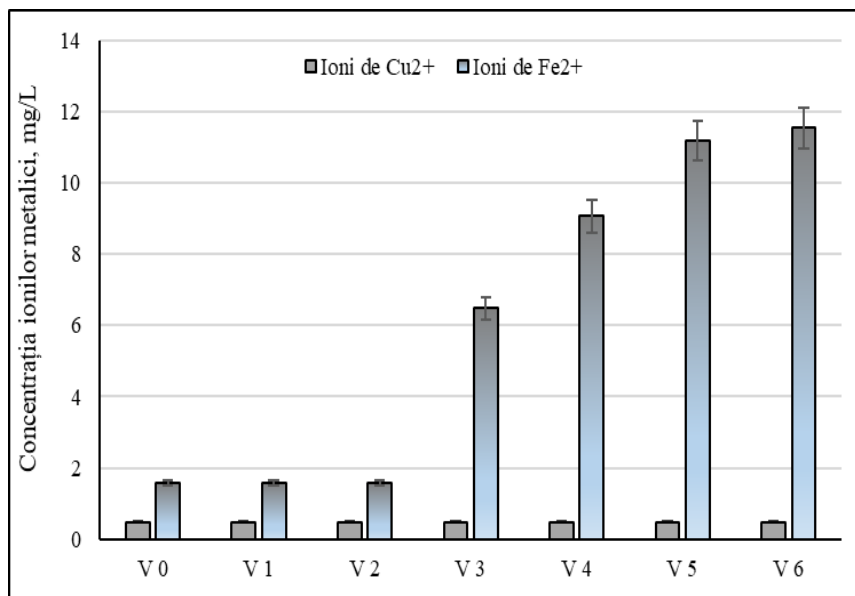
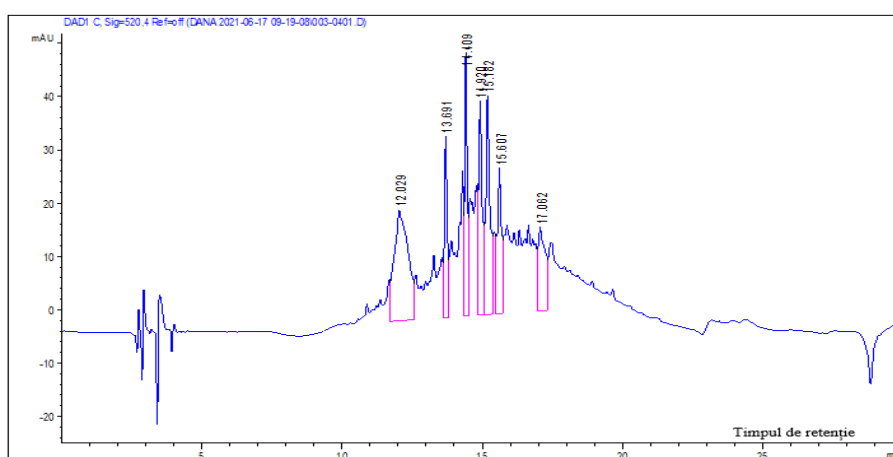


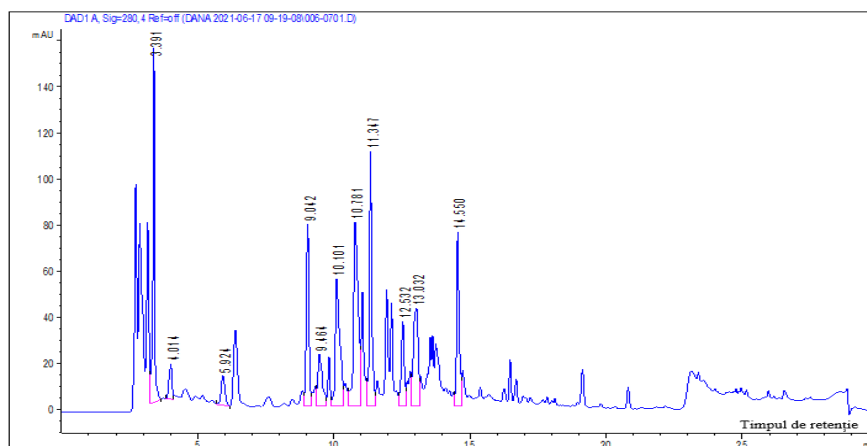
Figura 9.10 Conținutul metalelor (ionii de Cu II și Fier II) în probele examinate de vin după fermentarea alcoolică [22].

Studii practice privind evitarea oxidabilității vinurilor autohtone a descris că prin aplicarea testului POM se poate de apreciat efectiv comportamentul vinurilor privind oxidarea. Cea mai mică valoare a testului POM a fost identificată în probele de vin din soiurile autohtone Feteasca Albă și Regală. În mod practic tratamentul cu PVPP poate reduce eficient conținutul de polifenoli oxidați în vinurile [24]. Oxidarea compușilor cinamici în vinurile albe sunt corelate cu rezultatele spectrofotometrice din domeniul ultraviolet la anumite lungimi de undă specifice substanțelor cinamice, în special acizilor hidroxicinamici. Testul POM permite informarea referitor la riscul de oxidare pentru vinurile albe [25].

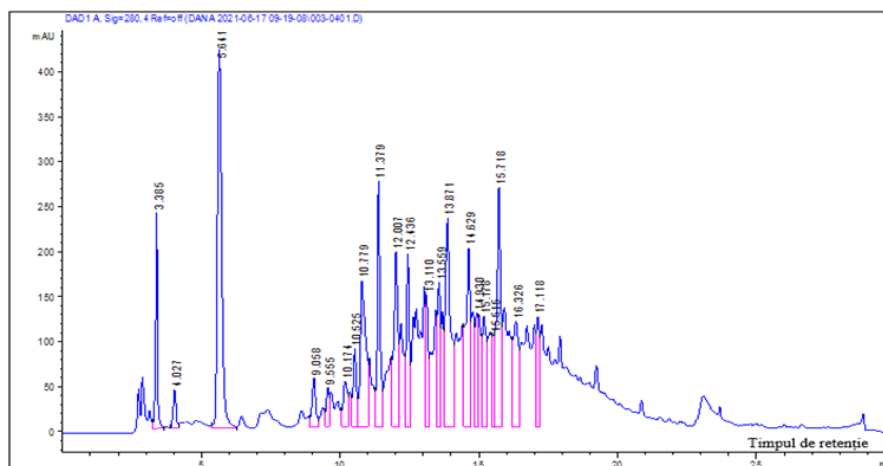
Vinurile experimentale au fost analizate HPLC din care s-a stabilit profilul compozițional al compușilor fenolici constitutivi, descriși în Figurile 9.11 și 9.12 și Tabelul 9.6.



a)



b)



c)

Figura 9.11 Cromatogramele HPLC pentru probele de vin analizate: *Rara Neagra*, *Feteasca Albă* și *Feteasca Regală*, anul recoltei 2020, $\lambda=280$ nm.

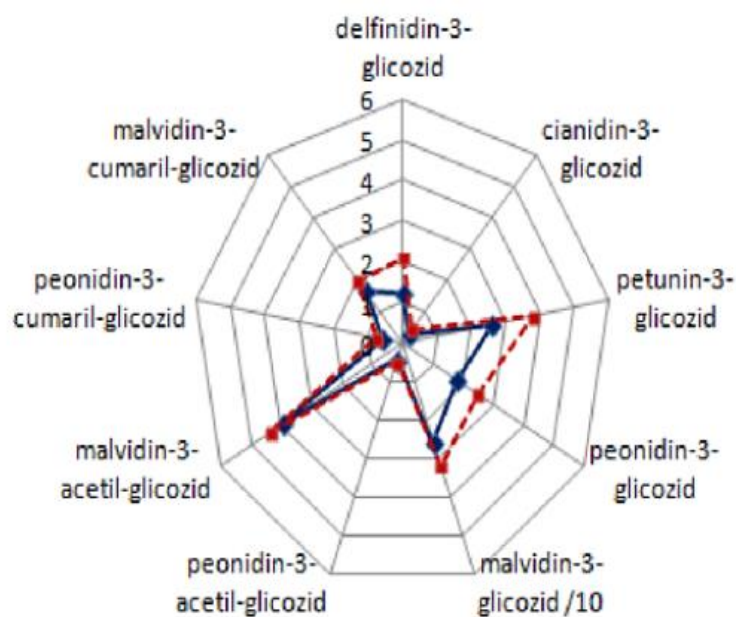


Figura 9.12 Diagrama radar a vinurilor roșii seci din soiul autohton *Feteasca Neagră*, anul recoltei 2020.

Dintre vinurile studiate experimental soiul de struguri albi *Fetească Regală* s-a dovedit a fi un soi foarte bun în ceea ce privește conținutul de principii bioactive identificate și cuantificate, iar la roșii soiul *Rara Neagră* din anul 2020 este dominant la acest capitol. Astfel, în comparație soiurile *Rara Neagră* din 2 ani de recoltă 2018 și 2020 au prezentat conținuturi relativ medii ale compușilor fenolici în toate fazele de procesare tehnologică analizate.

Tabelul 9.6

**Conținutul de compuși fenolici în probele de vinuri roșii și albe (recolta anului 2020),
exprimat în mg/L**

Nr. crt.	Denumirea compusului	<i>Rara Neagra,</i> recolta 2018	<i>Feteasca</i> <i>Neagră</i>	<i>Cabernet</i> <i>Petit</i>	<i>Rara Neagră</i> <i>Purcari</i>
1	Acid <i>trans</i> -caftaric	71,451	50,464	82,742	91,775
2	Acid gallic	13,244	8,218	14,582	10,686
3	Ethyl gallate	81,350	135,032	117,901	138,363
4	Acid <i>p</i> -hydroxybenzoic	5,303	14,107	16,962	15,296
5	Acid protocatehic	12,263	8,575	29,780	28,114
6	Acid fertaric	17,743	26,554	48,560	35,941
7	Resveratrol	11,370	20,114	5,631	12,263
8	Acid <i>p</i> -cumaronil-tartaric	90,712	100,409	114,223	215,751
9	Procyanidin dimmer	28,531	57,082	71,417	86,614
10	Glucosida peonidinică				
	Glucosida malvidinică	7,962	15,401	36,714	41,786
11	Catechin	23,326	44,442	117,307	120,935
12	Acid cafeic	38,243	22,436	15,795	16,592
13	Glucosida pelargonidin- malonică	4,359	7,156	9,056	8,661
14	Acid cafeic etil ester	15,352	9,021	46,169	50,862
15	Epicatechina	64,814	95,180	199,094	198,885
16	Glucosida malvidin- acetilică	5,094	8,088	10,490	11,762
17	Glucosida pelargonidinică	5,435	8,572	12,228	6,869
18	Glucosida peonidin- acetilică	3,517	10,508	15,527	7,658
19	Glucosida peonidin- cumaronilică	4,019	7,317	14,003	6,457
20	Acid siringic	67,788	83,997	134,675	120,429
21	Glucosida quercetin	6,526	13,766	27,466	32,589
22	Quercetin-glucuronide	10,387	19,075	47,774	40,942
23	Glucosida malvidin- cumaronilică	3,965	7,801	15,544	11,081
24	Quercetin-arabinoside	9,645	16,253	31,809	33,220
25	Quercetin	1,737	2,294	13,506	11,427
	Total compuși fenolici	604,14	791,860	1248,953	1354,960

Nr. crt.	Denumirea compusului	Feteasca Albă	Feteasca Regală	Viorica
1	Acid <i>trans</i> -caftaric	31,469	67,245	45,859
2	Acid gallic	2,537	10,686	7,802
3	Ethyl gallate	2,865	8,218	9,348
4	Acid <i>p</i> -hydroxybenzoic	15,385	7,623	5,720
5	Acid protocatehic	6,909	8,932	10,597
6	Acid fertaric	50,597	60,072	62,020
7	Resveratrol	1,497	0,000	1,853
8	Acid <i>p</i> -cumaronil-tartaric	69,105	30,229	62,153
9	Procyanidin dimmer	19,014	16,664	20,739
10	Glucosida peonidinică			
	Glucosida malvidinică	0,000	0,000	0,000
11	Catechin	7,623	5,155	5,779
12	Acid cafeic	5,036	9,198	3,707
13	Glucosida pelargonidin-malonilică	0,000	0,000	0,000
14	Acid cafeic etil ester	18,363	22,127	27,883
15	Epicatechina	9,140	4,679	6,552
16	Glucosida malvidin-acetilică	0,000	0,000	0,000
17	Glucosida pelargonidinică	0,000	0,000	0,000
18	Glucosida peonidin-acetilică	0,000	0,000	0,000
19	Glucosida peonidin-cumaronilică	0,000	0,000	0,000
20	Acid siringic	2,656	2,954	12,411
21	Glucosida quercetin	1,626	2,368	3,296
22	Quercetin-glucuronide	2,368	3,705	8,160
23	Glucosida malvidin-cumaronilică	0,000	0,000	0,000
24	Quercetin-arabinoside	1,848	0,000	1,811
25	Quercetin	1,551	0,000	0,000
	Total compuși fenolici	249,589	259,854	295,691

Referitor la vinul roșu sec produs din soiul *Feteasca Neagră*, au fost descrise conținuturi ale SF de 792 mg/L, de antocieni (237 mg/L) moderat, 11,5 % delphinidina-3-glucozida, 49,3 % de malvidin-3-glucozidă și antocieni combinați de 34,7 % [26].

Vinurile roșii seci reprezintă produse alimentare, care posedă activitate antioxidantă datorită conținutului înalt de compuși fenolici, care pot fi detectați în mustul obținut din pielită, semințe și ciorchini, aceștia având ulterior o acțiune benefică asupra sănătății organismului uman. Așadar, pentru îmbogățirea vinului cu SBA din materia primă este necesar utilizarea diferitor procedee tehnologice, printre care se enumeră: macerația peliculară, macerarea-fermentația, utilizarea enzimelor din clasa hidrolazelor, termomacerarea, etc. [27].

