

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**

Cu titlu de manuscris

C. Z. U: 634.51.65

**BOAGHI EUGENIA**

**MODIFICĂRILE BIOCHIMICE ȘI TEHNOLOGICE ALE NUCILOR  
PE PARCURSUL PRELUCRĂRII ȘI PĂSTRĂRII**

**253. 01. - TEHNOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE DE ORIGINE  
VEGETALĂ**

(Tehnologia produselor alimentației publice)

**Autoreferatul tezei de doctor în tehnică**

**CHIȘINĂU, 2018**

Teza a fost elaborată în cadrul Departamentului *Alimentație și Nutriție*. Facultatea *Tehnologia Alimentelor* și în cadrul proiectului **nr. 15.817.02.30A** “Elaborări metodologice și tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (*Juglans regia* L.) cu utilizarea componentelor biologice active în produse alimentare funcționale” “NUCALIM-PROBIO”, direcția strategică **50.07**.

**Conducător științific:**

**REȘITCA Vladislav**, doctor în științe tehnice, conferențiar universitar, UTM.

**Referenți oficiali:**

**OPOPOL Nicolae**, doctor habilitat în medicină, profesor universitar, membru corespondent AȘM, Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie "Nicolae Testemițanu".

**MOȘANU – GHENDOV Aliona** doctor în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

**Componenta Consiliului Științific Specializat:**

1. **STURZA Rodica**, doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei– **președinte**.

2. **SUBOTIN Iurie**, doctor în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei- **secretar științific**.

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

4. **CIUMAC Jorj**, doctor în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

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

Susținerea va avea loc la 03.07.2018, ora 10<sup>00</sup>, în Ședința Consiliului Științific Specializat D 31.235.01-11 din cadrul Universității Tehnice a Moldovei pe adresa: str. Studenților 9/7, blocul de studii Nr.5, aud. 120, MD 2045, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca tehnico-științifică a Universității Tehnice a Moldovei și pagina web a CNAA ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul a fost expediat la „01” iunie \_\_ 2018

Secretar științific al CȘS, dr., conf. univ.

\_\_\_\_\_ **Subotin Iurie**

Conducător științific, dr., conf. univ.

\_\_\_\_\_ **Reșitca Vladislav**

Autor

\_\_\_\_\_ **Boaghi Eugenia**

**(©Boaghi Eugenia, 2018)**

## REPERE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

**Actualitatea temei.** Sectorul nucifer este o ramură tradițională pentru Moldova. Importanța culturii nucului este determinată de utilitatea multifuncțională care include produse alimentare, medicamente, coloranți, adezivi, produse cosmetice, uleiuri, mobilier și obiecte de sculptură. Ea are un rol aparte în asigurarea securității alimentare și economia națională a țării.

Valoarea alimentară și, în special, energetică a nucilor, prezintă un interes deosebit pentru consumul lor în stare proaspătă, dar și ca materie primă pentru dezvoltarea în continuare a industriei alimentare a țării. Interesul pentru nuci este determinat de compoziția lor unică, cu anumiți nutrienți și fitochemicale responsabile de multiple efecte benefice asupra sănătății.

Actualmente, una din prioritățile sectorului nucifer moldovenesc este extinderea plantațiilor și sporirea producției de nuci, cererea căroră, pe plan mondial, dar mai ales european, este în continuă solicitare, în proporții tot mai mari și la prețuri rezonabile. Cererea sporită pe piața europeană (deficitul acestei producții pe piața europeană în ultimii ani depășește 100 mii tone nuci în coajă) și competitivitatea nucilor moldovenești pe această piață pun tot mai insistent problema calității producției de nuci, care este în mare măsură afectată de metodele și condițiile de colectare, condiționare, depozitare și prelucrare.

În acest context este necesară revizuirea și optimizarea practicilor de manipulare și prelucrare post-recoltă pentru a îmbunătăți calitatea și termenul de valabilitate al lor. Un alt aspect important este cunoașterea compoziției chimice, valorii nutriționale și a proprietăților higroscopice a nucilor cultivate în Republica Moldova. Se impun măsuri ferme și rapide pentru realizarea de capacități performante de valorificare integrată a nucilor sub formă de produse finite de sine stătător.

În baza celor menționate, este evidentă actualitatea elaborării și aplicării de noi proceduri de tratare a nucilor și a studiului modificărilor fizico-chimice și nutriționale ce intervin pe parcursul tratamentelor post-recoltă.

Teza a fost elaborată în cadrul Departamentului *Alimentație și Nutriție a Universității Tehnice a Moldovei*, specializarea Tehnologia produselor alimentației publice, și în cadrul proiectului nr. 15.817.02.30A “Elaborări metodologice și tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (*Juglans Regia L.*) cu utilizarea componentelor biologice active în produse alimentare funcționale” “NUCALIM-PROBIO”, direcția strategică 50.07

**Scopul tezei:** cuantificarea unor parametri (fizici, chimici și fizico-chimici) de calitate a nucilor și evoluția lor la păstrare, ameliorarea calității, optimizarea tehnologiilor existente și identificarea unor noi proceduri de tratare post-recoltă a nucilor.

### **Obiectivele tezei:**

1. Studiul intensității procesului de oxido-reducere biologică (procesul de *respirație*) al nucilor pe parcursul depozitării;
2. Cercetarea teoretică și experimentală privind impactul umidității și activității apei asupra proceselor de sorbție-desorbție a miezului de nucă;
3. Aprecierea căilor și metodelor efective pentru ameliorarea calității nucilor la procesarea primară;

**4. Cercetarea posibilităților** privind valorificarea miezului de nuci ca materie primă pentru obținerea unor produse alimentare noi.

**Noutatea tezei** constă în analiza multiaspectuală a modificărilor biochimice ale nucilor pe parcursul păstrării și a celor ce intervin în urma tratamentelor tehnologice. S-au demonstrat experimental particularitățile procesului de respirație a nucilor prin implicarea în ciclul Krebs a acizilor grași ca surse principale de energie. S-a dovedit că procesele sorbție a umidității în cantități relativ mici influențează dominant asupra reacțiilor de oxidare a acizilor grași polinesaturați în textura miezului de nucă.

**Originalitatea** lucrării constă în faptul că aceasta este o cercetare interdisciplinară (limitrofă între tehnologia și biochimia produselor alimentare), în care este folosită o abordare metodologică diferită pentru aplicarea unor tehnici existente de albire a materialelor celulozice la tratarea endocarului nucilor și a spațiului CIELAB pentru caracterizarea culorilor suprafeței nucilor în coajă.

**Problema științifică soluționată** constă în identificarea și argumentarea științifică a unor procedee tehnologice noi a nucilor (decojire de pericarp cu etefon și albire a cojii cu agenți oxidanți), care au avut ca efect ameliorarea calității lor (gradul de dehiscentă a pericarpului și culoarea cojii) și care a permis modernizarea schemei de manipulare post-recoltă a nucilor în coajă.

**Semnificația teoretică.** S-au obținut rezultate științifice ce demonstrează posibilitatea de monitorizare și dirijare a modificărilor biochimice la păstrarea nucilor și a parametrilor cromatici ce influențează aspectul comercial a nucilor în coajă.

**Valoarea aplicativă a lucrării** constă în elaborarea și optimizarea procedeelelor de decojire de pericarp și de albire a cojii nucilor și elaborărilor tehnologice destinate procesării miezului de nucă cu obținerea unor produse noi de tipul emulsii ulei-apă.

**Implementarea rezultatelor științifice.** Rezultatele obținute sunt reflectate în rapoartele proiectului instituțional nr. 15.817.02.30A “Elaborări metodologice și tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (*Juglans regia* L.) cu utilizarea componentelor biologic active în produse alimentare funcționale” “NUCALIM-PROBIO”, direcția strategică **50.07** și s-a depus o cerere de brevet „*Procedeu de albire a nucilor*”.

**Aprobarea rezultatelor:** Rezultatele principale prezentate în teză au fost comunicate și discutate la conferințe și simpozioane științifice naționale și internaționale: conferințele tehnico-științifice ale colaboratorilor, doctoranzilor și studenților, UTM, din anii 2013, 2014, 2015 și 2016; Simpozionul Internațional „Euro-Aliment”, 2013 și 2015, Galați; Conferința Internațională Kiev, Ucraina, 2012; Conferința Internațională „Tehnologii Moderne în Industria Alimentară”, 2012, 2014 și 2016 Chișinău.

**Structura și volumul lucrării:** teza constă din introducere, cinci capitole și concluzii generale. Textul de bază conține 124 pagini, 79 figuri, 36 tabele. Bibliografia cuprinde 231 referințe.

**Cuvinte-cheie:** nuci, procesare, sorbție, oxidare, respirație, albire, lapte de nuci.

## CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere**, sunt abordate actualitatea și importanța temei, noutatea științifică a lucrării, valoarea teoretică și aplicativă a rezultatelor obținute, sunt formulate obiectivele principale și specifice ale lucrării.

În **Capitolul 1 – Structura, compoziția chimică, valoarea nutritivă și procesarea nucilor *Juglans Regia L.*** - sunt prezentate date generale privind situația sectorului nucifer în Republica Moldova, caracteristica agrobiologică, compoziția chimică și valoarea nutritivă a nucilor, cât și unele aspecte care vizează efectul consumului de nuci asupra stării de sănătate a organismului uman și modificările chimice, fizice și biochimice, care intervin la procesarea și păstrarea nucilor și miezului de nuci.

Din cercetarea și analiza bibliografică a materialelor existente în literatura de specialitate cu referire la tema tezei s-a constatat că:

- Nucile sunt alimente consistente cu un profil de acizi grași sănătos și sunt bogate în grăsimi nesaturate, proteine, vitamine și minerale etc. [1, 2].
- Sunt limitate cercetările la nivel național care vizează calitatea nucilor *Juglans Regia L.* și modificarea calității acestora la păstrare și procesare.
- Pentru Republica Moldova nu există date despre raportul vânzarea/procesarea nucilor. Se consideră că procesarea este la un nivel foarte scăzut, nucile recoltate în Republica Moldova fiind practic 100% destinate exportului.
- În prezent nu există o instrucțiune tehnologică care ar include toate procedeele necesare pentru tratarea prealabilă a nucilor și păstrarea lor ulterioară.
- Majoritatea cercetărilor vizează compoziția chimică și modificările ce țin de oxidarea uleiului de nuci și în mai puțin vizează alte modificări ce intervin pe parcursul procesării și păstrării fructelor de nuci.

În baza analizei situației în domeniu au fost formulate **principalele direcții de cercetare**, integrate într-o abordare puternic interdisciplinară, după cum urmează: analiza calității nucilor prin studiul și monitorizarea modificărilor biochimice și tehnologice ce intervin pe parcursul păstrării acestora, caracterizarea parametrilor cromatici și identificarea unor căi de ameliorare a culorii cojii lignificate a nucilor, identificarea unor noi proceduri de tratare post-recoltă a nucilor și valorificarea miezului de nuci ca materie primă pentru unele produse alimentare.

În **Capitolul 2 – Materiale și metode de cercetare** – sunt descrise, obiectele, materialele și metodele de determinare a indicilor fizico-chimici, biochimici, microbiologici, organoleptici și metodologia prelucrării statistice a datelor experimentale. În calitate de materii prime și materiale auxiliare au fost folosite nucile și miez de nuci (*Juglans Regia L.*), recolta anilor 2012-2016, zahăr rafinat, apă potabilă, chefir, iaurt și diferiți reagenți chimici. Materiile prime și materialele auxiliare au fost achiziționate direct de la producători și de la companii specializate în produse de laborator.

Pentru o abordare complexă a modificării calității nucilor au fost luate în considerație valoarea nutritivă, proprietățile fizico-chimice și tehnologice, precum și

impactul diferitor condiții de procesare și păstrare asupra intensității modificărilor biochimice. Aceste criterii au stat la baza părții experimentale a lucrării, algoritmul care a inclus următoarele etape:

- inițial au fost cuantificați parametri de bază ai compoziției chimice a nucilor;
- ulterior au fost studiate procesele de respirație și sorbție a fructelor de nuci, care determină în mare măsură modificarea calității lipidelor nucilor;
- la etapa finală au fost elaborate cu titlu de exemplu, tehnologiile de obținere a a laptelui de nuci și au fost determinați indicii de calitate a laptelui de nuci.

În **Capitolul 3 – Modificări ale calității nucilor *Juglans Regia L.* pe parcursul păstrării** – sunt prezentate caracteristicile tehnice și rezultatele analizei compoziției chimice generale a nucilor.

Nucile din Republica Moldova se caracterizează printr-o valoare nutritivă și biologică sporită. Structura morfologică și compoziția chimică a nucilor este determinată atât de factorii genetici, cât și de condițiile pedologice și climaterice a arealului de cultivare. În tabelul 1 este dată compoziția chimică generalizată a nucilor, obținută din datele experimentale proprii și datele bibliografice.