Extracția compușilor fenolici este influențată atât cantitativ, cât și calitativ de absența (macerarea pre-fermentativă) sau prezența (macerarea pe parcursul fermentării alcoolice) a etanolului, precum și temperatura de macerare-fermentare, conținutul de dioxid de sulf și timpul de macerare [27]. La temperaturi înalte de fermentare are loc extragerea intensivă a complexului fenolic, datorită creșterii permeabilității pielitei și solubilității compușilor fenolici în mediu.

Conținutul de antocieni indică o tendință bifazică de extracție pe parcursul macerării-fermentării descriind o creștere până la un anumit conținut, care apoi descrește semnificativ, Tabelul 9.7.

Tabelul 9.7

Influența duratei de macerare asupra conținutului de compuși fenolici din vinurile de tip Teran [27]

Nr. crt	Tipul compusului analizat	Conținutul unor compuși fenolici (mg/L) în dependență de durata de macerarea (zile) la temperatura de 25 °C			
		5	10	15	20
1.	Acizii hidroxicinamici				
	- cafeic	8,11 ± 1,15	8,55 ± 1,01	9,05 ± 0,77	9,34 ± 0,80
	- <i>p</i> -cumaric	5,31 ± 0,55	6,05 ± 0,89	6,78 ± 0,79	6,65 ± 0,98
	- ferulic	1,56 ± 0,55	2,11 ± 0,45	2,87 ± 0,87	3,01 ± 0,80
2.	Compușii flavanici				
	- (+) catechin	19,21 ± 2,06	20,11 ± 2,55	22,15 ± 2,01	23,15 ± 2,15
	- (-) epicatechin	13,45 ± 1,66	14,52 ± 2,05	17,12 ± 2,16	17,56 ± 2,35
3.	Antocianii				
	- delphinidol-3- monoglucozid	16,11 ± 2,35	25,03 ± 2,01	20,82 ± 2,44	15,64 ± 1,89
	- cianidol-3- monoglucozid	4,81 ± 0,78	6,70 ± 0,89	5,71 ± 0,68	4,10 ± 0,55
	- petunidol-3- monoglucozid	20,52 ± 2,14	30,32 ± 2,55	27,42 ± 3,01	16,11 ± 1,82
	- peonidol-3- monoglucozid	15,72 ± 1,55	20,21 ± 2,35	18,11 ± 2,14	11,12 ± 2,65
	- malvidol-3-monoglucozid	174,51 ± 9,14	192,68 ± 8,55	150,98 ± 7,56	135,39 ± 6,10
4.	Conținut compușilor fenolici				
	- IPT, mg AG/L ± 0,1 % valorice	1455	1918	2255	2718
	- flavonoizii totali, mg AG/L ± 0,1 % valorice	1305	1478	1845	2358
	- neflavonoizii totali, mg AG/L ± 0,1 % valorice	150	440	410	360
	- antocianii totali, mg/L ± 0,1 % valorice	377	414	315	291
5.	Capacitatea antioxidantă	5,59			
	- DPPH, mmol TE/L ± 5 % valorice	26,64	8,13	8,87	9,56
	- ABTS, mmol TE/L ± 1 % valorice	22,24	30,45	31,29	33,12
	FRAP, mmol Fe ²⁺ /L ± 1 % valorice		25,16	28,24	29,51

Notă: IPT - Indicele polifenolilor totali; AG – echivalentul în acid galic.

Conținutul aciziilor hidroxicinamici, flavanilor și parametrilor ce cuantifică conținutul fenolic pe durata macerării- fermentării de 20 zile au crescut semnificativ în limita 30 ÷ 180 % față de valoarea de la 5 zile, efect descris de contactul îndelungat cu pielea boabelor (site de localizare a compușilor fenolici). Îmbunătățirea capacității antioxidante a vinurilor obținute din soiul Teran a fost constatată în proporție de 4 - 7,27 mmol TE/L prin cele 3 metode de evaluare ca urmare a macerării îndelungate/extinse după fermentare pentru vinurile roșii [26].

Din vinurile studiate experimental soiul de struguri roșii *Fetească Neagră* (Tabelul 9.8) s-a dovedit a fi un soi foarte cumulativ de substanțe fenolice în cele 3 regiuni vitivinicole naționale, cu un maxim pentru regiunea centrală – Ștefan Vodă și minimum valoric a fost înregistrat pentru regiunea Nisporeni.

Vinul autohton *Rara Neagră* a prezentat conținut maxim pentru o serie de compuși fenolici, cum sunt: acizii hidroxicinamici (cafeic, caftaric, cutaric, cumaric, ferulic); compușii flavanologici (catechina, epicatechina) și compușii flavonologici (quercitina) ce răspund de activitatea proprietăților

antioxidanta a substanțelor biologic active. Analizând soiul autohton *Feteasca Neagră*, cantitatea totală de compusi polifenolici este de 1026,8 mg/L pentru regiunea vitivinicolă Purcari.

Tabelul 9.8.

Conținutul de compuși fenolici în probele de vinuri roșii seci studiate (recolta anului 2020) în dependență de regiunea viticolă, exprimat în mg/L [26]

Nr. crt.	Denumirea compusului	<i>Feteasca Neagră Nisporeni</i>	<i>Feteasca Neagră Purcari</i>	<i>Feteasca Neagră Mileștii Mici</i>
1.	Acid <i>trans</i> -caftaric	50,464	47,055	51,792
2.	Acid gallic	8,218	16,813	21,661
3.	Ethyl gallate	135,032	73,707	50,241
4.	Acid <i>p</i> -hydroxybenzoic	14,107	11,876	8,575
5.	Acid protocatehic	8,575	34,39	21,512
6.	Acid fertaric	26,554		
7.	Resveratrol	20,114	21,125	22,94
8.	Acid <i>p</i> -cumaronil-tartaric	100,409	271,673	301,427
9.	Procyanidin dimmer	57,082	120,489	126,229
10.	Glucosida peonidinică			
	Glucosida malvidinică	15,401	11,673	15,208
11.	Catechin	44,442	45,245	102,079
12.	Acid cafeic	22,436	54,095	37,624
13.	Glucosida pelargonidin-malonilică	7,156	8,984	4,395
14.	Acid cafeic etil ester	9,021	-	-
15.	Epicatechina	95,180	-	-
16.	Glucosida malvidin-acetilică	8,088	8,554	6,976
17.	Glucosida pelargonidinică	8,572	7,227	4,987
18.	Glucosida peonidin-acetilică	10,508	8,894	4,091
19.	Glucosida peonidin-cumaronilică	7,317	6,259	5,041
20.	Acid siringic	83,997	87,512	94,82
21.	Glucosida quercetin	13,77	40,905	18,518
22.	Quercetin-glucuronide	19,07	20,458	21,457
23.	Glucosida malvidin-cumaronilică	7,8	7,227	5,596
24.	Quercetin-arabinozide	16,3	10,907	4,707
25.	Quercetin	2,294	8,717	1,997
	Total compuși fenolici	791,860	1026,816	985,948

În ciuda acestui fapt la probele experimentale de *Fetească Regală* s-a observat prezența în cantități limitate a trei compuși terpenici și anume: linalool, hotrienol și α -terpineol, a căror variație cantitativă a fost între 0,11 și 0,72 mmol/L. Prezența terpenelor și a derivaților terpenici a putut fi decelată și în cazul probelor de *Fetească Albă*. Majoritatea esterilor identificați în probele experimentale de *Fetească Regală* și cea *Albă* sunt esteri ai acizilor grași: capratul de etil, laureatul de etil, miristatul de etil, palmitatul de etil, heptanoatul de etil etc., compuși chimici caracterizați prin nuanțe plăcute, fructate, florale, ceroase și miere care le imprimă vinurilor. De asemenea, acești compuși contribuie și la finețea senzorială a variantelor studiate.

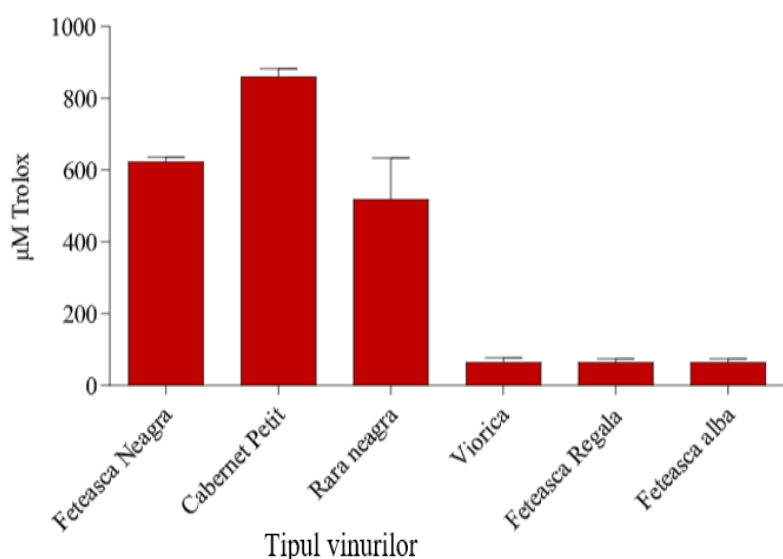


Figura 9.13 Capacitatea antioxidantă (apreciată prin metoda radicalului DPPH) exprimată în μM Trolox [28].

Rezultatele aprecierii capacității antioxidante (Figura 9.13) denotă în ordinea descreșterii un maxim la *Cabernet Petit* estimat la $886 \mu\text{M TE/mL}$, urmat de *Feteasca Neagră* și valori similare cuprinse între $48 \div 59 \mu\text{M TE/mL}$ la vinurile albe [28].

9.2. Elaborarea tehnologiei complexe de prelucrare a strugurilor din soiurile autohtoni cu obținerea vinurilor cu conținut majorat de substanțe biologice active

Ca termen substanță biologic activă (SBA) reprezintă un compus cu activitate fiziologică mare la concentrații scăzute în raport cu anumite grupe de organisme vii sau grupuri separate de celule. Acești compuși sunt substanțe chimice care se găsesc în plante, în cantități mici (fructe, legume, struguri, nuci, uleiuri, cereale integrale etc.), având acțiuni ce conduc la îmbunătățirea stării de sănătate a organismului uman, Figura 9.14 [29].

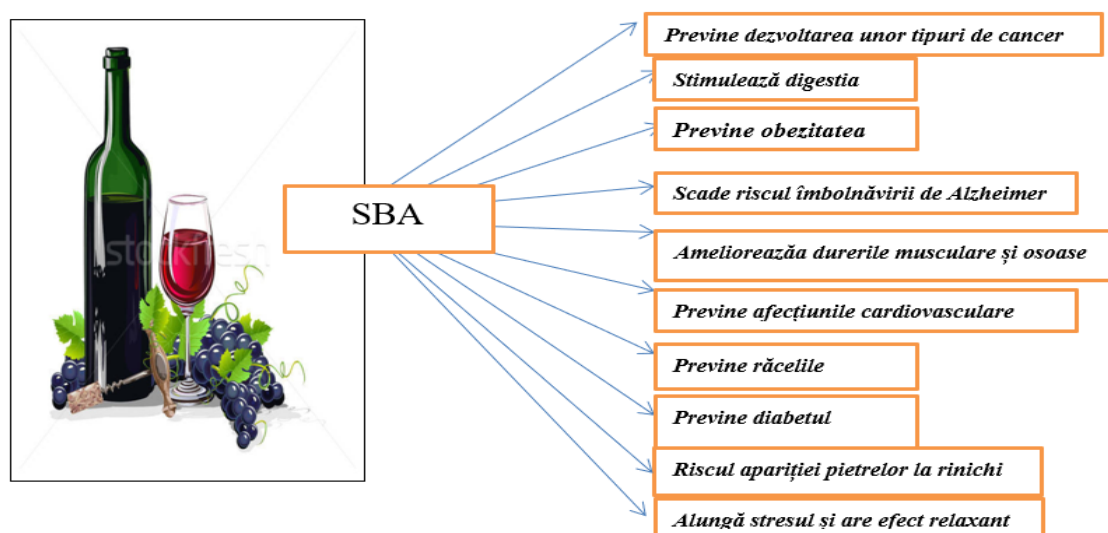


Figura 9.14 Influența SBA asupra organismului uman.

În cadrul menținerii îndelungate a vinurilor tinere pe depozitul de drojdii în timpul căruia pereții celulelor levuriene prin procesul de autoliză se destramă apare posibilitatea prin care în vin

pot trece substanțele biologice active, care se conțin în levuri: proteinele, peptidele, aminoacizii, acizii grași, acizii nucleici, vitaminele grupei B, manoproteinele și altele.

Principalul procedeu de fabricare a vinurilor roșii seci se bazează pe macerarea - fermentația mustuielii. La macerarea fermentația mustuielii din pielea boabelor și semințe sunt extrase substanțele biologice active, mai cu seama substanțele polifenolice, inclusiv antocianele. Aceste substanțe formează culoarea și gustul vinului, au o acțiune benefică asupra organismului uman și se supun transformărilor de bază la maturarea vinului [30].

Vinurile roșii au proprietăți curative, datorită conținutului înalt de substanțe anti-bacteriene, antioxidante, antiinflamatorice. Unii compuși bioactivi ai vinului, cum ar fi peptidele și compușii fenolici, sunt asociați cu efecte benefice asupra sănătății umane,

Prezența compușilor bioactivi în vin este legată de mai mulți factori, cum ar fi:

- soiurile de struguri;
- condițiile agroecologice ale podgoriilor (*terroir*);
- procesul de vinificare;
- proceduri speciale de vinificație;
- metabolismul microbial legat de procesul fermentativ;
- și alte proceduri suplimentare, cum ar fi învechirea [31-32].

Materiale și metode. Cercetările efectuate au fost realizate în cadrul secției de Microvinificație la Departamentul Oenologie și Chimie la producerea vinurilor materie primă albe seci ca: Sauvignon, Chardonnay, Feteasca Regală etc., când în mustul de fermentație se atestă aproximativ 30-40 g/L de zahăr nefermentat, fiind astfel introdusă soluție de levuri plasmolizate.

De asemenea, la fabricarea vinurilor materie primă albe, roze seci, sau demiseci, demidulci a fost adăugată soluția de levuri plasmolizate sub acțiunea presiunii osmotice și s-a administrat ulterior imediat în timpul procesului de fermentație. În Figura 9.15. sunt reprezentate etapele de plasmoliză a celulelor de drojzii.