Tabelul 1. Compoziția chimică brută a miezului de nuci Cogălniceanu

Nr. crt	Indici	Conținut, %
1.	Umiditatea nucilor în coajă	5,71 ±0,02
2.	Umiditatea miezului	3,7±0,05
3.	Proteine	15,37 ±0,78
4.	Grăsimi	63,17 ±0,05
5.	Glucide	10,06±0,49
6.	Cenușă	2,01 ±0,01

Valoarea nutritivă și-biologică a proteinelor nucilor este reflectată în primul rând de calitatea și *conținutul* ei în *aminoacizi* (tabelul 2)

Tabelul 2. Compoziția în aminoacizi a proteinelor din miezul de nuci, g/100 g proteină

Denumirea AA	Conținut AA, g/100 g proteină	Indicele Chemic, %
α – Lizină	2,46±0,08	44,90±0,24
α - Treonină	3,33±0,12	83,50±0,42
α – Fenilalanină	3,14±0,06	104,70±0,24
α – Isoleucină	3,56±0,09	89,30±0,16
α – Leucină	6,97±0,13	99,70±0,19
α - Metionină+ α - cisteină	0,82±0,05	61,90±0,17
α – Valină	2,78±0,04	77,22±0,14
α – Triptofan	0,27±0,03	270,00±0,21

Analiza echilibrului aminoacizilor esențiali al proteinelor nucilor, raportat la proteina de referință arată că nucile au un conținut relativ limitant de metionină+cisteină, treonină, isoleucină și pronunțat limitant de lizină (indice chimic-44,9%).

Conținutul de grăsimi a miezului de nucă este de cca 63%, iar compoziția în acizi grași a lor este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3. Compoziția în acizi grași a lipidelor din miezul de nuci

Acid gras	Conținut, %	Acid gras	Conținut, %
C6:0 a. Capronic	0,17±0,01	C18:2 n 6 n Linoleic (ω6)	12,98±0,12
C8:0 a. Caprilic	0,05±0,01	C18:2 gama linoleic(ω6)	56,93±0,09
C10:0 a. Caprinic	0,11±0,01	C18:3 n 3 linolenic (ω3)	10,51±0,11
C11:0 a. Undecanoic	0,47±0,06	C20:1 a. Gadoleic	0,04±0,01
C12:0 a. Lauric	0,79±0,02	C20:2 Eicosadienoic	0,20±0,03
C13:0 a. Tridecanoic	0,08±0,01	C20:3 n 3 Eicosatrienoic	0,07±0,01
C14:0 a. Miristic	0,03±0,01	C22:0	0,02±0,003
C14:1 a. Miristiolic	0,03±0,01	C22:1	0,05±0,002
C15:0 a. Pentadecanoic	0,10±0,02	C22:2 a. <i>Cis</i> -13, 16- docosadienoic	0,24±0,01
C15:1 a. <i>cis</i> 10 <i>Pentadecanoic</i>	0,24±0,06	C23:0 a. Tricosanoic	0,08±0,004
C16:0 a. Palmitic	5,52±0,10	C22:6 <i>cis</i> – 4, 7, 10, 13, 16,19 docosahexanoic	0,16±0,02
C16:1 a. Palmitoleic	0,28±0,05		
C17:0 a. <i>Heptadecanoic</i>	0,03±0,01	∑ AG	96,57±0,06
C17:1 a. <i>cis</i> 10 <i>Heptadecanoic</i>	0,02±0,001	∑ AGS	7,53±0,04
C18:0 a. Stearic	0,03±0,008	∑ AGM	7,93±0,33
C18:1 a. n Oleic	7,25±0,07	∑ AGP	81,10±0,51
		AGP/AGM	10,22±0,33

În comparație cu alte materii prime oleaginoase lipidele nucilor sunt bogate în acizi grași nesaturați, iar conținutul acizilor grași polinesaturați constituie peste 80% din totalul grăsimilor, inclusiv acidul alfa-linolenic -ω3 (10,3%) și acidul linoleic- ω6 (56,9%) [3].

**Particularitățile proceselor de respirație a nucilor.** Respirația celulară reprezintă totalitatea proceselor metabolice (intracelulare) de conversie a energiei chimice conținute în substanțele nutritive în adenzin trifosfat (ATP). Printre substanțele nutritive utilizate de celulele vegetale sunt carbohidrații (ozele), peptide (aminoacizi) și lipide (acizi grași).

Specificul respirației miezului de nucă constă în utilizarea energiei rezultate din oxidarea biologică a lipidelor. În mod general procesul de respirație include 2 etape:

- \* procesul de hidroliză a trigliceridelor și formarea acizilor grași liberi;
- \* oxidarea acizilor grași prin ciclul Krebs și eliminarea energiei obținute.

Evoluția intensității respirației nucilor proaspete (direct după recoltare) păstrate la temperatura de 20° C a fost monitorizată 60 zile din momentul depozitării (Figura 1).

Intensitatea respiratorie inițială a nucilor este înaltă, însă scade brusc în primele 15 zile de păstrare. În perioada următoare rata de respirație continuă să scadă însă cu o viteză mult mai mică. Această scădere este probabil legată de reducerea umidității nucilor de la 20% pentru nucile proaspete până la 12% după a 15-a zi și 7% - spre sfârșitul păstrării.

Pentru a identifica impactul temperaturii mediului și a stării morfologice asupra procesului de respirație a fost studiată intensitatea respirației nucilor în coajă (uscate până la  $W=7\%$ ) și respectiv a miezului de nucă la diverse temperaturi. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.

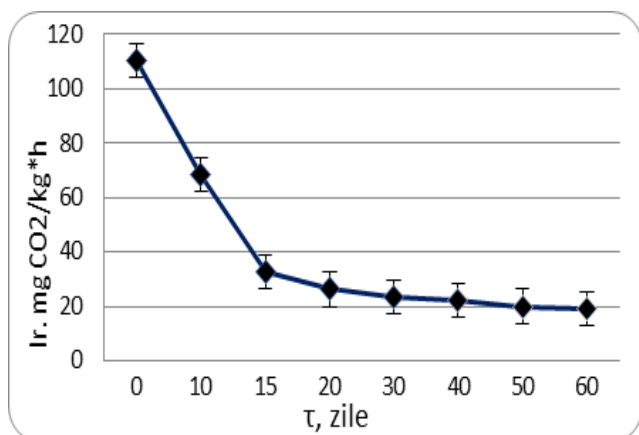


Figura 1. Evoluția intensității respirației nucilor proaspete la păstrare

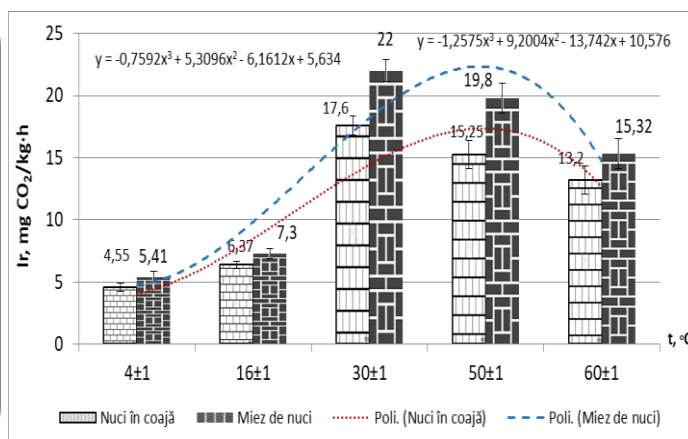


Figura 2. Dependența intensității respirației nucilor în coajă și miezului de nucă de temperatura mediului

Din figura prezentată deducem că rata respirației nucilor și miezului de nucă depinde în mare parte de temperatura de păstrare a acestora. Intensitatea respirației în ambele cazuri crește lent odată cu creșterea temperaturii de la 4 până la 20 °C, mai apoi urmează o creștere bruscă până la valoarea maximală la temperaturi de cca 30-40 °C, urmată de scăderea intensității respirației la temperaturi mai mari. Este de menționat că respirația miezului de nucă este mai mare decât a nucilor în coajă, coaja servind ca barieră pentru contactul direct dintre miez și oxigen.

Valoarea mărită a intensității respirației în diapazonul de temperaturi 20 – 37 °C poate fi explicată prin sporirea activității lipazelor care induc procesele de hidroliză a lipidelor și sporesc cantitatea de substrat (acizii grași) pentru procesele respiratorii.

Dependența indicelui de aciditate a lipidelor nucilor în coaja și a miezului de nucă păstrate la diferite temperaturi este prezentată în figura 3:

Din figură se observă că indicii de aciditate corelează cu temperatura de păstrare, dar mai pronunțat în cazul miezului și mai lent în cazul nucilor în coajă. *Canakci (2007)* menționează că acizii grași nesaturați sunt mai ușor oxidați în sate liberă decât atunci când sunt în structura gliceridelor [4].

Rezultate asemănătoare au obținut *Yang Xi și al. (2015)* care au stabilit că la păstrarea nucilor proaspete umiditatea lor, conținutul de grăsime și indicii de iod a grăsimilor prezintă un trend de scădere, iar indicii de acid al grăsimilor, activitatea lisiloxidazei și catalazei crește [5].



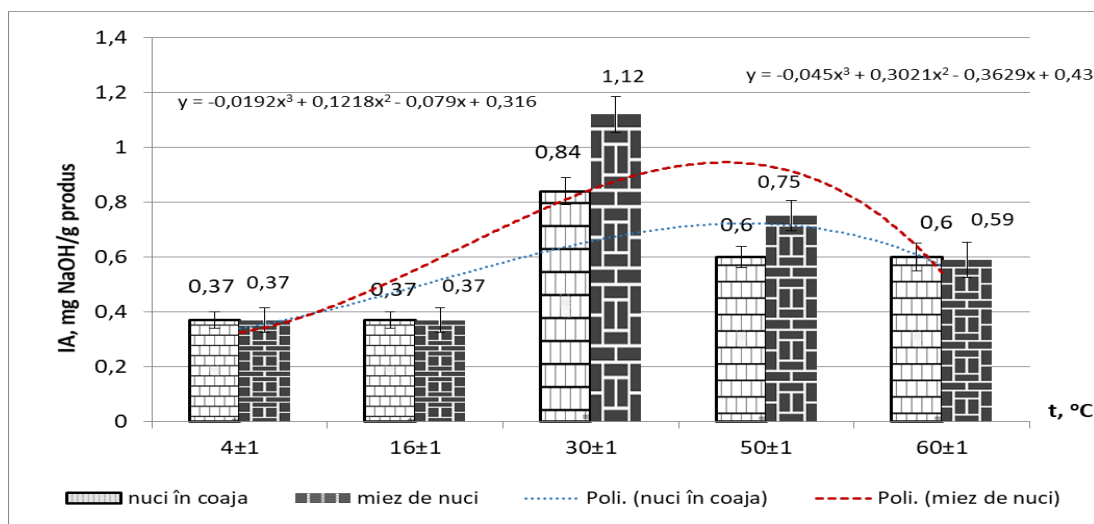


Figura 3. Dependența indicelui de aciditate a grăsimilor nucilor în coajă și miezului de nuci de temperatura mediului de păstrare

Prin urmare s-a demonstrat că procesul de respirație se petrece conform ciclului Krebs cu implicarea lipidelor. Temperatura influențează puternic asupra intensității proceselor de respirație. Reieșind din datele experimentale, se recomandă păstrarea nucilor la temperaturi reduse

**Proprietățile higroscopice ale nucilor.** Cunoașterea proprietăților higroscopice (umiditatea de echilibru, capacitatea de adsorbție monostrat, căldura de sorbție) sunt necesare pentru definirea limitelor de deshidratare ale alimentelor, estimarea modificării umidității în condiții prestabilite de temperatură și umiditate a aerului, prevenirea alterărilor microbiologice, optimizarea proceselor tehnologice (uscarea, ambalare, etc.) [6].

Au fost stabilite izotermele de adsorbție-desorbție a cojii, miezului și membranelor intermediare ale nucilor și testate unele modele matematice a izotermelor de sorbție și identificate cele care ajustează bine datele experimentale; a fost determinată căldura isosterică de adsorbție și desorbție. Experiențele au fost realizate la temperaturi: 4, 20, 30 și 40 °C. Datele experimentale care caracterizează dependența umidității de echilibru a miezului la temperatura 4±2°C sunt prezentate în figura 4.