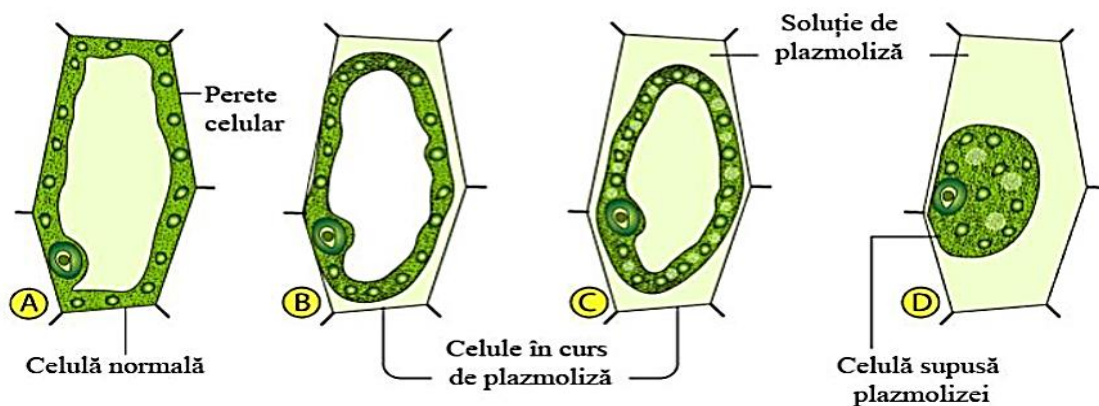


Figura 9.15 Etapele de plasmoliză ale unei celule [32-33].

S-a demonstrat experimental că pentru îmbogățirea vinurilor tinere cu substanțe biologice active nu este inevitabilă păstrarea acestora o perioadă îndelungată pe depozitul de drojdie: rezultatul poate fi atins și prin adăugarea în must, la fermentarea alcoolică, a suspensiei de levuri plasmolizate sub acțiunea fenomenului de osmoză.

A fost studiat complexul fenolic al vinurilor roșii din soiurile Feteasca Neagră și Rară Neagră cu ajutorul metodelor spectrofotometrice, au fost evaluate diferite metode de stabilizare a vinurilor cu utilizarea preparatelor moderne de tratare. Pentru procesarea strugurilor roșii s-a elaborat schema tehnologică complexă care permite obținerea vinurilor roșii, roze și albe [34].

Rezultate și discuții. Pentru îmbogățirea semnificativă/relevantă a vinurilor cu SBA este nevoie de mult timp, 2-4 luni, la temperaturi de 10-12 °C. În cadrul unor întreprinderi, condițiile de

păstrare a vinurilor nu presupune menținerea astfel de temperaturi, ceea ce reduce semnificativ procesul de autoliză a levurilor [32-34]. Pentru a depăși această inconveniență s-au efectuat cercetări pentru utilizarea metodei de plasmoliză prealabilă a levurilor, utilizând must cu zaharitatea de 400-800 g/L [36].

Procedeul tehnologic prevede majorarea conținutului de SBA din vinurile spumante din soiuri autohtone prin utilizarea levurilor plasmolizate sub acțiunea presiunii osmotice timp de 24 ore, la temperatura de 20-36 °C și în soluția de zahăr cu concentrația 600-700 g/L [35]. Procesul de vinificare a strugurilor se petrece conform schemei clasice: recepționarea strugurilor, desciorchinarea,

- zdrobirea bobitelor,
- macerarea peliculară a mustuielii,
- obținerea mustului proaspăt,
- deburbarea mustului,
- fermentația alcoolică a mustului cu obținerea vinurilor tinere.

În vederea majorării conținutului se substanțe biologic active spre sfârșitul fermentației alcoolice sau după fermentația alcoolică în vinul tânăr obținut se administrează drojdie uscată supusă plasmolizei în proporție de 0,2-0,6 g la un litru de mediu de fermentație sau vin (soluție de levuri plasmolizate în condițiile descrise mai sus).

Avantajele procedurii tehnologic sunt descrise prin: plasmoliza celulelor de levuri timp de 24 ore, sub acțiunea presiunii osmotice în soluție la temperaturi obișnuite, ceea ce nu alterează /modifică gustul și aroma vinului final, îmbogățirea vinului cu substanțe biologic active se poate executa la orice fază de producere a acestuia începând de la fermentația alcoolică, fără reducerea activității substanțelor biologic active, nu sunt necesare cheltuieli energetice suplimentare pentru menținerea temperaturii necesare în secția de păstrare a vinului [35].

Tehnologic pentru plasmoliza membranelor celulare a levurilor se pot utiliza: must concentrat, must proaspăt cu adaos de zahăr tos pînă la zaharitatea 400-800 g/L sau soluția de zahăr tos de aceeași concentrație, componente admise legislativ în vinificație.

Plasmoliza celulelor de levuri în mediu fermentativ la presiune osmotică avansată a fost confirmată prin cercetări (Tabelele 9.9 și 9.10) în laboratorul Centrului de Cercetări Oenologice a Universității Tehnice a Moldovei.

Tabelul 9.9.

Rezultatele analizei microscopice a viabilității levurilor în soluția de zahăr tos cu concentrația 400 g/L [36].

Tipul levurilor identificate	Câmpuri de studiu la microscop										Total	Gradul de mortificare, %
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀		
Peste 24 ore												
Nr. celule moarte în câmpul microscopic	0	0	1	2	0	1	7	7	7	10	55	39,8
Nr. celule vii în câmpul microscopic	5	11	9	9	10	8	0	0	10	2	83	60,2
Peste 72 ore												
Nr. celule moarte în câmpul microscopic	12	1	24	0	3	5	10	7	3	4	69	37,91
Nr. celule vii în câmpul microscopic	0	10	1	12	14	20	10	12	9	15	113	62,09

Rezultatele obținute denotă că la zaharitatea mediului de 700 g/L peste o zi sunt mortificate 62,18 % din numărul levurilor administrate, iar după 3 zile valoarea crește la 72,72 %. Rezultatul

tehnic și efectul pozitiv al acestei invenții este ameliorarea calității vinurilor și este în legătură cu elementul de bază ale presupusei invenții.

Tabelul 9.10

Rezultatele analizei microscopice a viabilității levurilor în soluția de zahăr tos cu concentrația 700 g/L [36]

Tipul levurilor identificate	Câmpuri de studiu la microscop										Total	Gradul de mortificare, %
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀		
Peste 24 ore												
Nr. celule moarte în câmpul microscopic	6	8	12	7	6	12	5	6	4	8	74	62,18
Nr. celule vii în câmpul microscopic	2	5	3	5	6	1	4	6	6	7	45	37,81
Peste 72 ore												
Nr. celule moarte în câmpul microscopic	25	13	14	12	6	8	5	9	19	8	136	72,72
Nr. celule vii în câmpul microscopic	12	16	5	5	3	1	1	5	2	1	51	27,27

Îmbogățirea vinurilor cu substanțe biologic active: aminoacizi, vitamine, enzime, manoproteine, esterii ai acizilor grași, reductone, acizi nucleici, etc. se efectuează prin administrarea în vin a soluției de levuri plasmolizate de presiunea osmotică în condițiile, în care se păstrează proprietățile native a substanțelor biologic active.

Spre exemplificare în cadrul secției de microvinificare a fost realizat un lot experimental în care din prelucrarea strugurilor s-a obținut 1000 dal de must după deburbare. Mustul a fost vehiculat la fermentația alcoolică cu administrarea în must a levurilor selecționate și reactivitate în doză de 0,3 g/L. Când în mediul de fermentație conținutul zaharului nefermentat a devenit 30 g/L s-a administrat soluția de substanțe active pregătită preventiv prin plasmoliză levurilor fermentative în soluția de must concentrat de 680 g/L timp de 24 ore la 20 °C, după care păstrat în acrotifoare la maturare timp de 30 zile. Vinul spumant obținut a prezentat un titrului alcoolic volumic cu 0,3 % vol. mai mare comparativ cu proba de control, iar după proprietățile organoleptice și reductive este mai superior.

Un alt procedeu tehnologic studiat în cadrul experimentelor, la Departamentul Oenologie și Chimie s-au prelucrat strugurii *Feteasca Regală* și *Chardonnay* și s-a obținut 2000 dal de must limpezit. În Tabelele 9.11 și 9.12 sunt redați parametrii principali ai cercetărilor efectuate.

Tabelul 9.11

Parametrii tehnologici ale cercetărilor efectuate [37]

Nr. crt.	Denumirea parametrilor	Vinul materie primă Feteasca Regală	
		Procedeul cunoscut	Procedeul propus
1.	Volumul mustului limpezit, dal	1000 ± 1,49	1000 ± 1,75
2.	Concentrația în masă a zaharului în must, g/L	200 ± 1,89	200 ± 1,89
3.	Volumul mustului concentrat, litri	-	8 ± 0,55
4.	Concentrația în masă a zaharului în mustul concentrat, g/L	-	680 ± 1,88
5.	Tăria alcoolică a vinului obținută, % vol.	11,00 ± 0,19	11,30 ± 0,18

Ulterior s-a vehiculat mustul *Feteasca Regală* la fermentarea alcoolică cu adăugarea levurilor selecționate și reactivitate în doza de 30 g/hL. După finalizarea procesului de fermentare a mustului cu un reziduu de 0,3 g/L zahar nefermentat, a fost adăugată soluția de substanțe active pregătită în must concentrat. Vinul obținut a avut o tărie alcoolică mai mare cu 0,3 % vol. decât la proba de control. În mustul de Chardonnay deburbar, apoi fermentată cu levuri selecționate, la zaharitatea rămasă de 30 g/L nefermentat s-a adăugat soluția de substanțe active, preparată pe baza de soluție de zahar.

Tabelul 9.12.

Parametrii tehnologici ale cercetărilor efectuate [37]

Nr. crt.	Denumirea parametrilor	Vinul materie primă Chardonnay	
		Procedeul cunoscut	Procedeul propus
1.	Volumul mustului limpezit, dal	1000 ± 1,88	1000 ± 1,69
2.	Concentrația în masă a zaharului în must, g/L	200 ± 1,85	200 ± 1,77
3.	Volumul soluției de zahar, L	-	7,5 ± 0,41
4.	Concentrația în masă a soluției de zahar, g/L	-	600 ± 1,75
5.	Tăria alcoolică a vinului obținută, % vol.	12,00 ± 0,17	12,25 ± 0,19

Ipoteza de eliminare a substanțelor biologic active din celulele de levuri la plasmoliza lor sub acțiunea presiunii osmotice a fost confirmată experimental în secția de Microvinificație a Departamentului Oenologie și Chimie, FTA, UTM.

Strugurii soiului *Viorica* cu conținutul de zahar 224 g/L au fost zdrobiți cu desciorchinare și mustuiala obținută a fost supusă scurgerii și presării cu ajutorul prese pneumatice „Zanussi”. Mustul obținut în volum de 200 L a fost sulfitat cu doza de SO₂ 50 mg/L și deburbar prin sedimentarea gravitațională timp de 18 ore. În mustul decantat de pe burbă în volum de 180 litri au fost administrate levuri selecționate reactivitate în doza de 0,4 g/L. Mustul a fost vehiculat în două vase cu manta și cu termometru încorporat, câte 90 litri în fiecare vas. În unul din vase s-au administrat levuri plasmolizate conform brevetului de invenție, doza de 0,2 g/L [37, 38]. În figura 9.16 este reprezentată instalația pentru fermentația alcoolică a mustului *Viorica*.



Figura 9.16 Vinificatoarele experimentale termostatate utilizate la fermentarea mustului din struguri *Viorica*.

În mediul fermentativ zilnic a fost monitorizat mersul procesului prin determinarea densității și conținutului de zaharuri, Figura 9.17. Din graficul fermentației alcoolice a mustului se observă că la administrarea levurilor plasmolizate declanșarea procesului de fermentație alcoolică este mai rapidă, iar la concentrația de zahar 4 g/L în mediul de fermentație s-a ajuns cu 2 zile mai rapid decât în proba martor.

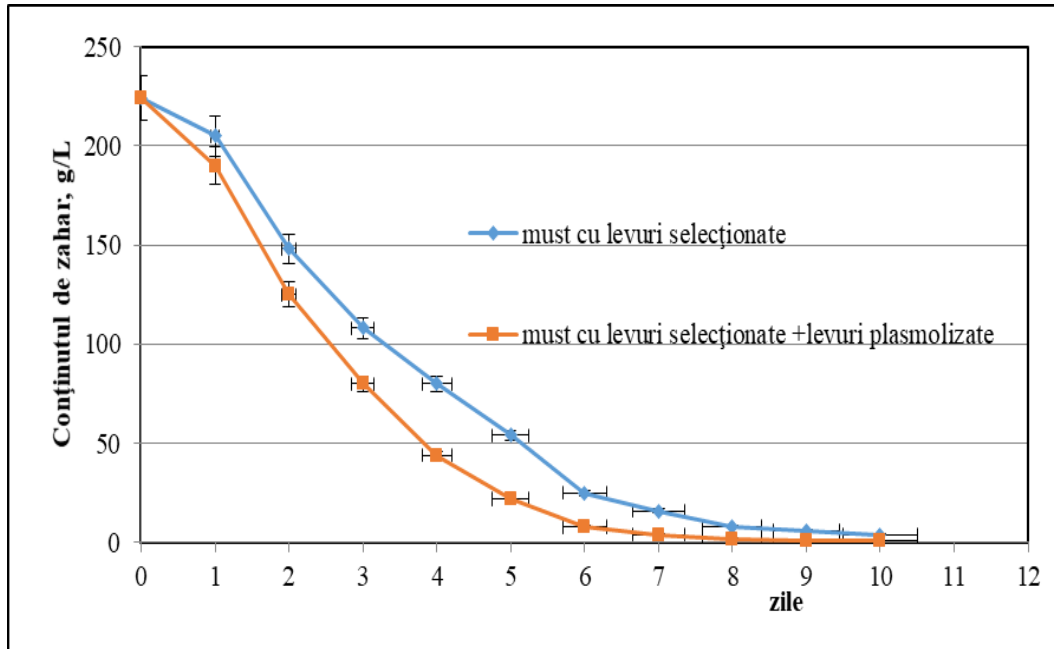


Figura 9.17 Variația conținutului de zahăr la fermentația alcoolică a mustului din struguri *Viorica* (recolta 2022).

Activitatea procesului de fermentație alcoolică poate fi numai pe seama substanțelor biologice active eliminate din levurile plasmolizate și, în primul rând, a substanțelor azotoase și minerale, precum și a vitaminelor grupei B, fiindcă condițiile de fermentație alcoolică nu se deosebesc [39].

După decantarea vinului de pe drojdie probele martor și de studiu au fost supuse analizelor fizico-chimice și organoleptice. După indicii fizico-chimici probele se aflau în limitele preciziilor analitice, totodată în proba experimentală extractul nereducător a fost cu 0,25 g/L mai mare, ce se a fost perceput în gust la analiza senzorială.

În campania de vinificație a anului 2021 s-au produs vinuri roșii din soiurile autohtone *Feteasca Neagră* și *Rară Neagră* după tehnologiile tradiționale utilizate în Republica Moldova în condiții rurale și de mici producători. În calitate de parametru a profunzimii fermentării alcoolice au fost monitorizați conținutul de glucide ($^{\circ}$ Brix) și densitatea musturilor. Fermentările au fost realizate la temperatura camerei, cu variația așteptată pe parcursul a 24 ore, circa 18 - 22 $^{\circ}$ C ziua și 13 - 16 $^{\circ}$ C noaptea. Una din mostrele de *Rară Neagră* din aceeași partidă (zona vitivinicolă Codru) a fost vinificată în bioreactorul de laborator (Lambda Laboratory Instruments, Spania) de 3 L, cu termostatare cu infraroșu (25 $^{\circ}$ C) și agitare continuă (120 oscilații/minut).

Datele referitoare la conținutul de substanțe uscate (în cazul musturilor de struguri-conținutul de glucide, în $^{\circ}$ Brix) și densitatea musturilor în fermentare, recalculate la 20 $^{\circ}$ C, corelează bine și oferă informații adecvate despre decurgerea procesului (Figurile 9.18 și 9.19).

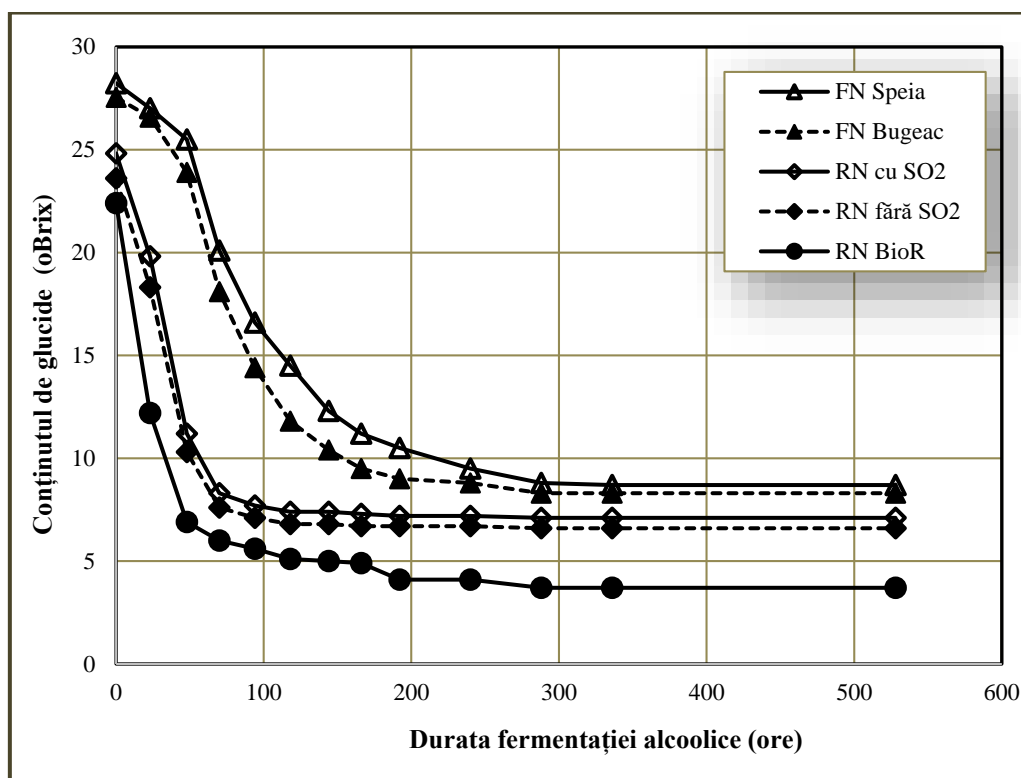


Figura 9.18 Variația conținutului de glucide (°Brix) pe parcursul fermentării alcoolice (FA) a musturilor de *Feteasca Neagră* (FN) și *Rara Neagră* (RN).

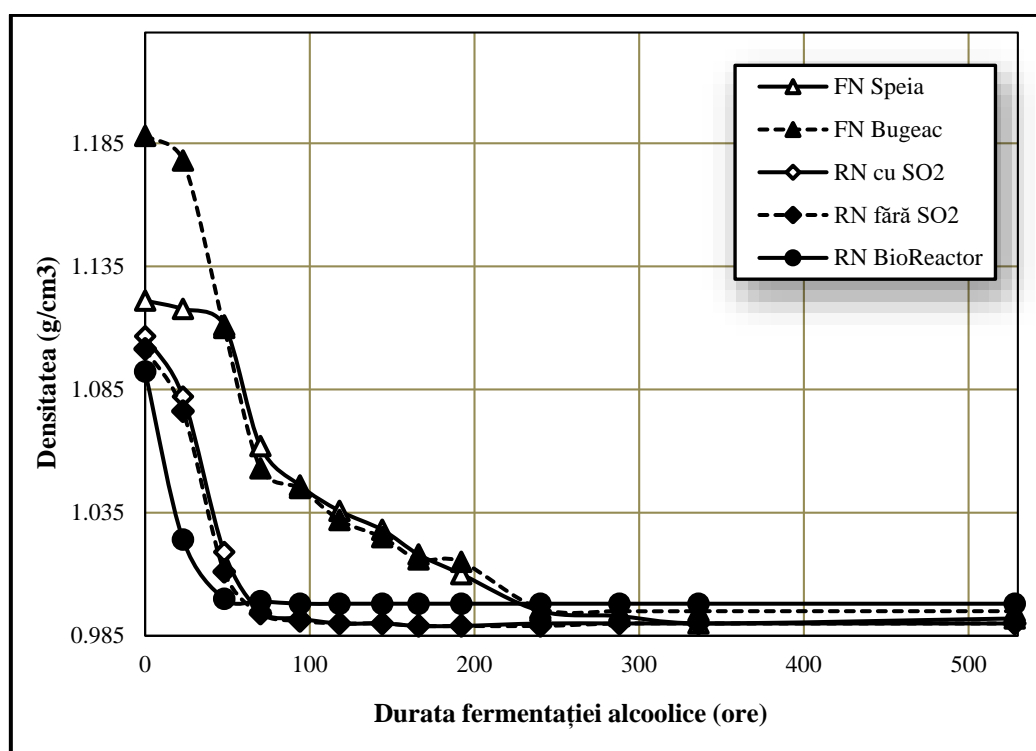


Figura 9.19 Variația densității (20 °C) musturilor pe parcursul fermentării alcoolice a musturilor de *Feteasca Neagră* (FN) și *Rara Neagră* (RN).

Feteasca Neagră, cu conținut de zaharuri superior, a fermentat mai lent decât *Rara Neagră*. Totodată, *Feteasca Neagră* din Bugeac, cu conținut al glucidelor inițiale mai înalt (1,18 g/cm³), a

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

demonstrat o adaptare la mediu a levurilor mai rapidă decât *Feteasca Neagră* de la Speia ($1,12 \text{ g/cm}^3$), peste 48 de ore atingând aceleași valori, după care fermentarea decurge practic identic.

Deosebiri mai semnificative se atestă în cazul fermentării musturilor de Rara Neagră. Menținerea temperaturii constante și agitarea în bioreactor au contribuit la demararea instantanee a fermentației alcoolice, iar adaosurile de SO_2 (30 mg/L) practic nu au influențat procesul. Într-adevăr, levurile s-au dovedit a fi foarte eficiente, cu adaptare rapidă, și nepretențioase față de nutriție (azot α -aminic și amoniacal) și tolerante la adaosurile de SO_2 .

De asemenea, a fost monitorizată extracția pe parcursul fermentației alcoolice a substanțelor biologice active de natură polifenolică. Dinamica conținutului substanțelor fenolice în must este reprezentată în Figura 9.20.

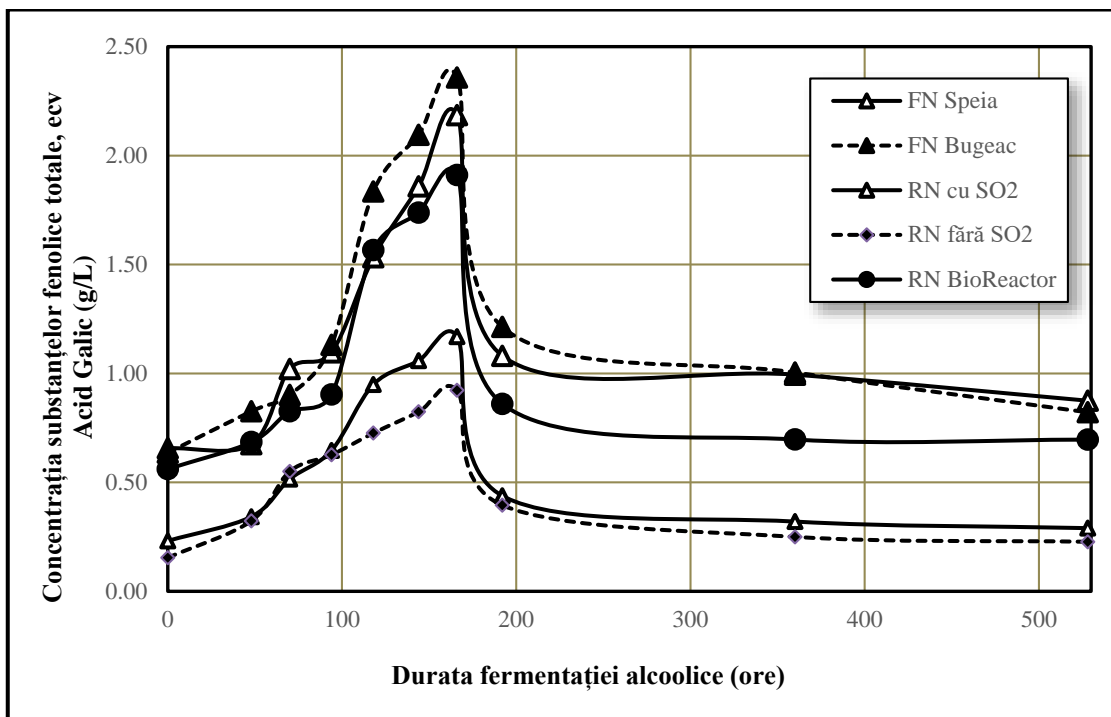


Figura 9.20 Dinamica extracției substanțelor fenolice totale în procesul de fermentație alcoolică a mustuielii de *Fetească Neagră* și *Rara Neagră*.

Conținutul total de substanțe fenolice atinge valori maxime peste 166 ore de fermentație, după care are loc diminuarea lor, comună pentru toate cazurile experimentale.

Aceeași dinamică, dar cu specific al profilului, se atestă și în cazul substanțelor fenolice flavonoide (flavanoli, catehine), și a substanțelor fenolice cinamice (Figurile 9.21 și 9.22). Substanțele respective contribuie esențial la structura vinurilor, la caracteristicile lor cromatice, la capacitatea antioxidantă a lor și sunt responsabile de multiple activități benefice pentru organismul uman (inclusiv acceptori de radicali, antioxidante, cardio-protectoare, antiinflamatoare, iar unii cinamați și anticancerigene).

Este lesne de observat, că extractivitatea fenolilor din *Feteasca Neagră* este asemănătoare și apropiată cantitativ pentru originea Bugeac și Speia. O similitudine cantitativă se observă și în cazul soiului *Rara Neagră*, cu și fără SO_2 , deși sulfiții facilitează extracția (cu 26 % mai mult substanțe fenolice totale, cu 25 %-flavonoide și cu 33 %-cinamați).

Cea mai mare deosebire se atestă în cazul mustului *Rara Neagră*, fermentat în bioreactor. Valorile maxime ale substanțelor fenolice totale sunt de 1,63 ori mai mari decât în cazul fermentării la temperatura camerei în prezența sulfiților, și de 2,07 ori mai mare decât în cazul fără sulfiți. Pentru substanțele flavonoide constituie 1,59 și 1,99 ori, iar pentru cinamați-1,77 și 2,35 ori respectiv.

Aceste diferențe sunt un argument în favoarea vitezelor diferite de extracție, a impactului diferitor factori (SO_2 , temperatura, agitația, alte condiții fiind similare) asupra conținutului diferitor grupe de fenoli în vinuri.

Este concludentă extractivitatea net superioară în condiții de bioreactor, care asigură un transfer optimizat al componentelor fenolice din struguri în must și vin. Realizarea fermentării în astfel de condiții optimizate poate fi extrem de benefică îndeosebi pentru astfel de varietăți ca *Rara Neagră*, cu conținut moderat de substanțe fenolice. Vinurile rezultate sunt mai structurate, mai copolente, cu extract sec superior, prin urmare și calitatea acestora este superioară.