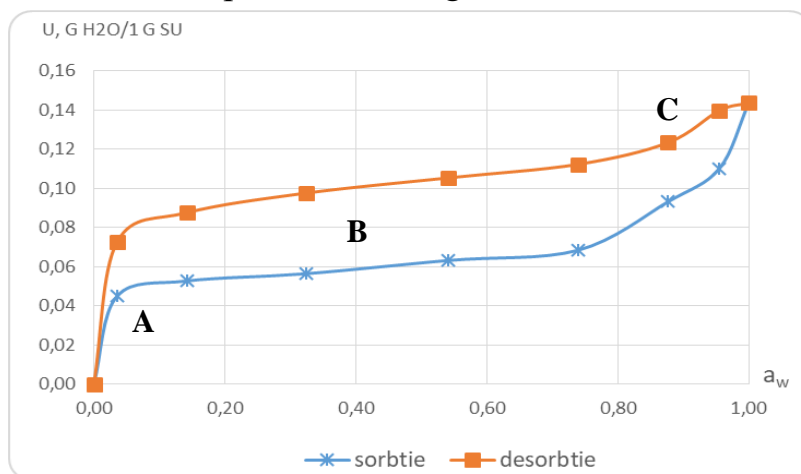


Figura 4. Izotermele de adsorbție și desorbție pentru miezul de nuci la 4±2°C

Curbele de adsorbției-desorbției a cojii, miezului și membranelor intermediare ale nucilor obținute arată că pentru o umiditate relativă constantă, umiditatea la desorbție este mai mare decât la adsorbție. Izotermele de sorbție au o alură sigmoidă de tipul II, similare cu cele caracteristice majorității produselor alimentare. Pentru aceeași umiditate relativă a mediului, umiditatea de echilibru a eșantioanelor crește odată cu scăderea temperaturii, care este în concordanță cu alte rezultate raportate în literatura de specialitate [7]. În figura 5 sunt prezentate izotermele de sorbție a miezului de nuci la  $4\pm 2$ ,  $20\pm 2$ ,  $30\pm 2$  și  $40\pm 2$  °C.

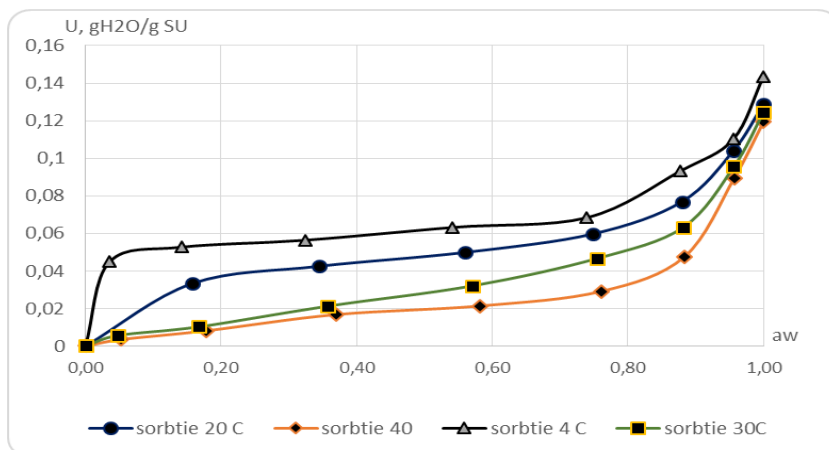


Figura 5. Influența temperaturii asupra capacității de sorbție a miezului de nuci

Creșterea temperaturii mediului are ca efect diminuarea umidității de echilibru a miezului, cojii și membranei nucilor. Acest comportament poate fi explicat luând în considerare starea de excitație a moleculelor. Temperatura influențează mobilitatea moleculelor și echilibrul dinamic între vapori și fazele adsorbite. La temperaturi înalte moleculele se află într-o stare mare de excitație, care reduce forțele de atracție, care mărește distanța dintre molecule și scade capacitatea de sorbție.

Pentru a interpreta curbele de adsorbție și desorbție a cojii, miezului și membranelor intermediare ale nucilor au fost utilizate modele matematice descrise în literatura de specialitate privind capacitatea de sorbție și desorbție a umidității nucilor (tabelul 4).

Tabelul 4. Modele matematice utilizate

Denumirea modelului matematic	Expresia modelului
GAB (Van den Berg and Bruin, 1981)	$X = X_m C K a_w / [(1-K a_w) (1-K a_w + C a_w)]$
BET	$X = X_m C a_w / [(1- a_w) (1- a_w + C a_w)]$
Henderson (Henderson, 1952)	$X = [- \ln (1- a_w) / A]^{1/B}$
Oswin (Oswin, 1946)	$X = A [a_w / (1-a_w)]^B$
Peleg (Peleg, 1993)	$X = m_1 a_w^{n1} + m_2 a_w^{n2}$
Smith (Smith, 1947)	$X = c_1 - c_2 \ln (1- a_w)$
Caurie (Caurie, 1970)	$X = \exp (a + b a_w)$

Ajustarea și validarea modelelor matematice menționate prin compararea datelor calculate cu cele experimentale pentru izotermele de sorbție a fost efectuată cu utilizarea unui program de regresie neliniară, folosind software-ul Sci DAVis. Analiza calității modelelor a fost realizată cu un set de teste statistice pentru a aprecia cantitativ adecvanța

lor sau gradul în care ecuațiile de corelare reprezintă datele experimentale. Pentru a aprecia adecvanța modelelor matematice menționate relativ la valorile reale a umidității de echilibru au fost calculate eroarea relativă medie ( $E\%$ ), eroarea medie pătratică ( $e_{ave}$ ) și rădăcina pătrată a erorii medii pătratice (RMSE).

Rezultatele care caracterizează adecvanța modelelor GAB și Peleg pentru valorile umidității de echilibru a miezului de nucă sunt prezentate în tabelul 5.

Rezultate asemănătoare au fost obținute și pentru adecvanța celorlalte modele matematice pentru izotermele de sorbție a miezului, cojii și membranei nucilor.

Cuantificarea adecvanței prin criterii numerice a arătat că pentru miezul de nucă valorile erorii relative  $E\%$  sunt mai mici de  $10\%$  în toate cazurile, iar modelul Peleg descrie cel mai bine datele experimentale în întreaga gamă de activitate a apei (cu valori medii  $E = 4,7\%$  pentru adsorbție și  $7,0\%$  - pentru desorbție). Pentru modelul GAB aceste valori constituie  $5,2$  și  $8,0$  respectiv.

**Tabelul 5.** Rezultatele ajustării modelelor matematice GAB și Peleg pentru izotermele de sorbție a miezului nucilor.

Model	Constante/ Parametri	Adsorbție				Desorbție			
		5 °C	20°C	30° C	40° C	5 °C	20°C	30 °C	40 °C
GAB	<b>Xm</b>	0,151	0,103	0,080	0,027	0,214	0,213	0,160	0,140
	<b>K</b>	0,652	0,741	0,751	0,906	0,538	0,501	0,537	0,565
	<b>C</b>	6,138	27,533	18,463	18,496	9,505	15,004	3,272	23,075
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,983	0,966	0,974	0,987	0,984	0,995	0,909	0,893
	<b>E, %</b>	<b>24,71</b>	<b>21,36</b>	<b>16,11</b>	<b>9,66</b>	<b>29,72</b>	<b>29,27</b>	<b>22,39</b>	<b>20,40</b>
	<b>e<sub>ave</sub></b>	<b>0,009</b>	<b>0,0031</b>	<b>0,0015</b>	<b>0,0031</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0008</b>	<b>-0,0005</b>	<b>0,0062</b>
	<b>RMSE</b>	<b>0,0220</b>	<b>0,0223</b>	<b>0,0164</b>	<b>0,0114</b>	<b>0,0171</b>	<b>0,0086</b>	<b>0,0324</b>	<b>0,0386</b>
Peleg	<b>K1</b>	0,0767	0,029	0,493	0,091	0,054	0,012	1,421	0,057
	<b>n1</b>	1,462	0,0003	2,807	10,798	6,606	11,112	0,699	4,746
	<b>K2</b>	0,040	0,083	-0,381	0,029	0,079	0,117	-1,302	0,064
	<b>n2</b>	3,184	2,420	2,807	0,662	0,482	0,411	0,707	0,498
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,895	0,946	0,942	0,997	0,974	0,998	0,991	0,998
	<b>E, %</b>	<b>4,83</b>	<b>6,12</b>	<b>4,11</b>	<b>3,69</b>	<b>6,38</b>	<b>8,64</b>	<b>7,21</b>	<b>5,86</b>
	<b>e<sub>ave</sub></b>	<b>0,0219</b>	<b>0,0006</b>	<b>0,0032</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0341</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,1364</b>
	<b>RMSE</b>	<b>0,0286</b>	<b>0,0088</b>	<b>0,0097</b>	<b>0,0020</b>	<b>0,0392</b>	<b>0,0015</b>	<b>0,0039</b>	<b>0,2226</b>

Adecvanța modelelor cu datele experimentale ale adsorbției și desorbției cojii și membranelor nucilor este satisfăcătoare doar pentru modelul Henderson, celelalte fiind neadecvate calculului numeric al umidității de echilibru (valori medii ale  $E$  peste  $10\%$ ).

Cantitatea de apă, adsorbită în monostrat (sau capacitatea de *adsorbție monostrat*) -  $q_m$ , și suprafețele specifice ale miezului, cojii și membranelor de nucă -  $a$ , calculate după metoda Brunauer, Emmett și Teller (BET) sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Tabelul 6. Valorile capacității de adsorbție monostrat și a suprafețelor specifice ale miezului, cojii și membranelor de nucă la 5 și 20°C

Parametru	Miez		Coaja		Membrana	
	5°C	20°C	5°C	20°C	5°C	20°C
Capacitatea de adsorbție monostrat.	2,44±0,05	2,29±0,06	3,50±0,05	4,79±0,08	7,05±0,05	6,41±0,11
Suprafața specifică, a,	80,8±1,33	86,3±1,23	123,7±1,20	169,3±0,89	310,6±1,11	226,4±1,28

Capacitatea de *adsorbție monostrat*, precum și suprafața specifică a cojii și membranelor nucilor scad cu creșterea temperaturii, indicând faptul că numărul de site-uri activi scade. Rezultatele obținute sunt importante pentru stabilirea unor parametri la uscarea și mai ales la păstrarea nucilor.

Valorile caldurii izosterice, determinate din ecuația Clausius-Clapeyron, sunt în relație inversă cu umiditatea de echilibru a miezului, iar căldură izosterică a adsorbției este mai mare decât căldura latentă de evaporare a apei. La valori mari ale umidității de echilibru, valoarea aceasta se apropie de căldura latentă de vaporizare a apei (43.5 kJ/kg) ceea ce înseamnă că valoarea energiei de legătură a apei cu substratul tinde la zero.

**Modificarea calității nucilor la păstrare** - Calitatea nucilor este determinată de ansamblul tuturor caracteristicilor și poate fi estimată global prin verificarea conformității în raport cu un set de condiții sau prin controlul și măsurarea fiecărei caracteristici. Aceasta poate fi estimată global prin intermediul "indicatorului demeritelor", determinat pe baza "neconformităților" sau a defectelor constatate la controlul final. Principiul metodei constă dintr-o clasificare generală a defectelor și din adoptarea unui sistem de ponderi corespunzătoare fiecărui tip de defect.

În urma analizei conformității loturilor de nuci Reglementării tehnice „Fructe de culturi nucifere. Cerințe de calitate și comercializare” au fost identificate defectele calității, stipulate în documentul normativ menționat și repartizate după tipul lor în 4 categorii (tabelul 7).

Tabelul 7. Clasificarea defectelor nucilor pe categorii

Tipul defectelor	Caracteristica defectului	Defecte identificate în loturile de nuci
<b>Critic</b>	Defect care împiedică utilizarea, produsului, producând rebut, risc pentru sănătatea consumatorului.	1. Prezența miezului mucegăit 2. Prezența atacului de insecte 3. Nuci găunoase (fără miez) 4. Prezența miezului zbârcit
<b>Principal</b>	Reduce posibilitatea de utilizare a produsului provocând anumite neplăceri consumatorului. În general produce reclamații.	5. Prezența miezului cu gust rânced 6. Prezența mirosului străin 7. Prezența miezului cu umiditate excesivă 8. Prezența miezului negru/pătat 9. Aspect uleios al miezului

<b>Secundar</b>	În principiu nu afectează prea mult posibilitatea de utilizare; este sesizabil de consumatori dar nu generează reclamații.	10. Culoarea întunecată a cojii 11. Umiditate externă excesivă
<b>Minor</b>	Nu reduce posibilitatea de utilizare; nu prezintă neplăceri grave pentru consumatori.	12. Nuci imperfecte, crăpate, sparte, despicate 13. Pericarp aderent

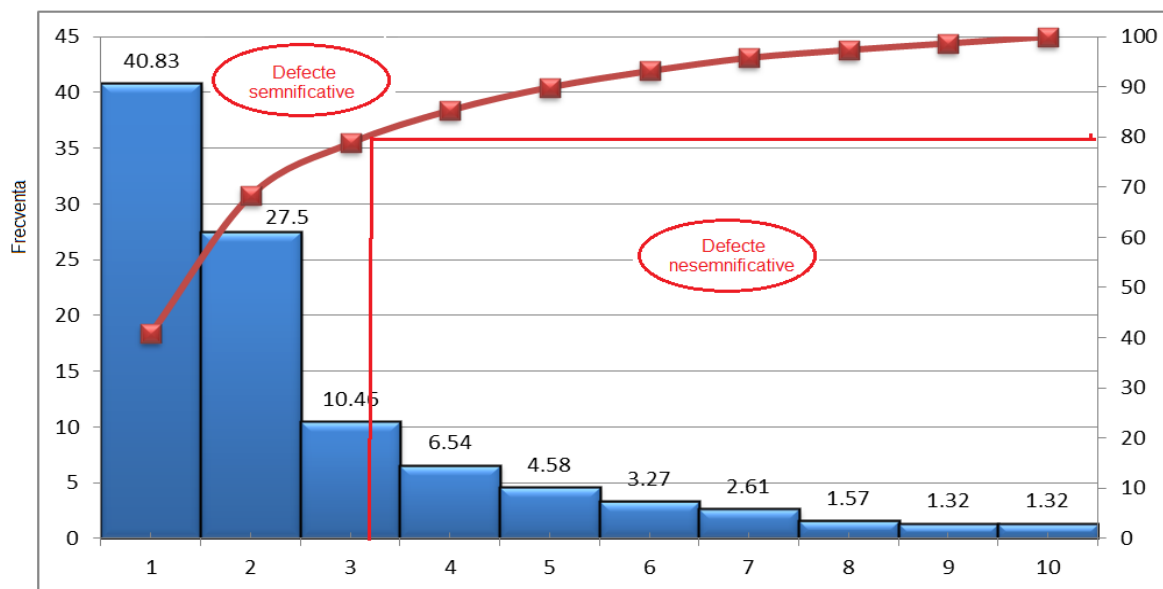
Ponderea defectelor identificate într-un lot de nuci recoltate în anul 2016, și păstrate 12 luni este prezentată în tabelul 8.

Pentru interpretarea cantitativă și ierarhizarea principalelor defecte în funcție de frecvența apariției lor a fost realizată analiza Pareto. Principiul Pareto sa mai numește *regula 80/20*, conform căreia se consideră ca 80% din efecte (defecte de calitate) apar ca urmare a doar 20% din cauzele existente.

Tabelul 8. Frecvența apariției defectelor identificate într-un lot de nuci recoltate în anul 2016, și păstrate 12 luni

<b>Nr.</b>	<b>Defectul constatat</b>	<b>Frecvența apariției, %</b>	<b>Frecvența relativă,%</b>
<b>Defecte externe</b>			
1	Nuci imperfecte –crăpate, sparte, despicate	0,50	1,32
2	Pericarp aderent	0,00	0,00
3	Umiditate externă excesivă	0,00	0,00
	Culoarea întunecată a cojii	2,50	6,54
<b>Defecte interne</b>			
5	Nuci găunoase (fără miez)	1,25	3,27
6	Prezența miezului mucegăit	10,50	27,50
7	Prezența miezului zbârcit (nematurat deplin)	1,75	4,58
8	Prezența miezului cu gust ranced	4,00	10,46
9	Prezența mirosului străin	0,50	1,32
10	Prezența miezului cu umiditate excesivă	1,00	2,61
11	Prezența miezului negru/pătat	15,60	40,83
12	Aspect uleios al miezului	0,00	0,00
13	Prezența atacului de insecte	0,60	1,57
	<b>TOTAL</b>	<b>38,2</b>	<b>100</b>

În baza frecvențelor relative a defectelor a fost construită diagrama Pareto (figura 6), care se prezintă sub formă de o histogramă de distribuție, în care pe axa orizontală sunt reprezentate defectele, iar pe axa verticală frecvența apariției lor, ordonată de la cea mai mare la cea mai mică valoare și curba cumulativă a frecvențelor, prin însumarea succesivă a frecvențelor relative calculate pentru fiecare defect.



**Figura 6.** Diagrama Pareto. Ponderea defectelor identificate într-un lot de nuci roadele 2016, păstrate 12 luni . ( 1 – prezența miezului negru/pătat; 2 – prezența miezului mucegăit; 3 – miez cu gust ranced; 4 – coaja întunecată; 5 – miez zbârcit; 6- nuci găunoase; 7 – miez cu umiditate excesivă; 8 –atac de insecte; 9 – miros străin; 10 – nuci imperfecte (crăpate, sparte, despicate)).

Din diagramă prezentată rezultă că defectele semnificative sunt prezența miezului negru sau pătat cu o frecvență de circa 41% din defectele nucilor, miezul mucegăit (27,5%) și nucile cu miez ranced (10,45%). Nucile cu coaja întunecată, cu miezul umed și zbârcit și cele găunoase (defectele 4-7 din diagramă) prezintă circa 15%, iar celelalte 6 defecte doar 5% din defecte.

Valori similare au fost obținute și pentru loturile de nuci din recolta anilor precedenți. Astfel ponderea primelor trei defecte care constituie cca 23% din numărul total de defecte (13) reprezintă aproximativ 79 % din nucile defectate, fapt care corespunde principiului funcționalității diagramei Pareto. Din datele prezentate rezultă că pentru garantarea calității nucilor este necesară înlăturarea cauzelor care provoacă alterarea lor, respectiv monitorizarea condițiilor de păstrare (în special umiditatea relativă a aerului) care ar împiedica dezvoltarea fungilor (mucegaiurilor) și râncezirea și aplicarea tratamentelor tehnologice de albire a cojii.

Din acest motiv, umiditatea relativă a aerului la păstrare trebuie să fie menținută în jurul valorii de 55-60%. Creșterea umidității aerului peste limitele admise conduce la umezirea și degradarea calitativă a nucilor, în special datorită hidrolizei și oxidării grăsimilor [8, 9, 10].

Produsele primare rezultate din oxidarea grăsimilor sunt peroxizii sau hidroperoxizii, iar continutul lor (caracterizat de indicele de peroxid) determina în mare masura prospețimea și gradul de râncezire a grăsimilor. Deși acești compuși nu prezintă nici gust, nici aromă, ei se descompun rapid, chiar în aldehyde, cetone, alcooli, hidrocarburi, esteri, furani și lactone, cauzând uleiurilor și grăsimilor gust și miros neplăcut [11].

Evoluția indicelui de peroxid (IP) a grăsimilor în funcție de umiditatea relativă a aerului ( $\phi$ , %) la păstrarea nucilor în decurs de 16 săptămâni sunt prezentate mai jos.

Tabelul 9. Evoluția indicelui de peroxid (IP\*, meq/kg) a grăsimilor miezului în funcție de durata păstrării nucilor și umiditatea relativă a aerului din spațiul de depozitare

$\varphi$ , % î, săpt.	8,0	15,3	23,4	28,3	48,2	52,3	61,5	71,2	81	92	100
0	0,60	0,60	0,60	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
2	0,60	0,60	0,60	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
4	1,40	1,10	0,90	<b>0,75</b>	<b>0,75</b>	<b>0,90</b>	0,99	1,10	1,16	1,20	1,30
6	1,98	1,60	1,30	<b>1,10</b>	<b>0,90</b>	<b>1,10</b>	1,18	1,21	1,38	1,50	1,65
8	2,60	2,10	1,70	<b>1,30</b>	<b>1,15</b>	<b>1,38</b>	1,56	1,78	1,92	2,25	2,39
10	3,30	2,86	2,30	<b>1,70</b>	<b>1,40</b>	<b>1,62</b>	1,99	2,20	2,60	2,78	3,08
12	4,10	3,52	2,93	<b>2,30</b>	<b>1,82</b>	<b>1,95</b>	2,25	2,61	3,15	3,68	3,88
14	4,80	4,05	3,35	<b>2,45</b>	<b>2,15</b>	<b>2,26</b>	2,62	3,18	3,92	4,31	4,60
16	5,60	4,90	4,22	<b>3,40</b>	<b>2,90</b>	<b>3,16</b>	3,57	3,99	4,53	5,06	5,38

\*IP=IP±0,06

Valoarea inițială ale indicelui de peroxid a fost relativ joasă (0,60 meq/kg). Pe parcursul depozitării valorile IP au crescut continuu, însă rata de creștere a depins în mare măsură de umiditatea relativă a aerului în mediul de păstrare, fiind mai redusă la valori intermediare  $\varphi \approx 30-50\%$ . Rezultate similare au fost raportate de *Labuza (1975)* [12]. Valorile finale ale IP au fost semnificativ afectate de umiditatea relativă a aerului și au constituit 2,90-5,60 meq/kg, valoarea minimală fiind stabilită la  $\varphi=48,2\%$ .

Oscilațiile umidității relative a aerului din spațiile de depozitare au ca rezultat adsorbția ori desorbția apei și modificarea umidității nucilor. Rezultatele obținute arată că în procesele degradative ale lipidelor, apa joacă atât roluri protectoare cât și roluri prooxidative. În nucile păstrate la valori intermediare a umidității relative, o parte din apa conținută este localizată în monostrat la suprafața externă a porilor, iar o altă parte acoperă suprafața grupărilor ionogene și polare, inclusiv a lipidelor, împiedicând astfel expunerea directă a lor la aer. Mobilitatea moleculelor apei din monostrat este foarte limitată, fapt pentru care aceasta nu poate servi ca mediu de reacție și nu participă la reacțiile chimice.

La umiditate mai mică a aerului din mediul de păstrare, monostratul de apă dispare parțial ori total și grăsimile sunt expuse oxidării (cu oxigenul din aer) și formării peroxidizilor [13, 14]. În aceste condiții are loc râncezirea oxidativă a nucilor.

Excesul de umiditate a nucilor (păstrate în spații cu umiditate relativă a aerului  $\varphi \geq 50\%$ ) crește activitatea enzimatică și facilitează degradarea uleiurilor prin lipază, care produce acizi grași liberi și lipoxigenază oxidând compușii polinesaturați din care rezultă apariția gustului rânțed și a unor arome și mirosuri neplacute. Procesele de oxidare a grăsimilor sunt importante și datorită creșterii mobilității reactanților, în particular a metalelor de tranziție (fier și cupru) care au activitate pro-oxidantă și sunt prezente în miezul nucilor. Astfel are loc râncezirea hidrolitică a nucilor în care apa are un efect prooxidant [15, 16, 17].

În timpul păstrării nucile sunt susceptibile la deteriorare microbiană[18]. Mușcărea este tipul de alterare cu frecvența cea mai mare de răspândire. *Padatscher si Schweigkofler*

(2009) au studiat biodiversitatea microbiană a miezului de nuci, provenite din Italia și izolat și identificat cca 4000 de colonii, majoritatea (peste 90%) fiind cele de mucegai [19].

Contaminarea nucilor cu mucegaiuri poate apărea înainte de recoltare după dehiscența lor (cu spori din aer și purtați de insecte), după recoltare (la decojire, spălare și sortare) și pe parcursul păstrării lor. În condițiile de temperatură și umiditate ridicate peste valoarea umidității de conservare, sporii de mucegaiuri germinează și prin intermediul hifelor, se răspândesc cu ușurință la suprafața și în interiorul nucilor. Ca rezultat al dezvoltării mucegaiurilor se produc modificări ale culorii, mirosului și gustului. În unele cazuri ciupercile secretă micotoxine cu efect toxic asupra organismului.

Au fost identificate și cuantificate microorganismele în probele de nuci depozitate la diferite valori ale umidității relative a aerului. Numărul total de drojdii și mucegaiuri s-a determinat prin cultivarea microorganismelor pe mediul Sabouraud, iar bacteriile au fost identificate prin însămânțarea pe mediul Agar. S-a constatat că în miezul de nuci predomină infestarea cu fungi din genurile *Aspergillus* (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*), *Penicillium*, *Fusarium* și *Mucor*. Microflora bacteriană a fost reprezentată de Bacilii Gram pozitivi, Micrococii Gram pozitivi, Bacilii Gram negativi care corespund genurilor *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas* și *Staphylococcus*.

Valorile încărcăturii microbiologice în dependență de umiditatea relativă a aerului în spațiile de depozitare a mediului sunt prezentate în figura 7.