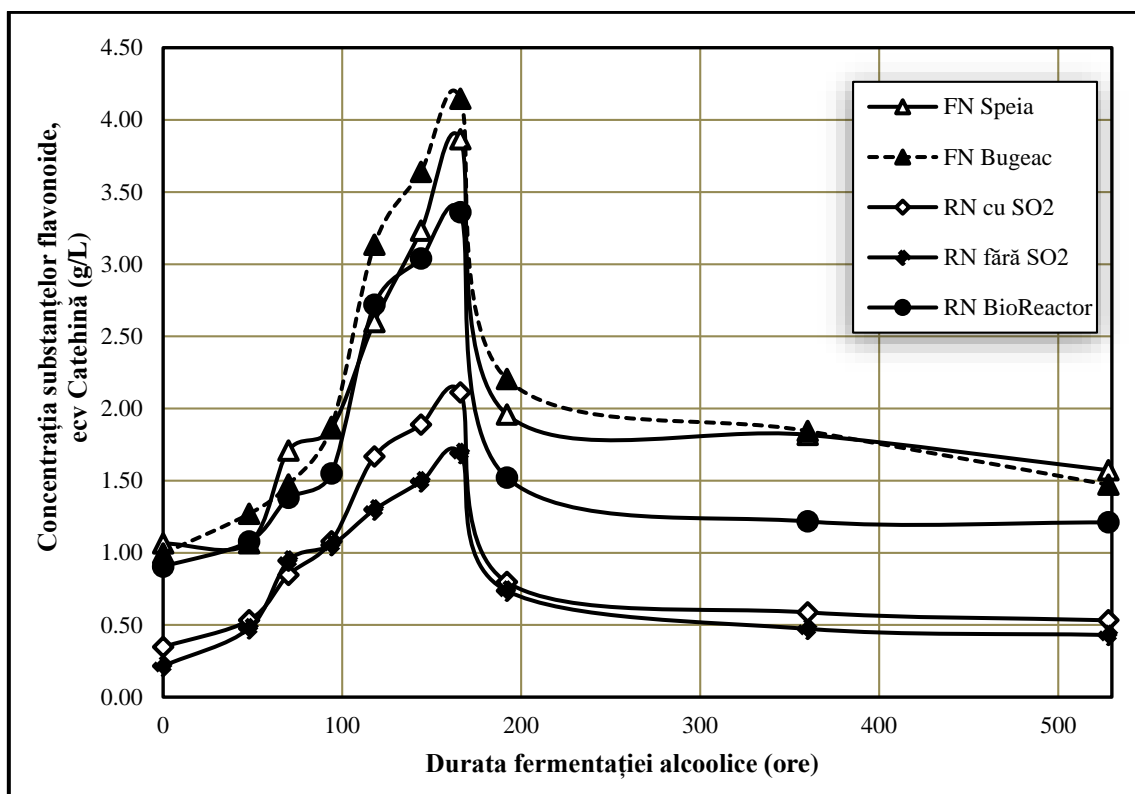


Figura 9.21 Dinamica extracției substanțelor flavonoide pe parcursul fermentației alcoolice ale mustuielii de *Feteasca Neagră* (FN) și *Rara Neagră* (RN).

Totodată este documentată reducerea conținutului de fenoli odată cu avansarea fermentației, această modificare fiind determinată de sedimentarea particulelor solide, pe suprafața cărora sunt adsorbite cantități importante de compuși fenolici. Prin urmare, o cotă importantă a lor se va regăsi în sedimente și în boștina presată.

Extragerea pigmentilor naturali și mai mult este influențată de varietate, parametrii strugurilor și condițiile de fermentare alcoolică, Figura 9.23. După cum era de așteptat, cea mai mare intensitate colorantă o are vinul din *Feteasca Neagră*, dat fiind superior potențialul ei antocianic. Aceasta se referă la *Feteasca Neagră* din Speia ($A_{525}=0,393$), dar, absolut surprinzător, ea este urmată nu de *Feteasca Neagră* de Bugeac ($A_{525}=0,234$, cu 40 % mai puțin), ci de *Rara Neagră*, fermentată în bioreactor ($A_{525}=0,267$, cu 32 % mai puțin).

Parametrii de extracție a pigmentilor din *Rara Neagră*, fără și cu sulfitare, sunt determinați de valorile $A_{525}=0,064$ și $A_{525}=0,095$ respectiv, ce constituie de 6,14 și 4,12 ori mai puțin decât în cazul vinului *Rara Neagră*, fermentat în bioreactor. Prin urmare, etapa decisivă de extracție a pigmentilor naturali din pielețele de *Rara Neagră* este fermentația alcoolică, care, petrecută în condiții optimizate, permite de a obține vinuri intens colorate, cu bogat conținut de antocieni.

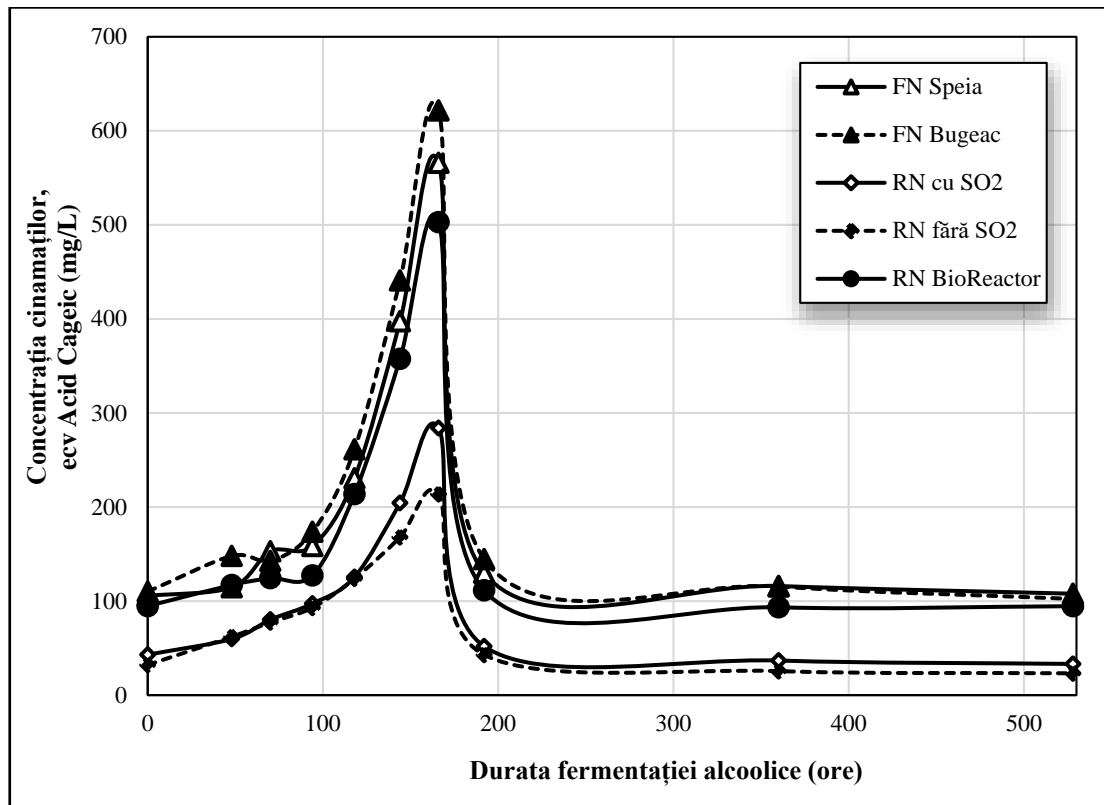


Figura 9.22 Dinamica extracției cinamaților pe parcursul fermentației alcoolice a mustuielii de *Feteasca Neagră* (FN) și *Rara Neagră* (RN).

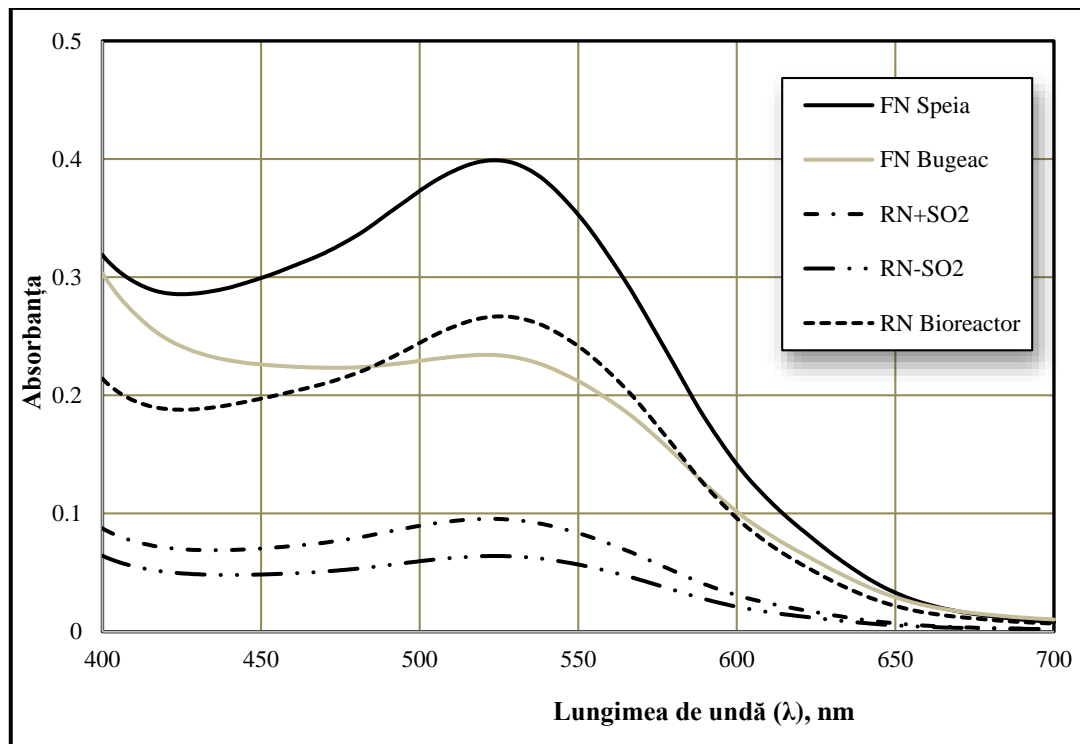


Figura 9.23 Profilul spectrofotometric al vinurilor experimentale *Feteasca Neagră* (FN) și *Rara Neagră* (RN) după 18 zile de la declanșarea fermentației alcoolice (vinul limpezit, nediluat, parcursul optic 1 mm).

Analiza tricromatică permite de a atesta oxidarea parțială a pigmentilor din *Feteasca Neagră* de Bugeac. Astfel cum condițiile de zdrobire a strugurilor și de fermentare alcoolică au fost similare, cauza poate fi doar oxidarea unei părți a pigmentilor deja în struguri și activitatea superioară a poli-fenoxidazelor. Intensitatea culorii IC (conform metodei Glories) pentru *Feteasca Neagră* de Speia este superioară în raport cu *Feteasca Neagră* de Bugeac (7,719 vs. 5,399). Diferențe calitativ principiale se atestă pentru nuanța culorii, NC: 0,72 pentru *Feteasca Neagră* de Speia vs. de 1,06 pentru *Feteasca Neagră* de Bugeac. prin urmare, în ultimul deja predomină formele polimerizate oxidate ale antocianilor, situație inadmisibilă pentru vinurile tinere și care determină o calitate inferioară a produsului.

Prin urmare, starea strugurilor roșii este esențială pentru mai mulți parametri fizico-chimici și organoleptici ai vinurilor, ea necesitând atenție deosebită în procesul de vinificare. Care sunt cauzele care au condus la oxidabilitatea pigmentilor naturali în *Feteasca Neagră* de Bugeac încă urmează de determinat. Printre acestea pot fi epoca de recoltare depășită-nu s-a luat în calcul maturitatea fenolică a strugurilor. Ar putea fi și lucrările agrotehnice, tratamentele fitosanitare efectuate, iar stabilirea acestora necesită cercetări ample și complexe și ar putea fi obiectul unui studiu aparte.

Instabilitatea proteinelor din vinuri este un fenomen multifactorial care, de regulă este legată de natura și conținutul de proteine, pH-ul vinului și expunerea la temperaturi mari față de cele recomandate. Tehnologiile de stabilizare proteică a vinurilor au nevoie de cunoștințe detaliate despre conținutul vinului care urmează a fi tratat. Multitudinea de teste care identifică gradul de instabilitate a vinurilor nu oferă rezultate univoce. Aplicarea unui sau altui test trebuie să fie condiționată de "soarta" ulterioară a vinului: condițiile de transportare (timp, temperatură, agitare), stocare, comercializare. Pentru aprecierea calitativă a stabilității vinurilor în condiții de cramă poate fi utilizat testul rapid Protocheck (Enartis, Italia).

Tratamentele, aplicate vinurilor roșii în scop de condiționare și de stabilizare, afectează calitativ și cantitativ complexul de substanțe cu activitate biologică. Pentru a evalua modificările implicate vinurile experimentale au fost tratate cu bentonită și oxid de zirconiu (IV) pentru deproteinizare, PVPP pentru eliminarea polifenolilor oxidați, iar pentru asigurarea stabilizării microbiologice a fost aplicat preparatul de natură chitinică, naturală, Enartis Stab Micro M (ESMM), produs al companiei Enartis, Italia. Și ZrO₂, și ESMM au fost utilizați în concentrațiile maxime recomandate pentru a identifica modificările maxime.

Tratarea cu polivinilpolipirolidonă (PVPP). Tratamentele au fost realizate conform recomandărilor, aplicând doza maxima de 1 g/L. Au fost determinați parametrii cromatici tristimului X, Y, Z, parametrii CIELab până și după tratare. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 9.13.

Tabelul 9.13.

Impactul PVPP asupra parametrilor tristimulus și CIELab*

	FN Speia		FN Bugeac		RN cu SO ₂		RN fără SO ₂		RN BioReactor	
	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat
X	33,99	35,03	41,78	42,61	62,06	70,04	70,71	76,75	39,52	40,92
Y	25,70	26,88	36,45	37,47	59,05	67,65	69,02	76,31	33,23	34,60
Z	21,11	21,76	26,37	28,98	59,21	68,38	70,77	78,16	28,41	29,66
L*	57,76	58,87	66,87	67,63	81,33	85,84	86,52	90,01	64,35	65,44
a*	37,28	36,06	23,29	22,51	14,62	13,04	11,54	9,06	27,14	26,82
b*	10,87	11,60	17,62	14,94	3,79	3,51	2,70	2,86	10,15	10,16
ΔE	1,81		2,9		4,79		4,29		1,13	

Notă: X, Y, Z – coordonatele culorii, determinate conform CIELab, prin metoda simplificată, după G. Cabalero; L* - lăminozitate; a* - componenta roșu-verde; b* - componenta galben-albastru; ΔE - valoarea diferenței parametrului sumar, care permite de a aprecia diferența cromatică, percepută de observator.