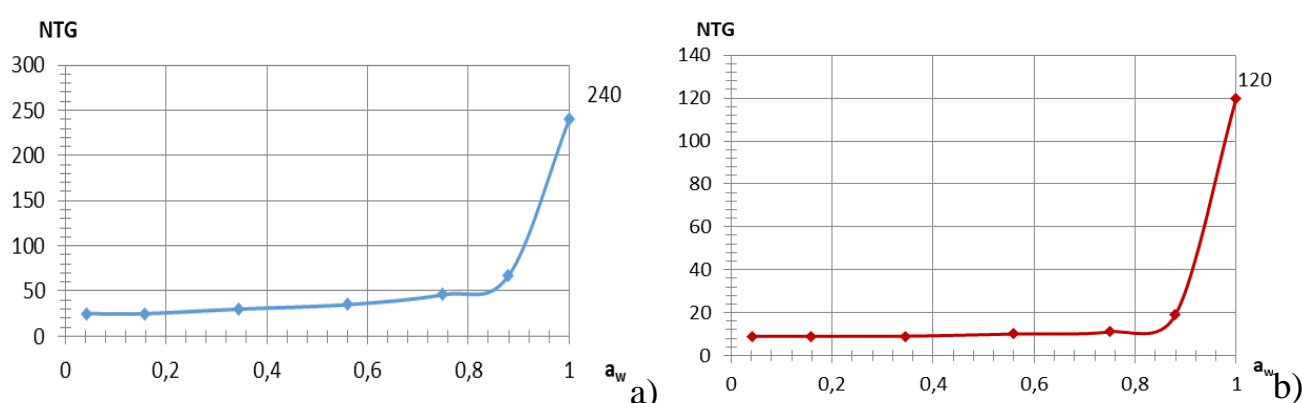


Figura 7. Dependența numărului de colonii de (a) drojdii și mucegaiuri și (b) bacterii în nuci în funcție de umiditatea relativă a aerului în spațiile de depozitare

Rezultatele obținute arată că numărul bacteriilor crește ușor odată cu mărirea umidității relative până la 90% și mult mai repede la valori mai înalte ale umezelei relative. Mucegaiurile sunt mai xerotolerante decât bacteriile și se multiplică intens la umidități relative superioare la 75-80%. (valoarea maximală admisibilă < 10.000 CFU/gr). Prin urmare disponibilitatea apei pentru multiplicarea microorganismelor este determinată nu numai de prezența ei în faza lichidă înconjurătoare, ci și conținutul de apă al fazei gazoase adiacente.

**Modificarea culorii miezului de nuci la păstrare** - Culoarea miezului este un parametru important de calitate și depinde de soi, perioada de recoltare și condițiile de păstrare a nucilor. În conformitate cu Reglementarea tehnică „Fructe de culturi nucifere. Cerințe de calitate comercializare”, culoarea miezului variaza de la aurie-deschis(categoria



«Extra») până la maro-închis (categoria II). S-a stabilit că culoarea miezului este determinată în mare măsură de procesele oxidative ale substanțelor fenolice (acizii hidroxicinamic și hidroxibenzoic, chinone, hidroxibenzaldehide, flavonoide și al) și a juglonului din membrana miezului [20].

Pentru a evalua modificarea culorii miezului nucilor la păstrare, acestea au fost păstrate în condiții de temperatură și umiditate relativă diferite. Evoluția parametrului cromatic *Luminozitate* (sistemul CIELAB) a miezului de nuci este prezentată în tabelul 10.

Tabelul 10. Evoluția parametrului *L-luminozitate a miezului* la păstrarea nucilor în condiții diferite.

Proba	L <sub>Octombrie</sub>	L <sub>Februarie</sub>	L <sub>Mai</sub>	L <sub>Iulie</sub>	L <sub>August</sub>
$t=20\pm 2^{\circ}C$ , $\varphi\approx 75-80\%$	78,12	70,02 $\pm$ 1,11	64,86 $\pm$ 0,85	59,56 $\pm$ 0,78	43,68 $\pm$ 0,89
$t=20\pm 2^{\circ}C$ , $\varphi\approx 40\%$		68,84 $\pm$ 0,92	63,41 $\pm$ 0,99	45,13 $\pm$ 0,82	25,88 $\pm$ 0,56
$t=4\pm 2^{\circ}C$ , $\varphi=80-90\%$		63,81 $\pm$ 1,08	55,23 $\pm$ 0,78	53,79 $\pm$ 0,94	52,35 $\pm$ 0,35
$t=4\pm 2^{\circ}C$ , $\varphi\approx 40\%$		71,23 $\pm$ 0,94	63,89 $\pm$ 0,87	57,16 $\pm$ 1,02	38,87 $\pm$ 0,48

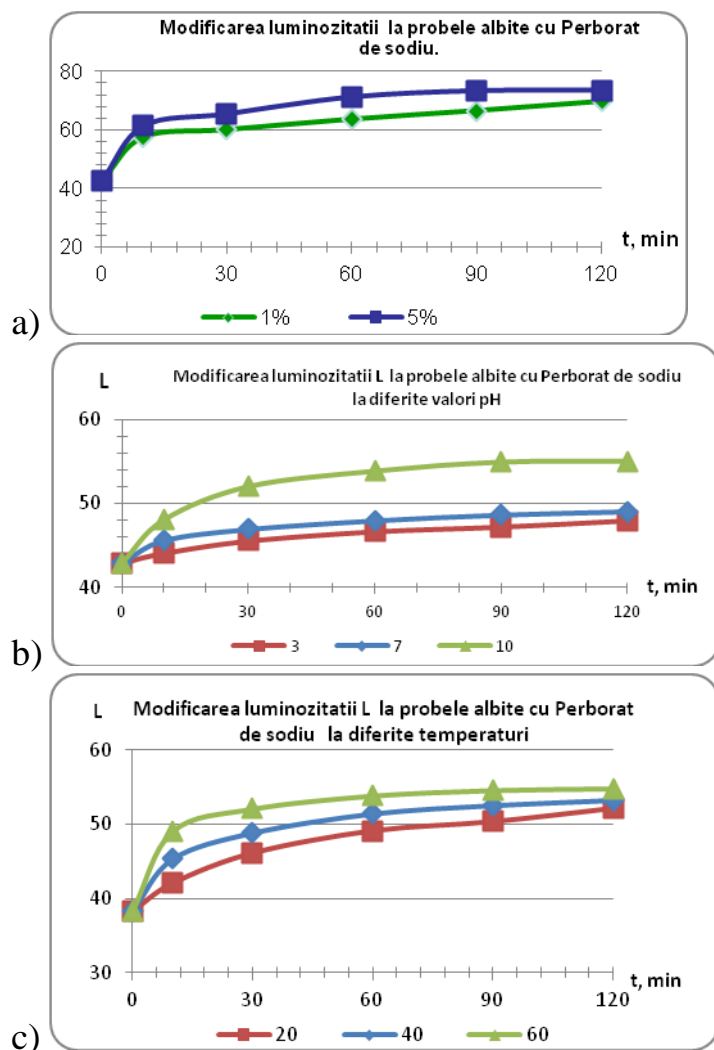
În fructele inițiale (de referință) culoarea miezului a fost de la aurie deschis (*light*) până la maro deschis (*light-amber*). La păstrare luminozitatea miezului s-a schimbat treptat, diferența fiind mai moderată la temperatură și umiditate relativă a aerului reduse și mai pronunțată la valori mai mari a parametrilor menționați. Rezultatele arată că cele mai mari diferențe de culoare s-au observat pentru nucile păstrate la 20 °C și  $\varphi\approx 40\%$  și cele mai mici diferențe la  $t=4^{\circ}C$  și  $\varphi=80-90\%$ . Aceste rezultate indică faptul că procesele de brunificare ale membranei sunt accelerate de căldură și de umiditatea relativă a aerului scăzută. Efectul negativ al umidității reduse a aerului și a temperaturilor crescute pot fi explicate prin faptul că în aceste condiții se usucă coaja și sudura dintre cele două jumătăți ale cojii de nucă crescând astfel accesul oxigenului direct la suprafața miezului.

În **Capitolul 4 - Albirea nucilor** - au fost cuantificate caracteristicile cromatice ale cojilor de nuci în sistemul CIELAB și realizate studii experimentale privind albirea lor cu agenți *oxidanți și reductivi*. Prin analiza suprafețelor de răspuns a valorilor variabilelor de culoare L, a și b au fost studiate efectele parametrilor independenți de albire (pH-ul mediului, concentrația agenților de albire și temperatura mediului de albire) și a efectelor interactive a lor asupra profilului cromatic și procesului de albire a cojii de nuci. Cercetările efectuate au inclus albirea nucilor cu diverși agenți de albire cu acțiune oxidantă (peroxid de hidrogen, hipocloritul de calciu, perboratul de sodiu și okorn 12) și reducătoare (ditiionitul de sodiu și anhidrida sulfuroasă) la diferite concentrații, valori ale pH-ului (3, 7, 10) și temperaturi (20, 40, 60 °C).

Ca indici pentru evaluarea eficacității și formularea concluziilor necesare, au servit parametrii cromatici ai sistemului CIELAB  $L^*, a^*, b^*$ .

Modificările culorii au fost apreciate după diferența totală de culoare dintre probele de control și cele cercetate (*în cazul dat – nucile albite*) și după variația parametrilor cromatici L, a și b.

Rezultatele albirii nucilor cu perborat de sodiu, prin prisma modificării parametrului de culoare L, în funcție de concentrație, pH-ul și temperatura mediului de albire sunt prezentate în figura 8.



**Figura 8.** Impactul (a) concentrației, (b) pH-ului și (c) temperaturii soluției de Perborat de Sodiu asupra modificării parametrilor de culoare a cojii nucilor

Rezultatele prezentate arată ca luminozitatea cojii nucilor crește odată cu creșterea concentrației de perborat, nuanța galbenă scade (valoarea componentei b crește). Valoarea maximală a luminozității este atinsă după 60-80 minute de albire. Viteza de albire crește semnificativ odată cu mărirea temperaturii mediului de la 20 până la 60°C. Mecanismul de albire cu perborat de sodiu este similar cu mecanismul de albire a peroxidului de hidrogen, dar alcalinitatea perboratului este mai mare decât cea a peroxidului de hidrogen și are efecte mai semnificative asupra procesului de delignificare și albire la aceeași concentrație de oxigen activ.

S-a constatat că agenții de albire oxidativi sunt mai efectivi și că procesul de albire depinde de concentrația agenților, temperatura și pH-ul mediului și de durata de retenție a nucilor în mediul de albire.

După activitatea de albire a cojii nucilor, agenții studiați formează următoarea serie:  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4 > \text{Okoron 12} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Ca}(\text{ClO})_2 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 > \text{SO}_2$ .

Ținând cont de activitatea de albire a agenților și de emisiile toxice produse de ei, albirea nucilor poate fi efectuată cu perborat de sodiu (%  $\text{Na}_2(\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8)$ )=5%, 60 min,  $t=60^\circ\text{C}$ , pH=10), Okoron 12 (% Okoron 12 =5%, 90 min,  $t=60^\circ\text{C}$ , pH=10) și cu peroxid de hidrogen (%  $\text{H}_2\text{O}_2$ =10%, % NaOH =2,2 %,  $t=60^\circ\text{C}$ , 90 min).

În **Capitolul 5 – Recomandări tehnologice de procesare și valorificare a nucilor** sunt prezentate unele modificări în operațiile post-recoltare a nucilor și impactul tratamentului cu etefon asupra dehiscentei pericarpului. S-a demonstrat posibilitatea și oportunitatea producerii laptelui de nuci și băuturilor fermentate pe bază de lapte de nuci.

Îndepărtarea pericarpului verde poate fi realizată prin tratarea lor cu etefon. Nucile cu coaja verde bine fixată și cu leziuni minime au fost colectate manual, și au fost imersate în soluție de etefon cu concentrația de 2500 ppm ( $2,5 \times 10^{-3}$  %), iar perioada menținerii nucilor în soluție a variat de la 4 la 10 ore. Raportul dintre fructele de nuci și soluția de etefon a fost de 1:2. După expirarea perioadei de menținere a nucilor în soluție, aceasta a

fost înlăturată prin scurgere. Efectul etefonului și a duratei imersării nucilor asupra gradului de dehiscentă (%) a cojii verzi a nucilor sunt prezentate în tabelul 11.

Tabelul 11. Efectul etefonului și a duratei imersării nucilor asupra gradului de dehiscentă (%) a cojii verzi a nucilor

Nr.	Durata menținerii nucilor în soluție	C <sub>etefon</sub> , ppm	Perioada de evaluare a gradului de dehiscentă, ore	Gradul de dehiscentă al pericarpului, %
1	4 ore	0	48	20
			144	31
		2500	48	75
			144	86
2	6 ore	0	48	23
			144	33
		2500	48	78
			144	91
3	8 ore	0	48	26
			144	42
		2500	48	80
			144	92
4	10 ore	0	48	30
			144	44
		2500	48	84
			144	98

Rezultatele arată că tratarea cu etefon a nucilor timp de 10 ore a avut ca rezultat o dehiscentă maximală a cojii nucilor 98%, iar gradul de dehiscentă a probelor tratate timp de 4 - 8 ore a variat între 86-92 % și a fost mul mai mare decât a nucilor menținute în apă (31- 44%). Astfel se poate afirma că tratamentul cu soluție de etefon a nucilor este o operație eficientă de decojire (înlăturare a pericarpului) și poate fi introdusă în fluxul *tehnologic* post-recoltare a nucilor.