* p ≤ 0,05.

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Este evidentă eliminarea unei părți ai antocianilor monomerici, însoțită de diminuarea ușoară a indicelui de echilibru al culorilor roșu-verde-a*. De asemenea, neesențial este influențat și echilibrul galben-albastru (b*). Modificările intervenite provoacă, totuși, schimbări în percepția globală a culorii în 3 cazuri din 5. Este considerat că diferențele cromatice sunt neobservate de consumatorul cu o vedere normală, dacă indicele ΔE nu depășește valoarea 2,7. În cazul vinurilor studiate aceasta este valabil pentru *Feteasca Neagră* de Speia și *Rara Neagră* din BioReactor, ce confirmă calitatea inițială înaltă a lor.

Tratarea cu oxid de zirconiu (IV). Oxidul de zirconiu, recent propus pentru înlăturarea proteinelor din vinuri și asigurarea proteică a acestora pe parcursul păstrării în butelii, s-a manifestat ca un sorbent cu anumit impact asupra pigmentilor, Tabelul 9.14.

Tabelul 9.14

Impactul ZrO₂ asupra parametrilor tristimulus și CIELab*

	FN Speia		FN Bugeac		RN cu SO ₂		RN fără SO ₂		RN BioReactor	
	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat
X	35,60	37,63	43,55	45,65	68,18	70,81	75,90	76,56	42,34	47,26
Y	27,20	28,60	38,36	39,97	65,56	67,86	75,20	75,56	35,88	39,84
Z	22,64	24,30	29,77	32,13	66,22	70,11	77,87	79,01	31,39	37,42
L*	59,17	60,43	68,29	69,45	84,77	85,94	89,49	89,66	66,43	69,36
a*	36,73	38,00	22,49	23,55	13,58	14,22	9,55	10,18	26,85	28,54
b*	10,56	9,90	14,91	13,56	3,50	2,25	2,19	1,60	9,38	6,42
ΔE	1,9		2,08		1,83		0,87		4,49	

Notă: X, Y, Z – coordonatele culorii, determinate conform CIELab, prin metoda simplificată, după G. Cabalero; L* - luminozitate; a* - componenta roșu-verde; b* - componenta galben-albastru; ΔE - valoarea diferenței parametrului sumar, care permite de a aprecia diferența cromatică, percepută de observator.
* $p \leq 0,05$.

Sorbentul s-a dovedit a fi mai intact decât PVPP, diferențele de culoare fiind perceptibile doar pentru *Rara Neagră* din bioreactor. Acest fapt sugerează concluzia că o parte din pigmentii vinului dat sunt combinați cu proteinele. Cel mai probabil din componența compușilor formați fac parte și taninurile, care au afinitate sporită pentru proteine. În Tabelul 9.15 este reflectată modificarea cotelor culorilor principale (roșu-galben-albastru) și a aportului antocianilor în culoarea totală.

Tabelul 9.15.

Impactul ZrO₂ asupra indicilor culorii*

Parametrul	FN Speia		FN Bugeac		RN cu SO ₂		RN fără SO ₂		RN BioReactor	
	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat
IC **	8,6	8,2	6,6	6,3	2,7	2,4	1,8	1,7	6,7	5,8
NC***	0,81	0,76	1,10	1,05	0,86	0,79	0,85	0,79	0,90	0,81
% Galben	39,12	38,26	45,39	44,57	40,23	38,85	40,13	38,78	41,06	39,29
% Roșu	48,55	50,18	41,12	42,59	46,58	49,41	46,96	48,99	45,44	48,75
% Albastru	12,33	11,56	13,49	12,83	13,19	11,74	12,92	12,23	13,50	11,96
% dA ant****	47,02	50,37	28,40	32,61	42,66	48,80	43,52	47,94	39,97	47,44

* $p \leq 0,05$; ** IC-Intensitatea culorii, după Glories, $IC=A_{420}+A_{520}+A_{620}$ (calculată pentru $l=1$ cm, vin nediluat); ***NC-nuanța culorii, $NC=A_{420}/A_{520}$; ****% dA ant-aportul substanțelor antocianice

În toate cazurile ZrO₂ provoacă o îmbunătățire a calității culorii. Evident, are loc o diminuare a Intensității Culorii (IC), care poate fi controlată și luată în calcul la producerea industrială a vinurilor. Este relevantă îmbunătățirea nuanței culorii (NC), care suportă reducere pentru toate mostrele de vin. Se confirmă ipoteza de eliminare a unei părți din taninuri, combinate cu proteinele,

care este reflectată de cota procentuală a antocianilor în culoare-pentru toate vinurile ea crește. La fel ca și conținutul procentual al culorii roșii [40].

Tratarea cu bentonită. Bentonita a fost aplicată în 3 concentrații: 100, 200 și 300 mg/L vin. Este atestată afinitatea bentonitei pentru antocianii monomerici, Tabelele 9.16-9.18.

Tabelul 9.16.

Impactul bentonitei asupra parametrilor X,Y,Z și CIELab ai vinurilor Feteasca Neagră de Speia și de Bugeac

	<i>Fetească Neagră Speia</i>				<i>Fetească Neagră Bugeac</i>			
	Inițial	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L	Inițial	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L
X	33,99	37,20	38,51	40,83	41,78	42,32	44,45	45,19
Y	25,70	28,91	30,53	33,17	36,45	37,25	39,12	40,26
Z	21,11	23,69	25,37	28,02	26,37	27,30	29,19	30,37
L*	57,76	60,70	62,11	64,30	66,87	67,47	68,84	69,66
a*	37,28	35,41	33,59	31,46	23,29	22,33	22,74	21,35
b*	10,87	11,39	11,03	10,65	17,62	17,22	16,71	16,40
ΔE	3,53		5,71	8,76	1,2		2,24	3,61

Notă: X ,Y, Z – coordonatele culorii, determinate conform CIELab, prin metoda simplificată, după G. Cabalero; L* - luminozitate; a* - componenta roșu-verde; b* - componenta galben-albastru; ΔE - valoarea diferenței parametrului sumar, care permite de a aprecia diferența cromatică, percepută de observator; $p \leq 0,05$.

Totodată, are loc și o creștere esențială a parametrului ΔE, care corelează cu dozele de sorbent aplicate. Poate fi presupusă și eliminarea progresivă a monomerilor roșii (diminuiază și a*), ce provoacă modificări negative a culorii vinurilor.

Tabel 9.17.

Impactul bentonitei asupra parametrilor X,Y,Z și CIELab ai vinurilor Rara Neagră (cu și fără SO₂)

	<i>Rara Neagră cu SO₂</i>				<i>Rara Neagră fără SO₂</i>			
	Inițial	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L	Inițial	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L
X	62,06	68,64	69,29	63,87	70,71	74,36	76,39	78,16
Y	59,05	67,48	67,56	62,76	69,02	73,42	76,02	78,34
Z	59,21	68,77	68,53	63,86	70,77	76,02	79,06	81,62
L*	81,33	85,75	85,79	83,32	86,52	88,65	89,87	90,94
a*	14,62	10,37	11,61	10,20	11,54	10,00	8,91	7,88
b*	3,79	3,03	3,30	3,05	2,70	2,18	1,94	1,84
ΔE	6,19		5,41	4,91	2,68		4,33	5,81

Notă: X ,Y, Z – coordonatele culorii, determinate conform CIELab, prin metoda simplificată, după G. Cabalero; L* - luminozitate; a* - componenta roșu-verde; b* - componenta galben-albastru; ΔE - valoarea diferenței parametrului sumar, care permite de a aprecia diferența cromatică, percepută de observator; $p \leq 0,05$.

Și în cazul vinurilor *Rara Neagră* complexul pigmentilor vinului suportă modificări negative-are loc diminuarea culorii roșii și depășirea limitei de percepție a parametrului ΔE. Aceste tendințe nefavorabile se păstrează și pentru *Rara Neagră* din bioreactor. Modificările sunt și mai pronunțate.

Tabelul 9.18.

Impactul bentonitei asupra parametrilor X,Y,Z și CIELab ai vinurilor *Rara Neagră* (cu și fără SO₂)

	Inițial	<i>Rara Neagră</i> Bioreactor		
		100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L
X	39,52	43,52	47,41	50,36
Y	33,23	37,72	42,36	45,81
Z	28,41	32,96	37,33	40,92
L*	64,35	67,82	71,12	73,43
a*	27,14	24,40	21,32	19,48
b*	10,15	9,60	9,58	9,18
ΔE		4,45	8,94	11,91

Notă: X ,Y, Z – coordonatele culorii, determinate conform CIELab, prin metoda simplificată, după G. Cabalero; L* - luminozitate; a* - componenta roșu-verde; b* - componenta galben-albastru; ΔE - valoarea diferenței parametrului sumar, care permite de a aprecia diferența cromatică, percepută de observator; $p \leq 0,05$.

Prin urmare, tratamentul cu bentonită are un impact negativ esențial asupra substanțelor fenolice, ce determină culoarea vinurilor roșii.

Tratarea cu Enartis Stab Micro M (ESMM). Utilizarea ESMM pentru stabilizarea microbiologică a vinurilor s-a dovedit a fi foarte eficientă. Astfel, concentrația microorganismelor a scăzut sub pragul de risc (Figura 9.24) a contaminării.

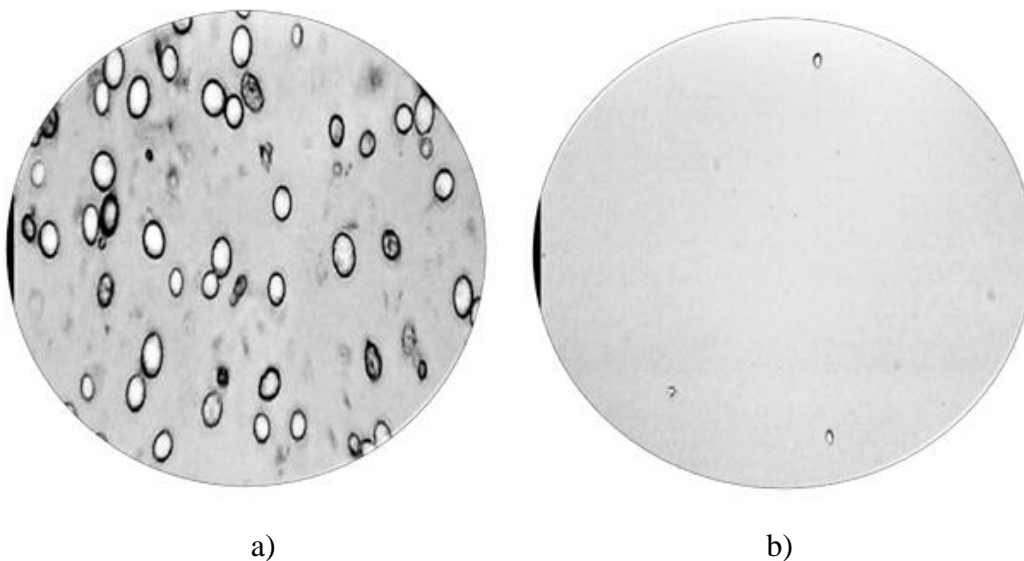


Figura 9.24 Rezultatul testului microbiologic după tratamentul vinului *Feteasca Neagră* de Speia cu ESMM: a) până la tratament; b) după tratament.

Pe lângă efectul benefic asupra stării microbiologice, ESMM demonstrează un efect agresiv în raport cu conținutul pigmentilor naturali și structurii procentuale a acestora, Tabelele 9.19 și 9.20.

În toate vinurile se atestă o reducere esențială a parametrului a*, care parțial este compensată prin diminuarea raportului galben-albastru. Modificările survenite sunt apreciabile vizual ($\Delta E > 2,7$). Paralel, are loc și o modificare esențială a aportului antocianilor în culoare, reducerea IC, modificări ale NC. În mod divers reacționează % Roșu.

Tabelul 9.19.

**Impactul ESMM asupra parametrilor X,Y,Z și CIELab al
vinurilor Feteasca Neagră (FN) și Rara Neagră (RN)**

	FN Speia		FN Bugeac		RN cu SO ₂		RN fără SO ₂		RN BioR	
	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat
X	33,99	40,89	41,78	46,23	62,06	74,94	70,71	78,30	39,52	58,03
Y	25,70	33,19	36,45	41,79	59,05	73,47	69,02	79,05	33,23	51,40
Z	21,11	29,16	26,37	33,92	59,21	74,93	70,77	79,64	28,41	51,60
L*	57,76	64,32	66,87	70,73	81,33	88,67	86,52	91,26	64,35	76,92
a*	37,28	31,56	23,29	19,71	14,62	11,10	11,54	6,75	27,14	23,98
b*	10,87	8,96	17,62	13,32	3,79	3,07	2,70	3,89	10,15	3,55
ΔE	8,91		6,8		8,18		6,85		14,54	

Notă: X ,Y, Z – coordonatele culorii, determinate conform CIELab, prin metoda simplificată, după G. Cabalero; L* - luminozitate; a* - componenta roșu-verde; b* - componenta galben-albastru; ΔE - valoarea diferenței parametrului sumar, care permite de a aprecia diferența cromatică, percepută de observator; p ≤ 0,05.

Tabelul 9.20.

Impactul ESMM asupra indicilor culorii vinurilor Feteasca Neagră și Rara Neagră*

	FN Speia		FN Bugeac		RN cu SO ₂		RN fără SO ₂		RN BioR	
	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat	Inițial	Tratat
IC Glories**	9,00	7,20	7,10	6,10	3,30	2,00	2,30	1,60	7,20	4,00
NC***	0,79	0,84	1,13	1,14	0,85	0,90	0,84	1,09	0,91	0,75
% Galben	38,68	39,96	46,02	45,75	38,89	42,10	39,08	45,36	41,06	38,11
% Roșu	48,74	47,39	40,82	40,22	45,53	46,69	46,54	41,68	44,91	51,08
% Albastru	12,58	12,65	13,17	14,03	15,58	11,21	14,39	12,96	14,03	10,80
% dA ant****	47,41	44,50	27,51	25,70	40,18	42,92	42,56	30,04	38,67	52,12

* p ≤ 0,05; ** IC-Intensitatea culorii, după Glories, IC=A₄₂₀+A₅₂₀+A₆₂₀ (calculată pentru l=1 cm, vin nediluat); ***NC-nuanța culorii, NC=A₄₂₀/A₅₂₀; ****% dA ant-aportul substanțelor antocienice.