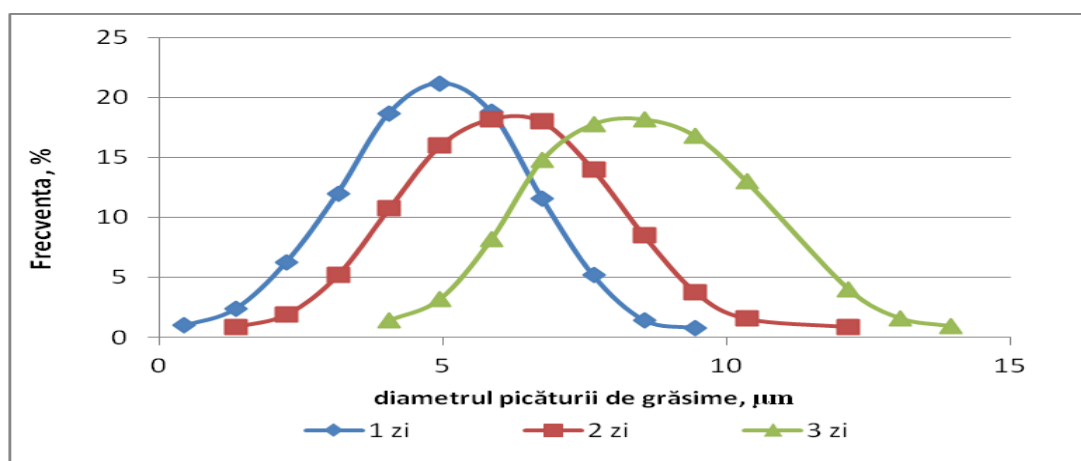
**Valorificarea fructelor de nuci** - Deoarece produsele alimentare obținute pe bază de nuci practic lipsesc de pe piața Republicii Moldova unul din obiectivele lucrării a fost studierea posibilității obținerii laptelui de nuci și a produselor fermentate pe baza laptelui de nuci, cât și a modificării parametrilor fizico-chimici ai acestora la păstrare. Tehnologia de obținere a laptelui de nuci a inclus componente și procedee necesare pentru formarea proprietăților senzoriale și valorii nutritive caracteristice produsului dat. Pentru a obține laptele din miez de nuci acesta a fost înmuiat în apă la  $t=20-80$  °C, timp de 6-16 ore. Miezul de nuci a fost ulterior separat de excesul de apă. După îndepărtarea manuală a membranei care acoperă miezul, acesta a fost amestecat cu apă distilată ( $t=50$  °C) în proporție de 1:4,5 și marunțit în mixer timp de 5 minute. Suspensia rezultată a fost filtrată prin tifon (pânză subțire de bumbac) cu dublu strat pentru a obține laptele de nuci, care a fost ulterior pasteurizat la 70-75 °C timp de 15 min și distribuit în recipiente. Compoziția chimică a laptelui de nuci obținut este prezentată în tabelul 13.

Tabelul 13. Compoziția chimică a laptelui de nuci.

Nr.	Raport Miez:apă	miez: apă	miez: apă	miez: apă	miez: apă
	Indicatori	1:10	1:8	1:5	1:4
1.	Substanța uscată, %	6,73±0,12	8,92±0,13	14,02±0,30	17,22±0,58
2.	Proteine,g/100 g	1,17±0,09	1,49±0,07	2,31±0,19	2,78±0,11
3.	Grăsimi, g/100 g	4,53±0,21	6,02±0,11	9,74±0,33	12,13±0,42

Componenții majoritari în laptele de nuci sunt lipidele, conținutul cărora variază în funcție de hidromodulul (raportul miez:apă) amestecului și constituie 4,53-12,13%. În comparație cu laptele de vaci, laptele de nuci este mai sărac în proteine (1,17-2,78g/100 ml) față de 3,4 g/100 ml pentru laptele de vaci, însă făcând referire la calitatea acestora putem considera că aportul proteic al laptelui de nuci este destul de înalt.

Laptele de nuci este un sistem emulsionat, care prezintă stabilitate termodinamică limitată. Din acest motiv a fost analizată evoluția parametrilor granulometrici și distribuția după mărime a globulelor de grăsime a laptelui de nuci la păstrare. Datele obținute pentru laptele din miezul de nucă înmuiat la 40 °C, timp de 12 ore sunt prezentate în figura 9.



**Figura 9.** Distribuția granulometrică a picăturilor de grăsime din laptele de nuci pastrat 1-3 zile

Din analiza microstructurii și distribuției după mărime a globulelor de grăsime s-a constatat că diametrul lor în laptele proaspăt variază în limitele 0,45 – 9,45 μm, cu o pondere mai mare (21,18%) a picăturilor cu diametrul de 4,95 μm. Pe parcursul păstrării laptelui o parte din picături fuzionează, respectiv mărirându-și dimensiunile lor. Ulterior structura emulsiei se distruge și se produce separarea parțială a fazelor.

Pe parcursul păstrării, aciditatea totală a laptelui a crescut datorită acțiunii bacteriilor lactice asupra zaharurilor, însă valoarea indicelui de aciditate nu a depășit valoarea maximală admisibilă (17 °T) pentru că conținutul de zaharuri din lapte este relativ mic (în comparație cu laptele de vaci).

**Tehnologia produselor fermentate pe baza laptelui de nuci** - Podusele fermentate pe bază de lapte de nuci au fost obținute după scheme tehnologice clasice. Ca

agenți de fermentare s-au utilizat complexul 7 *Bacterii lactice*, precum și potențialele bacterii lactice din iaurt și chefir. S-au efectuat încercări de obținere a acestor produse prin substituirea în rețetă a unei părți din laptele de nuci cu iaurt sau chefir din lapte de vacă. Produsele obținute au avut proprietăți organoleptice (senzoriale) și caracteristici fizico-chimice (pH, aciditate titrabilă, indice de sinereză) specifice materiei prime și adaosurilor folosite, diferite de cele ale produselor fermentate din lapte de vaci, dar acceptabile pentru consum. În raport cu alte produse cea mai mare acceptabilitate (după proprietățile senzoriale) a fost acordată băuturii fermentate cu adaos Activia/chefir (10%). Pentru aprecierea termenelor de valabilitate a produselor fermentate a fost evaluat impactul duratei de păstrare asupra valorilor pH, acidității titrabile și indicelui de sinereză a lor.

După 14 zile de depozitare la temperatura +4 °C, valorile pH-ului și acidității titrabile s-au modificat mai pronunțat în primele două zile și mai puțin esențial în următoarele zile. În același timp, modificările nu sunt majore, probabil datorită efectului tampon al proteinelor, zaharurilor și altor componente prezente în miezul de nuci și în băutura fermentată.

**Evoluția indicelui de sinereză.** Indicele de sinereză (%) s-a determinat prin centrifugarea la 5000 rpm timp de 10 min. Rezultatele care caracterizează valorile indicelui de sinereză a probelor de băutură fermentată analizate sunt prezentate în figura 9.

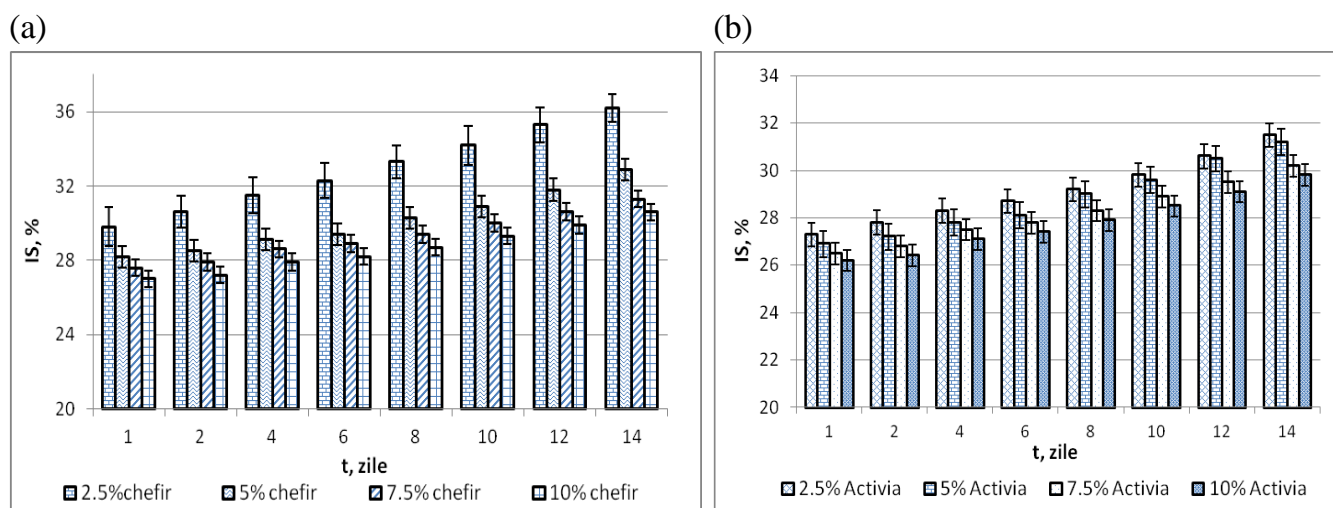


Figura 9. Variația indicelui de sinereză a laptelui de nuci fermentat (a) cu adaos de chefir, (b) cu adaos de iaurt pe parcursul păstrării, g acid lactic/100 ml

În toate cazurile valoarea indicelui de sinereză a produselor din lapte nuci fermentat este în relație directă cu durata de păstrare a lor și în relație inversă cu doza de adaos administrat. În același timp procesul de sinereză este mai pronunțat pentru produsele fermentate cu adaos de chefir și mai mic pentru cele cu adaos de iaurt "Activia".

Analiza parametrilor fizico-chimici și a profilului senzorial al produselor obținute indică că acestea au un conținut caloric scăzut, prezintă proprietăți organoleptice și caracteristici fizico-chimice (pH, aciditate titrabilă, indice de sinereză) specifice materiei prime și maielelor folosite, diferite de cele ale produselor fermentate din lapte de vaci, dar acceptabile pentru consum.

## CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

Cercetările teoretice și experimentale efectuate în cadrul tezei au generat formularea următoarelor concluzii:

1. S-a demonstrat că caracteristicile fizico-chimice și biochimice ale nucilor pe parcursul depozitării sunt în permanentă modificare, având un caracter exponențial. Cele mai profunde modificări sunt legate de procesele de oxido – reducere ale componentelor nucilor și procesele de sorbție a umidității [21, 22, 23].
2. Conținutul de nutrienți din nuci este comparabil cu datele prezentate în literatura de specialitate pentru alte genotipuri de nuci. Proteinele nucilor conțin toți aminoacizii, cea mai mare parte revenind leucinei și izoleucinei (6,97 și 3,56 g/100 g proteină). Grăsimile miezului de nuci au un conținut redus de acizi grași saturați (7,5%), iar acizii grași polinesaturați (a. linoleic  $\omega 6$  și a. linolenic  $\omega 3$ ) constituie peste 81% din totalul acizilor grași [24, 25].
3. Au fost studiate procesele respiratorii ale nucilor și relația dintre intensitatea respirației fructelor de nuci și calitatea lipidelor lor. Intensitatea respiratorie inițială a nucilor este relativ mare, însă scade brusc în primele 15 zile de păstrare. În diapazonul de temperaturi + 4 ... + 20 °C rata de respirație a nucilor crește lent odată cu creșterea temperaturii de păstrare, în intervalul +30...+50 °C urmează o creștere bruscă până la valoarea maximală a intensității respirației de 22 mg CO<sub>2</sub>/kg\*h, iar la creșterea continuă a temperaturii intensitatea respirației scade [26].
4. Au fost determinate izotermele de sorbție la diferite temperaturi (5, 20, 30 și 40 °C), care sunt descrise de trei modele matematice: GAB, Peleg și BET în care valorile coeficientului de corelație variază între 0,83 ... 0,99 în domeniul de activități ale apei cuprinse între valori de 0-0,90. Folosind ecuația BET au fost determinate capacitatea de adsorbție monostrat și suprafața specifică, iar în baza ecuației Clausius-Clapeyron - căldura izosterică a miezului, cojii și membranelor intermediare ale nucilor. [27].
5. Dependența proceselor de oxidare a grăsimilor nucilor, exprimată prin evoluția indicelui de peroxid, de umiditatea relativă a mediului are un caracter parabolic, valori minime a indicelui de peroxid fiind stabilite la umidități relative ale aerului de 28 – 48%. Acestea corespund formării stratului monomolecular de apă, în care mobilitatea substanțelor pro-oxidante este minimă [21].
6. Au fost cuantificate caracteristicile cromatice ale cojilor de nuci în sistemul CIELAB și realizate studii experimentale privind albirea cu agenți *oxidanți* și *reducători*. Agenții de albire oxidativi fiind mai efectivi, iar procesul de albire depinde de concentrația

agenților, temperatura și pH-ul mediului și de durata de retenție a nucilor în mediul de albire. Ținând cont de activitatea de albire a agenților și de emisiile *toxice* produse de ei, se recomandă ca albirea nucilor cu perborat de sodiu ( $\%Na_2(H_4B_2O_8)=5\%$ , 60 min,  $t=60^0C$ ), Okoron 12 ( $\% Okoron 12 =5\%$ , 90 min,  $t=60^0C$ ) și peroxid de hidrogen ( $\%H_2O_2=10\%$ ,  $\% NaOH =2,2 \%$ ,  $t=60^0C$ , 90 min) [28, 29].