Cercetările cu struguri din soiurile autohtone *Feteasca Neagră* și *Rară Neagră* au fost continuate și în campania din 2022. Caracteristica fizico-chimică a strugurilor este prezentată în Tabelul 9.21.

Tabelul 9.21.

Indicii fizico-chimici a strugurilor materie primă

Indicii	Soiurile de struguri				
	Feteasca Neagră		Rară Neagră		
	Mileștii Mici	Purcari	Javgur	Mileștii Mici	Purcari
	Data prelevării probelor				
	7.09.2022	27.09.2022	18.09.2022	16.09.2022	27.09.2022
Concentrația în masă a zaharurilor*, g/L	233,0 ± 1,9	260,0 ± 1,7	237,0 ± 1,4	257,0 ± 1,4	234,0 ± 0,6
Aciditatea titrabilă, recalculată în acid tartric**, g/L	5,47 ± 0,18	5,40 ± 0,32	5,72 ± 0,29	6,04 ± 0,39	6,32 ± 0,17
pH***	3,77 ± 0,19	3,80 ± 0,25	3,70 ± 0,18	3,60 ± 0,24	3,50 ± 0,19

*p < 0,1 - conform OIV – MA – AS311-01; ** p < 0,05 - conform OIV - MA – AS313-01; *** p < 0,05 - conform OIV – MA – AS313-15.

Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

Este binecunoscut faptul că strugurii acestor soiuri au un conținut mai mic de substanțe fenolice, inclusiv colorante, în comparație cu alte soiuri de struguri, cum ar fi *Cabernet-Sauvignon*, *Merlot*, *Saperavi*, etc. Experiențele au fost efectuate în condițiile de microvinificație de la Departamentul Oenologie și Chimie și la fabrica de producere Javgur-Vin. Conform datelor din Tabelul 9.21 anul 2022 a fost favorabil pentru acumularea zaharului în procesul de maturare a materiei prime. În microzona Purcari strugurii soiului *Feteasca Neagră* au acumulat mai mult zahăr (260,0 g/L) în comparație cu soiul *Rară Neagră* (234,0 g/L). În ce privește alți indici diferențele nu sunt esențiale nici pentru soiurile de struguri nici pentru arealul de cultivare.

Scopurile efectuării experimentelor a constat în îmbogățirea vinurilor cu substanțe biologice active și obținerea unor vinuri calitative de elită. Pentru vinurile roșii principalele substanțe biologice active sunt substanțele fenolice flavonoide, care se conțin în pielea, semințe, ciorchine. Prin metode tehnologice se poate optimiza conținutul substanțelor fenolice în vinurile roșii majorând potențialul nutritiv și asigurând modificări pozitive în culoare, gust și aromă. Conținutul substanțelor fenolice prezentate în tabel au fost determinate după îndrumarul metodic [39].

Principalele metode cunoscute sunt: termovinificația, majorarea proporției fazei solide a mustuielii față de faza lichidă prin preluarea unui volum de ravac din mustuiala proaspătă; menținerea îndelungată (2-3 luni) a mustuielii după macerarea-fermentația alcoolică în vase ermetice. Fiecare din aceste metode are neajunsuri: de ex., termovinificația aduce la inactivarea substanțelor biologice active prin transformarea lor ireversibilă.

Prelucrarea unui volum de răvac din mustuiala proaspătă reduce volumul de vin calitativ de la o tonă de struguri. Menținerea îndelungată a mustuielii fermentate în vase ermetizate este însoțită de majorarea conținutului substanțelor fenolice extrase din semințe [40].

Tabelul 9.22

Analiza organoleptică a vinurilor experimentale (recolta anului 2022)

Denumirea vinului	Caracteristica Organoleptică				
	Limpeditate	Culoare	Aromă	Gust	
Rară Neagră	Limpede, fără sediment și incluziuni străine	Roșie intensă, cu reflexii violacee, culoarea rodiei.	foarte	Caracteristică soiului cu nuanțe de coacăză neagră și de fructe uscate, prune și ciocolata.	Gustul caracteristic soiului ce aduce parca a mură, este, în general, echilibrat, consistent și viguros.
Feteasca Neagră	Limpede, fără sediment și incluziuni străine	Roșie, intensă		Caracteristică soiului cu nuanțe de coacăză neagră și de fructe uscate și în special prune uscate	Gustul caracteristic soiului ce aduce parca a mură, este, în general, echilibrat, consistent și viguros, gust de "copt"

În Tabelul 9.22 este reprezentată analiza senzorială a vinurilor experimentale (recolta anului 2022). *Rară Neagră* vinificat prin metoda tradițională și maturat timp de 6 luni în barricuri franceze de stejar, în urma degustării a obținut un punctaj de 84,67 și calificativul - **Calitate foarte bună**, iar *Feteasca Neagră* cu un punctaj de 71,00, respectiv în limita calificativelor **Calitate acceptabilă** și **Calitate bună**. Din aprecierea organoleptică se remarcă cele mai bune rezultate ce țin de calitatea aromei, culoare, intensitate, ce se poate datora acumulării sporite de polifenoli și acizi organici în comparație cu vinul *Feteasca Neagră*.

Pentru îmbogățirea vinurilor roșii din soiurile autohtone și ameliorarea calității lor se propune următoarea schemă tehnologică (Figura 9.30). Conform schemei prezentate în figura 9.30 au fost obținute probe experimentale de vin în condiții de microvinificație și producere. Probele experimentate sunt supuse analizelor fizico-chimice spectrofotometrice și organoleptice.

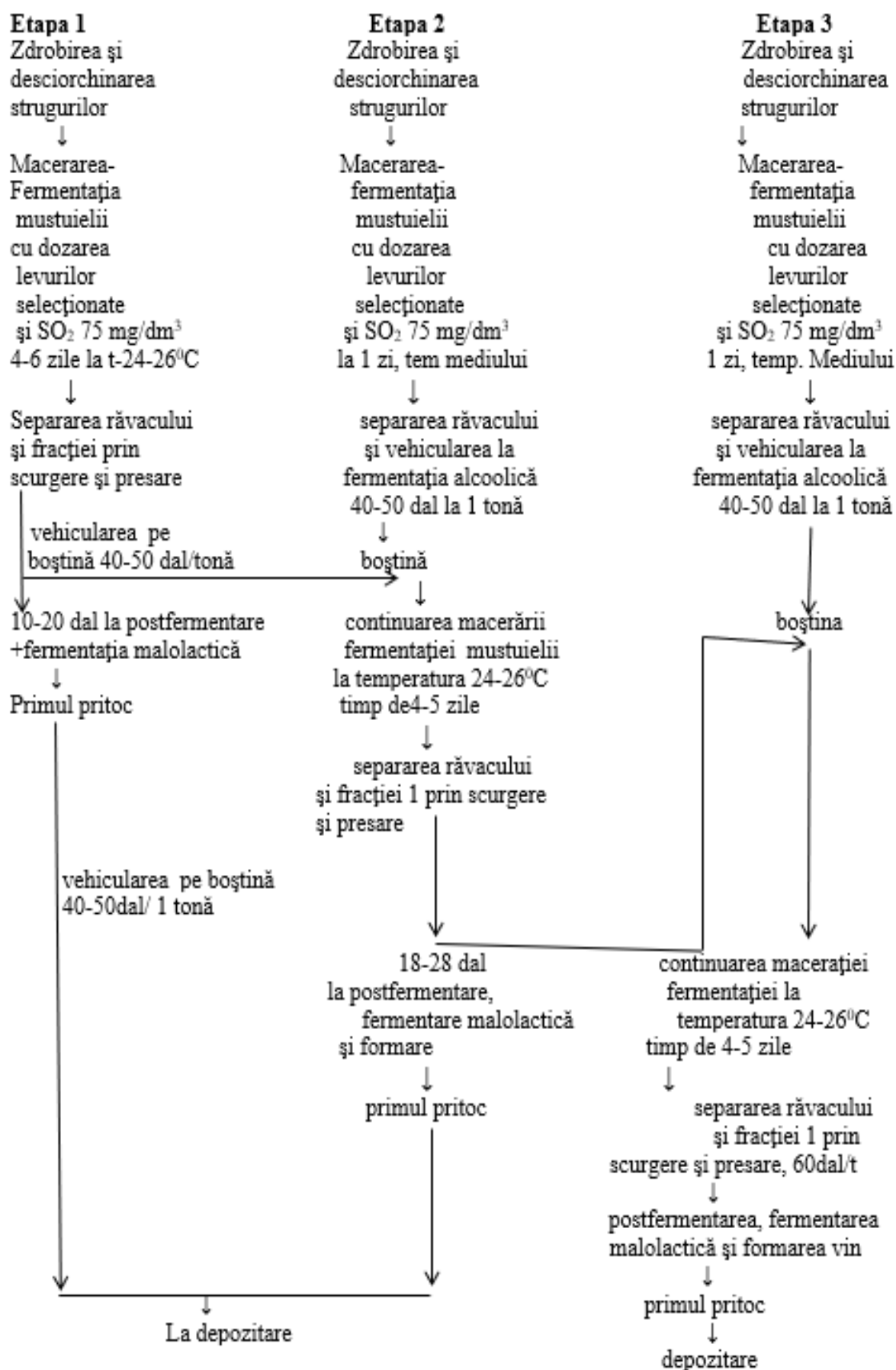


Figura 9.25 Schema de prelucrare a strugurilor roșii pentru îmbogățirea vinurilor cu substanțe biologice active și obținerea vinurilor de elită.

Rezultatele prealabile demonstrează că vinurile tinere obținute conform schemei descrise au potențial de substanțe fenolice mai majorate inclusiv a celor colorante. În gust vinurile sunt foarte pline dar substanțele fenolice sunt încă crude. Se cere maturarea ulterioară după formarea vinurilor experimentale în contact cu lemnul de stejar.

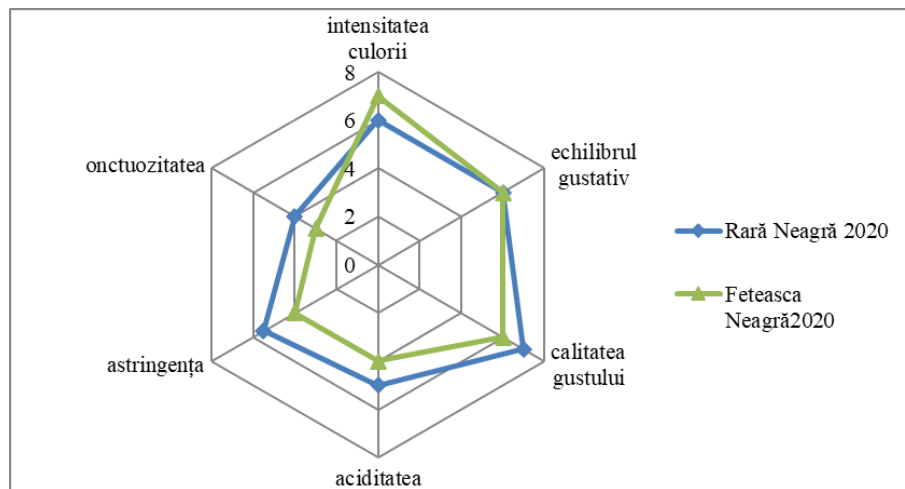


Figura 9.26 Diagrama radar a analizei senzoriale a vinurilor roșii.

Din punct de vedere senzorial, vizual ambele soiuri au un aport mare de culoare ceea ce denotă un transfer de antociani consistent dar fructuoșitatea, astringența și aciditatea sunt destul de mici în cazul soiului Fetească Neagră ceea ce sugerează un transfer echivalent rămânând în schimb un vin armonios, Figura 9.26 [40].

Operația tehnologică care este considerată veriga cea mai delicată din fluxul tehnologic este macerația, ceea ce a permis extracția cantității de compuși fenolici, care a avut o influență decisivă asupra culorii vinului, caracterelor gusto-olfactive și stabilității vinului. Din aceasta degustare putem concluziona, pe primul loc din vinurile roșii este Rară Neagră.

Pentru analiza vinurilor în continuare avem nevoie de asemenea cât de indicii fizico-chimici atât și de indicii specifici, deoarece reieșind din valorile acestor indici putem să caracterizăm vinurile și să prognozăm care va fi comportamentul lor pe viitor [40].