7. S-a demonstrat că tratarea cu etefon a nucilor cu coajă verde mărește gradul de dehiscență a pericarpului până la 98% și facilitează operația de înlăturare a pericarpului nucilor.

8. A fost elaborată schema tehnologică de procesare post-recoltă a nucilor care se înscrie în preocupările generale privind procesarea tehnologică a nucilor și contribuie la asigurarea premizelor unei dezvoltări durabile a sectorului nucifer.

9. S-a demonstrat posibilitatea și oportunitatea producerii laptelui de nuci și băuturilor fermentate pe bază de lapte de nuci. Produsele obținute au un conținut caloric scăzut, prezintă proprietăți senzoriale și caracteristici fizico-chimice specifice materiei prime și adaosurilor folosite, sunt diferite de cele ale produselor fermentate din lapte de vaci, dar acceptabile pentru consum.

## RECOMANDĂRI

Tematica prezentei lucrări este oportună pentru modernizarea tehnologiilor de procesare a nucilor, în vederea menținerii calității lor o perioadă cât mai îndelungată și valorificarea acestora prin obținerea noilor produse pe bază de nuci. În acest context, se recomandă următoarele:

*Pentru unitățile din industria procesatoare de nuci:*

- ✓ introducerea etapelor de tratare cu etefon a nucilor în pericarp verde și de albire a lor în schema tehnologică de procesare a nucilor în coajă;

*Pentru laboratoarele industriei alimentare:*

- ✓ tehnologia de fabricare a laptelui de nuci sau a băuturilor fermentate pe bază de lapte de nuci;

*Pentru cercetări ulterioare*

- ✓ Continuarea cercetărilor în vederea lărgirii sortimentului de produse pe bază de nuci.
- ✓ Stabilirea caracteristicilor fizice, fizico-chimice și microbiologice ale noilor produse la fabricare și pe durata păstrării în diferite condiții.
- ✓ Elaborarea proiectelor documentației normativ-tehnice pentru produsele noi obținute pe bază de nuci.

## BIBLIOGRAFIE

1. Cosmulescu S. N. et al. Mineral composition of fruits in different walnut (*Juglans regia* L.) cultivars. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*. 2009. T. 37. №. 2. p. 156.
2. Grosu C. Proteinele miezului și șrotului de nucă (*Juglans Regia* L). *Meridian ingineresc* nr. 1. 2015. pp.79-81
3. Agnieszka Kita. Peanut, hazelnut and walnut oils. In *Plant Lipids Science, Technology, Nutritional Value and Benefits to Human Health*. Editors: Grazyna Budryn and Dorota Zyzelewicz. 2015. pp.107-117.
4. Canakci M., Van Gerpen J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*. 2001. T. 44. №. 6. 1429 p.
5. Yang X. et al. Effects of Different Storage Methods on Postharvest Physiology and Storage Quality of Fresh Walnut Fruit. *Scientia Agricultura Sinica*. 2015. T. 10. C. 016.
6. Menkov N.D., Durakova A.G. & Krasteva A. Moisture Sorption Isotherms of Walnut Flour at Several Temperatures, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 18:3, 2014, 201-206, DOI:10.1080/13102818.2004.10817145
7. Toğrul H., Arslan N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels // *Journal of Stored Products Research*. 2007. T. 43. №. 3. pp. 252-264.
8. Tatarov. P. Physicochemical changes of walnut oil (*Juglans Regia* L.). *Conf. Modern Technologies in the Food Industry*. Vol. II, Chișinău. 2012. p. 192 – 197.
9. Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P. *Food Chemistry*. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 2009. 1070 p.
10. Laroche C., Fine F., Gervais P. Water activity affects heat resistance of microorganisms in food powders. *International Journal of Food Microbiology*. 2005. T. 97. №. 3. pp. 307-315.
11. O'Brien R. D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. – CRC press, 2008. 680 p.
12. Labuza, T.P. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water. In: *Water Relations of Foods*. Duckworth R.B. New York: Academic Press. 1975. p. 155-172.
13. Lehninger A.L, *Biochimie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1977, 920 p.
14. Barden L. M. *Understanding lipid oxidation in low-moisture food: Doctoral Dissertations*. – University of Massachusetts Amherst, 2014.
15. Sandulachi E. I., Tatarov P. G. Water activity concept and its role in strawberries food. *Chemistry Journal of Moldova: General*. 2012. T. 7. №. 2. pp. 103-115.
16. Musteață G., Zgardan D. *Biochimie*, Editura MS LOGO, Chișinău, 2016, 360 p.
17. Sturza R. *Principii moderne de analiză a alimentelor*. Chișinău: UTM. 2006. 303 p.
18. Adebajo L. O., Diyaolu S. A. Mycology and spoilage of retail cashew nuts. *African journal of Biotechnology*. 2003. T. 2. №. 10. pp. 369-373.
19. Pardatscher R. et al. Microbial biodiversity associated with walnut *Juglans regia* L. in south Tyrol (Italy). *Mitt Klosterneuburg*. 2009. T. 59. pp. 17-23.
20. Colaric M. et al. Phenolic acids, syringaldehyde, and juglone in fruits of different cultivars of *Juglans regia* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005. T. 53. №. 16. pp. 6390-6396.
21. **Boaghi E.** Reșitca V., Rubțov S. Influence of water activity on walnuts (*Juglans Regia* L.) microbiological and oxidative quality. *Proceedings of International conference Modern technologies in the food industry 2016*. Technical University of Moldova, 2016. ISBN 978-9975-87-138-9. 2016. pp. 127-130.
22. Grosu C., **Boaghi E.**, Deseatnicova O., Reșitca V. *Mineral composition of walnut kernel and walnut oil cake*. *Papers of the International Symposium EuroAliment 2013 Around Food*, Dunarea de Jos University, 3-5 October 2013, Galați, Romania, p. 147
23. Sandulachi E., Reșitca V., **Boaghi E.**, Kulcițkaia N. Impactul temperaturii asupra stabilității uleiului de nucă. *Materialele simpozionului Științific Internațional Horticultura modern – realizări și perspective*. Universitatea Agrară de Stat din Moldova. ISBN 978-9975-64-269-9. 2015. Chișinău. pp. 219-224.



24. Sandulachi E., Reșitca V., Grosu C., **Boaghi E.** Predicted nutritional quality of walnuts and oilcake. Proceedings of International conference Modern technologies in the food industry 2016. Technical University of Moldova. 2016. ISBN 978-9975-87-138-9. pp. 286-289.
25. Grosu C., **Boaghi E.**, Deseatnicova O., Reșitca V. Profilul calitativ al aminoacizilor miezului și șrotului de nuci. Technical and scientific conference of young scientists of Technical University of Moldova. 15-17 noiembrie 2012. ISBN 978-9975-45-251-9. Vol 2 – 2012. pp. 57-58.
26. **Boaghi E.** Walnuts (*Juglans Regia L*) respiration during storage. Ukrainian Food Journal Volume 6, Issue 1 2017, ISSN 2304–974X, p.20.
27. Чумак Ж. Я., Решитка В. К., **Боаги Е. Ф.** Гигроскопические свойства орехов *Juglans regia L.* X Международная научно-техническая конференция Техника и технология пищевых производств. 23-24 апреля 2015. МГУП. Могилев, Беларусь. с. 203.
28. **Boaghi E.** Study of walnut (*Juglans Regia L.*) respiration processes. Meridian Ingineresc. Chișinău. Editura U.T.M., № 2. ISSN 1683-853X. 2017. p. 54-56.
29. **Boaghi E.** Impact of treatment with oxidative bleaching agents on walnut (*Juglans Regia L.*) shell chromatic parameters. Ukrainian Food Journal Volume 5, Issue 4 2016, ISSN 2304–974X, p.644.

## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE

### I. Articole în reviste de circulație internațională

1. **Boaghi E.** Study of walnut (*Juglans Regia L.*) respiration processes. Meridian Ingineresc. Chișinău. Editura U.T.M., № 2. ISSN 1683-853X. 2017. p. 54-56.
2. **Boaghi E.** Walnuts (*Juglans Regia L*) respiration during storage. Ukrainian Food Journal Volume 6, Issue 1 2017, ISSN 2304–974X, p.20.
3. **Boaghi E.** Impact of treatment with oxidative bleaching agents on walnut (*Juglans Regia L.*) shell chromatic parameters. Ukrainian Food Journal Volume 5, Issue 4 2016, ISSN 2304–974X, p.644.
4. Chirsanova A., Reșitca V., Boiștean A., **Boaghi E.** Influența condițiilor de păstrare asupra conținutului unor micotoxine în nuci. Meridian Ingineresc. Chișinău. U.T.M., № 3. ISSN 1683-853X. 2013. p. 63-65.

### II. Articole în culegeri internaționale

5. **Boaghi E.**, Reșitca V., Tatarov P., Ciumac J. Walnut shells bleaching using oxidizing and reducing agents. Food and Environment Safety. Volume XVII, Issue 1–2018. 2018. pp. 48–52
6. **Boaghi E.**, Reșitca V., Rubțov S. Influence of water activity on walnuts (*Juglans Regia L.*) microbiological and oxidative quality. Proceedings of International conference Modern technologies in the food industry 2016. Technical University of Moldova, 20 – 22 October 2016. ISBN 978-9975-87-138-9. 2016. pp. 127-130.
7. Grosu C., **Boaghi E.**, Siminiuc R., Deseatnicov O., Reșitca V. Albirea șrotului de nuci *Juglans Regia L.* cu peroxid de hidrogen. Proceedings of International conference Modern technologies in the food industry 2016. Technical University of Moldova. 20 – 22 October 2016. ISBN 978-9975-87-138-9. pp. 194-197.
8. Sandulachi E., Reșitca V., Grosu C., **Boaghi E.** Predicted nutritional quality of walnuts and oilcake. Proceedings of International conference Modern technologies in the food industry 2016. Technical University of Moldova. 2016. ISBN 978-9975-87-138-9. pp. 286-289.
9. Grosu C., **Boaghi E.** Deseatnicov O. Possibilities of walnut oil cake use in pasta supplementation. Papers of the International Symposium EuroAliment 2015 Around Food. Dunarea de Jos University. 24-26 September 2015. Galați, Romania
10. **Boaghi E.**, Reșitca V., Deseatnicova O., Tatarov P. Moisture-sorption capacity of walnut kernel, shell and membrane septum (*Juglans Regia L.*). Proceedings of International conference Modern technologies in the food industry 2014. Technical University of Moldova. 2014. ISBN 978-9975-80-840 -8. pp. 154-158.

11. Grosu C., **Boaghi E.**, Resitca V., Deseatnicova O. Influence of drying process on walnut oilcake oxidative and microbiological stability. The Annals of the 79<sup>th</sup> scientific conference of the young scientists, PhD and students Scientific achievements of young scientists for solving problems of nutrition humanity in the XXI century. National University for Food Technologies, 15-16 April 2013. Kiev, Ukraine. p. 21.
12. Popovici C., Capcanari T., **Boaghi E.**, Deseatnicova O., Resitca V. Effect of nitrogen treatment on quality of cold pressed walnut oil. Proceedings of International conference Modern technologies in the food industry 2012. Technical University of Moldova. 2012. ISBN 978-9975-80-646-6, Volume II. pp. 78-83.
13. Grosu C., **Boaghi E.**, Paladi D., Deseatnicova O., Reșitca V. Prospects of using walnut oil cake in food industry. Proceedings of International conference Modern technologies in the food industry 2012. Technical University of Moldova, 2012. ISBN 978-9975-80-645-9, Volume I. pp. 362-365.