Concluzii generale și aplicații practice. În baza studiilor literaturii de specialitate și a celor experimentale s-au formulat următoarele aspecte:

- calitatea strugurilor ca materie primă sub aspectul alcătuirii și compoziției lor chimice determină în mare parte calitatea viitorului vin;
- vinul începe din plantație, iar calitatea este motivată de soiul de struguri sau sortimentul de soiuri, care determină și denumirea vinului, cu totalitatea elementelor de origine;
- se recomandă majorarea importanței soiurilor autohtone, atât a celor vechi, cât și a celor de selecție nouă, care vor fi pentru multe țări chiar o surpriză (ca dovadă vinul Negre de la Fautor, declarat Cel mai bun vin roșu al lumii la Concursul de la Bruxell din mai 2022);
- metodele fizico-chimice (HPLC, POM-test, spectrofotometrice etc.) sunt propice pentru stabilirea concentrațiilor diferitelor clase de compuși organici în probele de vin impactului lor asupra stării oxido-reducătoare și conținutului de SBA, fiind identificate cantități semnificative de polifenoli în toate vinurile roșii, dominanți fiind acizii: galic, resveratrol, caffeic, catehina, epicatehina și procianidina;
- cantitatea de polifenoli totali variază la probele de vin, în funcție de soiul de struguri, factorii de mediu în podgorie, tehnicile de procesare a vinului, condițiile atmosferice și ale solului în timpul coacerii, și procesul de maturare a boabelor. După conținutul acestor compuși prin comparație cu soiurile internaționale, soiurile autohtone la fel sunt bogate în compuși valoroși pentru organism și au proprietăți antioxidante remarcante [40];

- cuantificarea polifenolilor totali prin metoda Folin-Ciocalteu a stabilit conținuturi de până la 10 ori mai mare în vinurile roșii decât în cele albe. Aceste diferențe sunt rezultatul unei mai bune extracții a compușilor fenolici, datorită timpului de contact mai lung cu pielea și semințele strugurilor, condițiilor de fermentare și temperaturii, pentru vinurile roșii, spre deosebire de cele albe;
- conținutul de procianidine în vinul roșu produs din soiul autohton *Rara Neagră* a fost de 86,6 mg/L, pe când vinul din *Feteasca Neagra* a prezentat valori maxime în limitele 120-126,6 mg/L în zona centru (Purcari și Mileștii Mici). Antioxidanții furnizați de strugurii cu bobul roșu *Rara Neagră* și *Feteasca Neagră* au inclus conținut major, în limitele 12-23 mg/L de resveratrol (un tip specific de antioxidant care previne îmbătrânirea, benefic pentru sănătate, inclusiv pentru protejarea împotriva bolilor cardiace și pentru stimularea longevității);
- soiul autohton *Fetească Albă* este mai puțin sensibil la brunificare, ca urmare a concentrației mai scăzute a acidului trans cafeoil-tartric, în timp ce soiul *Fetească Regală* a avut cele mai mari concentrații de compuși totali volatili liberi și legați, în special terpeni și norisoprenoide. Efect datorat diferențelor dintre proprietățile mecanice și/sau acustice ale pielitelor și semințelor ceea ce influențează puternic cinetica și caracterul extracțiilor compușilor fenolici constitutivi;
- din strugurii autohtoni din soiurile *Rara Neagră* și grupul *Feteasca* (*Feteasca Neagră*, *Feteasca Regală* și *Feteasca Albă*) prin vinificarea adecvată se produc vinuri cu astringență și amăreală moderată, datorită compoziției fenolice a pielitelor și semințelor;
- vinurile din soiurile *Rara Neagră* și *Feteasca Neagră* prezintă un conținut maxim din totalul de antociani și formele lor mai stabile (malvidin-3-glicozide și glicozide acilate);
- condițiile de terroir ale podgoriilor studiate precum și rezultatele obținute în urma evaluării potențialului oenologic al soiurilor autohtone pentru producerea vinurilor albe și roșii justifică continuarea cercetărilor în vederea valorificării potențialului sanogen al vinurilor prin creșterea conținutului fenolic în special la soiurile *Fetească Neagră* și *Rara Neagră* care s-au evidențiat prin potențialul lor antocianic valoros [31-32];
- avantajele utilizării levurilor plasmolizate la producerea vinului alb sec permit activarea rapidă a procesului de fermentație alcoolică și majorarea extractului nereducător din vinurile spumante;
- schimbările cantitative și calitative suportate de complexul fenolic în urma tratamentelor cu sorbenții bentonită și ZrO₂ prin studii spectrofotometrice au relevat că deproteinizarea vinurilor cu bentonită rămâne a fi un tratament care sărăcește vinul din punct de vedere organoleptic prin diminuări importante ale substanțelor fenolice, în timp ce ZrO₂ demonstrează capacitatea de acțiune la nivel molecular și neutralitatea față de complexul fenolic;
- tratamentele cu bentonită ale vinurilor au generat depuneri grosiere care nu pot fi recuperate și reutilizate, în timp ce sedimentele obținute de la tratarea cu ZrO₂ pot fi regenerate prin tratare termică la 700-1000 °C (pentru combustia materiei organice). Regenerat, ZrO₂ a demonstrat aceeași eficiență deproteinizantă, fapt ce permite integrarea tratamentului vinurilor albe cu ZrO₂ în scheme tehnologice cu recuperarea ulterioară a sorbentului;
- schema tehnologică (Figura 9.30) recomandată pentru producerea vinurilor roșii are efectul de îmbogățire a produsului cu SBA, dar cea mai mare eficiență a fermentării boștinei scurse cu înlocuirea mustului proaspăt cu vin fermentat este reducerea temperaturii de macerare fermentație și a ciclurilor de amestecare.

Bibliografie

1. List of the grape varieties registered in the Member States of the European Union. Disponibil online: <http://www.eu-vitis.de/docs/eucatgrape/ ANNEX 1A V3-4.pdf>, (accesat iunie 2023).
2. Soiuri de struguri. Disponibil online: <https://wineofmoldova.com/ro/soiuri-autohtone-de-struguri/> (accesat martie 2023).
3. Dejan T., Keller M., Hutton, R. Influence of Vineyard Floor Management Practices on Grapevine Vegetative Growth, Yield, and Fruit Composition. *American Journal of Enol. Vitic.* 2007, 58 (1), 1-11.
4. Soiuri de struguri. Disponibil online :<https://wineofmoldova.com/ro/soiuri-autohtone-de->
Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară

- struguri/ (accesat martie 2023).
5. Conferința națională ONVV „Anul vitivinicol 2019: succese, provocări și particularități”. Disponibil online: <https://wineofmoldova.com/ro/anul-vitivinicol-2019-succese-provocari-si-particularitati/> (accesat 10 martie 2023).
 6. Conferința națională a filierei vitivinicole „2022 anul vitivinicol-evaluări și perspective de sustenabilitate” 31 martie 2023. Disponibil online: <https://www.facebook.com/wineofmoldova/videos/conferin%C8%9B%C4%83-na%C8%9Bional%C4%83-a-filiei-vitivinicole-edi%C8%9Bia-vi-a-anul-vitivinicol-2022/1248481226054786/> (accesat aprilie 2023).
 7. România: soiuri de viță de vie și suprafețe cultivate. Disponibil online: <https://www.crameromania.ro/informatii-utile/romania-soiuri-de-vita-de-vie-si-suprafete-cultivate-409.html> (accesat martie 2023).
 8. HG nr. 708 din 20.09.2011, reglementarea tehnică „Metode de analiză în domeniul fabricării vinurilor”, publicată 04.10.2011 în Monitorul Oficial Nr. 164-165 art. 804.
 9. HG nr. 810 din 29-10-2015, regulamentul privind modul de evaluare a caracteristicilor organoleptice ale produselor vitivinicole prin analiză senzorială, publicată 13-11-2015 în Monitorul Oficial Nr. 306-310 art. 904. Disponibil online: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=114817&lang=ro# (accesat februarie 2020)
 10. International Oenological CODEX of International Organisation of Vine and Wine. Disponibil online: <https://www.oiv.int/standards/international-oenological-codex> (accesat februarie 2023).
 11. Covaci, Ec., Sclifos, A., Balanuța, A. Fetească Neagră wine quality influenced by terroir in different ecosystems from Republic of Moldova. In: *Abstract Book of the 5th International Conference Modern Technology in the Food Industry*, 2022; 78. ISBN 978-9975-45-851-1
 12. Podrez, A., Stan, L., Covaci, Ec., Leopold, L-F., Diaconeasa, Z. Determinarea conținutului de compuși biologici activi din soiul Fetească Neagră. In: *Rezumatul lucrării Simpozionul Științific Studentesc*, UȘVIIB, Iași, 2022; 29-30. ISSN 2054-3789
 13. Chiroșcă, N., Covaci, Ec. Cuantificarea potențialului de substanțe biologice active din soiul autohton Rara Neagră în condiții de microvinificare la UTM. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor UTM*, 2020, 1 477-480.
 14. Covaci, Ec., Chiroșca, N. Технологические аспекты производства сухого красного вина из местного сорта Rara Neagră в условиях микровинификации ТУМ. In: *Book of XVIII Международная научно-технической конференции „Новые технологии в учебном процессе и производстве”*, 2020; pp. 365-368. ISBN 978-5-00050-034-7
 15. Covaci, Ec., Vladei, N. Assessment the potential of biologically active substances of young red wine produced from Rară Neagră (local grape variety). In: *Abstract book of the 7-th International Conference Ecological and Environmental Chemistry*, 2022; 168-169.
 16. Chiroșca N. Studiul potențialului de substanțe biologice active în vinurile roșii autohtone Rara Neagră din podgoriile viti-vinicole Purcari. Teză de licență, FTA, UTM, 2019.
 17. Sclifos, A., Covaci, Ec., Stratan Al. Wine production from local varieties of grapes in microwinery conditions. In: *Journal of Engineering Science, Topic Biotechnologies, Food Chemistry and Food Safety*, (categoria B+), XXVI, 2019, 1, 106-113. ISSN 2587-3474
 18. Covaci, Ec., Sclifos, A., Bodrug, A. Quality indices of wine brandies in dependence of distillation methods used. In: *Book of abstract Euro-aliment 2021, The 10th international symposium. Food connects people and shares science in a resilient world*, 2021, 95-96.
 19. Covaci, Ec., Sturza, R., Druță, R., Subotin, Iu. Dynamics of white wine oxidability depending on technological factors: sulfur dioxide, iron and copper ions. In: *Abstract book of the 7th International Conference Ecological and Environmental Chemistry*, 2022, 161-162.
 20. Covaci, Ec., Vladei, N., Cocu, A. Oxidation of aromatic white wines under the influence of controllable technological factors. In: *Book of abstract Euro-aliment 2021, the 10th international symposium. Food connects people and shares science in a resilient world*, 2021, 97. ISSN 1843-5114

21. Covaci, Ec. Influenta unor factori fizico-chimici asupra stabilizării complexe a vinurilor tinere. Teză de doctorat, ICh a AȘM, 2016.
22. Cocu, A. Influența tratamentelor tehnologice asupra proceselor de oxido-reducere în vinurile albe seci produse în condiții de microvinificare DOC/FTA. Teză de licență, FTA, UTM, 2021.
23. Subotin, Iu., Druta, R., Covaci, Ec., Gherdelescu, L. The dynamics of the oxidation process of white wines depending on temperature, molecular oxygen rate and pH. In: *Abstract Book of the 5th International Conference Modern Technology in the Food Industry*, 2022, 96.
24. Hortolomeu, A., Arseni, Al., Covaci, Ec. Determinarea stabilității proteice și a gradului de oxidabilitate a seriei de vinuri albe din zona Moldovei folosind metoda spectrofotometrică. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor UTM*, 2021, 1, 423-425. ISBN 978-9975-45-699-9
25. Hortolomeu, A., Mirila D., Petuhov, O., Didi Mohamed, A., Covaci, Ec., Sturza, R., Scutaru, Iu., Nistor, I-D. Identification of the polyphenolic level of young white wines by treatment with various inorganic and organic materials. In: *book of abstract The 16th international conference of constructive design and technological optimization in machine building field OPROTEH*, 2021, 73-74, 2021, ISSN 2457-3388
26. Petrov, M. Studiul compoziției și a proprietăților antioxidante a procianidinelor din vinurile din soiul *Rara Neagră*. Teză de master, FTA, UTM, 2021.
27. Covaci, Ec. Tehnologii noi pentru asigurarea calității și valorificarea potențialului antioxidant al vinurilor (cap.VI). In: *Principii de dezvoltare a oenologiei moderne și organizarea pieței vitivinicole: Monografie colectivă*. Coordonatori: Sturza R., Zgardan D., Editura: Tehnica UTM, Chișinău, 2020, 364 pp. ISBN 978-9975-45-640-1
28. Constantin, O.E., Skrt, M., Poklar Ulrich, N., Râpeanu, G. Anthocyanins profile, total phenolics and antioxidant activity of two Romanian red grape varieties: Feteasca neagra and Babeasca neagra *Vitis vinifera*. *Chemical Papers*, 2017 (69), 1573-1581.
29. Golan, R., Gepner, Y., Shai, I. Wine and Health-New Evidence. In: *Eur J Clin Nutr*, 2019 (72), 55-59.
30. Sackson, S. Wine science. Academi Press. Food Science and Technology. International Series, Ediția II, 2000; 650 p. ISBN 978-0-12-379062-0
31. Garban, Z. Nutriție umană. vol. I, București, 2000; 350 p.
32. Apud, R., Stivala, M., Vaquero, M., Fernández, P. Bioactive compounds in wine: recent advances and perspectives. *Nova*, 2015; 135 p. ISBN 978-1-63483-697-5.
33. Musteață, Gr., Zgardan, D. Biochimie. Chișinău, editura MsLOGO, 2016; 360 p.
34. Fermentația și macerația în tehnologia producerii vinului. Disponibil online: <https://www.qdidactic.com/bani-cariera/agricultura/viticultura/fermentatia-si-maceratia-in-tehnologia-producerii-vi153.php> / (accesat martie 2023).
35. Balanuța, A., Covaci, Ec., Sclifos, A., Scutaru, Iu., Zgardan, D., Patraș, A. *Procedeu de fabricare a vinului*. Brevet de invenție de scurtă durată nr. 1679 în buletinul AGEPI nr. 3 din 31 martie 2023.
36. Balanuța, A., Sclifos, A., Covaci, Ec. The determination of yeast viability in the concentrated sugar solutions In: *Abstract Book of the 5th International Conference Modern Technology in the Food Industry - 2022, 20-22 october 2022*, Chisinau, 94.
37. Balanuța, A., Covaci, Ec., Sclifos, A., Zgardan, D., Gherdelescu, L. *Procedeu de fabricare a vinului spumant în rezervoare sub presiune*. Brevet de invenție de scurtă durată nr. 1697, publicat BOPI nr. 6 din 30 iunie 2023.
38. Balanuța, A., Scutaru, Iu., Sclifos, A., Zgardan, D., Scutaru, A., Mitina, I. Îndrumar metodic. Bazele științifice și tendințe noi în enologie. Chișinău: Tehnica – UTM, 2023.
39. Musteață, Gr., Sclifos, A., Gherciu-Musteață L., Covaci Ec. Îndrumar metodic. Controlul tehnico-chimic și microbiologic al băuturilor alcoolice. Chișinău, UTM, 2017; 80 p.
40. Cotea, V. D., Zănoagă, C., Cotea, V. V. *Tratat de oenologie*. București, Editura Ceres, 1985, vol. I, 1988, vol. II. Analiza senzorială.