### III. Rezumate la conferințe științifice internaționale:

14. Ciumac J., **Boaghi E.**, Reșitca V., Tatarov P. Modelisation des isothermes d'adsorption-desorbition des noix *Juglans regia* L. The 7<sup>TH</sup> International Symposium Euro-Aliment. Faculty of Food Science and Engineering. Dunarea de Jos University of Galati. 2015. Galați, Romania. ISSN 1843-5114.
15. Чумак Ж. Я., Решитка В. К., **Боаги Е. Ф.** Гигроскопические свойства орехов *Juglans regia* L. X Международная научно-техническая конференция Техника и технология пищевых производств. 23-24 апреля 2015. МГУП. Могилев, Беларусь. с. 203.
16. Grosu C., **Boaghi E.**, Deseatnicova O., Reșitca V. *Mineral composition of walnut kernel and walnut oil cake*. Papers of the International Symposium EuroAliment 2013 Around Food, Dunarea de Jos University, 3-5 October 2013, Galați, Romania, p. 147
17. Grosu C., **Boaghi E.**, Deseatnicova O., Reșitca V., Rubțov S., *Microbiological analysis of walnut oil cake*. Papers of the International Symposium EuroAliment 2013 Around Food, Dunarea de Jos University, 3-5 October 2013, Galați, Romania, p. 146
18. **Boaghi E.**, Popovici C., Deseatnicova O. *Can we use the walnut (*Juglans regia* L.) oil for the production of mayonnaise?* The Annals of the 78<sup>th</sup> scientific conference of the young scientists, PhD and students "Scientific achievements of young scientists for solving problems of nutrition humanity in the XXI century", National University for Food Technologies, 2012, Kiev, Ukraine, p. 293.

### IV. Articole în culegeri naționale

19. Sandulachi E., Reșitca V., **Boaghi E.**, Kulcițkaia N. Impactul temperaturii asupra stabilității uleiului de nucă. Materialele simpozionului Științific Internațional Horticultura modern – realizări și perspective. Universitatea Agrară de Stat din Moldova. ISBN 978-9975-64-269-9. 2015. Chișinău. pp. 219-224.
20. Grosu C., **Boaghi E.**, Deseatnicova O., Reșitca V. Profilul calitativ al aminoacizilor miezului și șrotului de nuci. Technical and scientific conference of young scientists of Technical University of Moldova. 15-17 noiembrie 2012. ISBN 978-9975-45-251-9. Vol 2 – 2012. pp. 57-58.
21. Popovici C., **Boaghi E.**, Deseatnicova O., Macari A. Effect of solvent on solid-liquid extraction of phenolic compounds from walnut (*Juglans regia* l.) membrane septum. Technical and scientific conference of young scientists of Technical University of Moldova. 08-10 decembrie 2011. ISBN 978-9975-45-208-3. Vol 2 – 2012. pp. 23-26.

## ADNOTARE

**Eugenia Boaghi:** Modificările biochimice și tehnologice ale nucilor *Juglans Regia L.* pe parcursul prelucrării și păstrării, teza de doctor în tehnică, Chișinău, 2018.

**Structura tezei:** teza constă din introducere, cinci capitole, concluzii și recomandări, lista lucrărilor citate alcătuită din 231 referințe, trei anexe. Textul de bază conține 124 de pagini, 79 figuri și 36 tabele.

**Cuvinte-cheie:** nuci, procesare, sorbție, oxidare, respirație, albire, lapte de nuci.

**Domeniul de studiu:** 253.01 – Tehnologia produselor alimentare de origine vegetală (Tehnologia produselor alimentației publice).

**Scopul tezei:** cuantificarea unor parametri de calitate a nucilor și evoluția lor la păstrare, ameliorarea calității, optimizarea tehnologiilor existente și identificarea unor noi proceduri de tratare post-recoltă a nucilor.

**Obiectivele tezei:** Studiul *intensității* procesului de oxido-reducere biologică (procesul de *respirație*) al nucilor pe parcursul depozitării; Cercetarea teoretică și experimentală privind impactul umidității și activității apei asupra proceselor de sorbție-desorbție a miezului de nucă; Aprecierea căilor și metodelor efective pentru ameliorare calității nucilor la procesarea primară; Cercetarea posibilităților privind valorificarea miezului de nuci ca materie primă pentru obținerea unor produse alimentare noi.

**Noutatea tezei** constă în analiza multiaspectuală a modificărilor biochimice ale nucilor pe parcursul păstrării și a celor ce intervin în urma tratamentelor tehnologice. S-au demonstrat experimental particularitățile procesului de respirație a nucilor prin implicarea în ciclul Krebs a acizilor grași ca surse principale de energie. S-a dovedit că procesele sorbție a umidității în cantități relativ mici influențează dominant asupra reacțiilor de oxidare a acizilor grași polinesaturați în textura miezului de nucă.

**Originalitatea** lucrării constă în faptul că aceasta este o cercetare interdisciplinară (limitrofă între tehnologia și biochimia produselor alimentare), în care este folosită o abordare metodologică diferită pentru aplicarea unor tehnici existente de albire a materialelor celulozice la tratarea endocarpului nucilor și a spațiului CIELAB pentru caracterizarea culorilor de suprafața a nucilor în coajă.

**Problema științifică soluționată** în identificarea și argumentarea științifică a unor procedee tehnologice noi a nucilor (decojire de pericarp cu etefon și albire a cojii cu agenți oxidanți), care au avut ca efect ameliorarea calității lor (gradul de dehiscență a pericarpului și culoarea cojii) și care a permis modernizarea schemei de manipulare post-recoltă a nucilor în coajă.

**Semnificația teoretică.** S-au obținut rezultate științifice ce demonstrează posibilitatea de monitorizare și dirijare a modificărilor biochimice la păstrarea nucilor și a parametrilor cromatici ce influențează aspectul comercial a nucilor în coajă.

**Valoarea aplicativă a lucrării** constă în elaborarea și optimizarea procedeelelor de decojire de pericarp și de albire a cojii nucilor și elaborărilor tehnologice destinate procesării miezului de nucă cu obținerea unor produse noi de tipul emulsii ulei-apă.

**Implementarea rezultatelor științifice.** Rezultatele obținute sunt reflectate în rapoartele proiectului instituțional nr. 15.817.02.30A “Elaborări metodologice și tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (*Juglans regia L.*) cu utilizarea componentelor biologic active în produse alimentare funcționale” “NUCALIM-PROBIO”, direcția strategică **50.07** și s-a obținut un brevet *Procedeu de albire a nucilor*.

## ABSTRACT

**Eugenia Boaghi:** *Biochemical and technological changes of walnuts during processing and storage*, PhD thesis in technology, Chisinau, 2018.

**Thesis structure:** The thesis consists of introduction, five chapters, conclusions and recommendations, list of cited works that consists from 231 references. The basic text contains 124 pages, 79 figures and 36 tables.

**Keywords:** walnuts, processing, sorption, oxidation, respiration, bleaching, walnut milk.

**Field of study:** 253.01 – Technology of plant origin products (Technology of catering products).

**The purpose of the work:** Quantification of quality parameters and their evolution in storage period, improving quality, optimizing the existing technologies and identifying new post-harvest treatment procedures for walnuts.

**Objectives:** Studying the intensity of the biological oxido-reduction process (respiration process) of walnuts during storage; Theoretical and experimental research on the impact of moisture and water activity on the hygroscopic properties of walnuts; Appreciation of effective ways and methods for improving the quality of walnuts at primary processing; Researching the possibilities for the walnut kernel use as a raw material for obtaining new foods.

**Scientific novelty** consists in the multi-spectral analysis of the biochemical changes of the walnuts during storage and those that follow the technological treatments. It was experimentally proved the particularities of the walnut respiration process by involving the fatty acids in Krebs cycle as main sources of energy. It has been shown that humidity sorption processes in relatively small amounts predominantly influence the oxidation reactions of polyunsaturated fatty acids in the walnut kernel texture.

**The originality of the work** is that it is an interdisciplinary research (a borderline between food technology and biochemistry) in which a different methodological approach is used to apply existing cellulosic whitening techniques to walnut endocarp and CIELAB space for walnut surface color characterization.

**Important scientific problem** solved consists in the scientific identification and argumentation of some new technological processes of walnuts treatment (pericarp etching with ethephon and hellwhitening with oxidizing agents), which had the effect of improving their quality (the degree of the pericarp dehiscence and the shell color) and which allowed the upgrading of the post-harvest handling scheme of the nuts into the shell.

**Theoretical significance.** There have been obtained scientific results demonstrating the possibility of monitoring and conducting biochemical changes during walnut storage and chromatic parameters that influence the commercial aspect of walnuts in the shell.

**The applicative value** consists in the elaboration and optimization of the decay process of pericarp and whitening of walnut shells and technological developments for walnut kernel processing with the production of new O/W emulsion products.

**Implementation of scientific results.** The obtained results are reflected in the institutional project reports no. 15.817.02.30A "Methodological and technical elaboration for the modernization of the walnut processing technology (*Juglans regia* L.) with the use of biologically active components in functional food" "NUCALIM-PROBIO", strategic direction 50.07 and a patent was obtained *Walnuts Whitening*.

## АННОТАЦИЯ

**Евгения Боаги:** *Биохимические и технологические изменения грецких орехов *Juglans Regia* L в процессе их обработки и хранения*, диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Кишинев, 2018.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографии из 231 наименований, трех приложений, 124 страниц основного текста, включая 79 фигур и 36 таблиц.

**Ключевые слова:** орехи, обработка, сорбция, окисление, дыхание, отбеливание, ореховое молоко.

**Область исследования:** 253.01 - Технология пищевых продуктов растительного происхождения (Технология продуктов общественного питания).

**Цель исследования:** количественное определение некоторых показателей качества грецкого ореха и их эволюция при хранении, улучшение качества, оптимизация существующих технологий и определение новых процедур послеуборочной обработки грецких орехов.

**Задачи работы:** исследование интенсивности процесса дыхания грецких орехов при хранении; исследование воздействия влаги и активности воды на гигроскопические свойства грецких орехов; оценка путей и эффективных методов для улучшения качества при первичной обработке орехов; изучение возможностей использования орехов в качестве сырья для новых продуктов питания.

**Новизна диссертации** состоит из детального анализа биохимических изменений происходящих при хранении орехов и те, которые возникают после их технологической обработки. Экспериментально доказаны особенности процесса дыхания грецкого ореха с привлечением жирных кислот в цикле Кребса в качестве основного источника энергии. Доказано, что сорбционные процессы влаги в относительно небольшом количестве влияют доминирующе на реакции окисления полиненасыщенных жирных кислот в текстуре ядер грецкого ореха.

**Оригинальность диссертации** заключается в том, что это междисциплинарное исследование (граница между пищевой технологией и биохимией), где используется другой методологический подход для применения существующих методов отбеливания целлюлозы при обработке эндокарпа грецкого ореха и пространства CIELAB для характеристики цвета поверхности грецких орехов.

**Научное решение проблемы** состоит в выявлении и научной аргументации некоторых технологических процессов обработки грецкого ореха (удаление околоплодника обработкой с этефоном и отбеливание скорлупы окислителями), которые позволили улучшить их качество (степень очистки от околоплодника и цвет скорлупы) и модернизировать схему послеуборочной обработки орехов в скорлупе

**Теоретическая значимость** Получены научные результаты, демонстрирующие возможность мониторинга и дирижирования биохимических изменений в орехах при хранении и хроматических параметров, влияющие на коммерческий аспект грецких орехов в скорлупе.

**Практическая значимость работы** заключаются в развитии и улучшении процессов отделения околоплодника, отбеливания скорлупы орехов и разработка технологии обработки ядер ореха для обеспечения новых продуктов типа эмульсий М/В.

**Внедрение научных результатов.** Полученные результаты отражены в докладах институционального проекта. 15.817.02.30А «Методологические и технические разработки для модернизации технологии переработки грецкого ореха с помощью биологически активных компонентов в функциональных продуктах» «NUCALIM-PROBIO» стратегического направления 50.07. и был получен патент *Процесс отбеливания грецких орехов*.

**BOAGHI EUGENIA**

**MODIFICĂRILE BIOCHIMICE ȘI TEHNOLOGICE ALE NUCILOR PE  
PARCURSUL PRELUCRĂRII ȘI PĂSTRĂRII**

**253. 01. – TEHNOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE  
DE ORIGINE VEGETALĂ  
(Tehnologia produselor alimentației publice)**

Autoreferatul tezei de doctor în tehnică

---

Aprobat spre tipar: 29.05.2018

Hârtie ofset. Tipar RISO

Coli de tipar 2,0

Formatul hârtiei: 60x84 1/16

Tiraj 40 ex.

Comanda nr. 50

---

UTM, 2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare și Sfint, 168.

Secția Redactare și Editare a UTM

2068, Chișinău, str. Studenților 9/9