

PARTICULARITĂȚILE SPECTRALE ALE ULEIURILOR VEGETALE FORTIFICATE CU SUBSTANȚE BIOLOGIC ACTIVE NATURALE

Autori: Oxana RADU, Alexei BAERLE, Nina MIJA, Ilie ROȘCA

Universitatea Tehnică a Moldovei

Rezumat: Acizii grași nesaturați au un rol important în reglarea metabolismului celular al organismului uman. Uleiul de nucă, spre deosebire de celelalte uleiuri vegetale autohtone conține în cantități optimale acizii ω -3, ω -6 și ω -9. Stabilitatea uleiurilor de nucă față de autooxidare a fost studiată cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis și IR. Folosind metoda EFC 2², a fost stabilit, că în compoziția biologic activă “ulei de nucă – extract de morcov – extract de ceai”, ultimul component se manifestă ca cel mai puternic antioxidant, iar efectul stabilizator este observat în 3 săptămâni.

Cuvinte cheie: acizii grași nesaturați (AGN), substanțe biologic active (SBA), spectroscopia ultravioletă (UV-Vis), spectroscopia infraroșie (IR), experimentul factorial complet (EFC)

Introducere

Acizii grași esențiali din componența uleiurilor vegetale au un rol bine definit în alimentație, și anume în metabolismul lipidelor, în procesul de depozitare a materiei grase, la fixarea enzimelor și la alte procese biologice. Cantitatea necesară de acizi grași esențiali în alimentație este de 7-8g pe zi pentru un om adult [1].

Studii bibliografice demonstrează diversitatea compoziției uleiurilor vegetale [2]. O atenție deosebită în literatură se acordă AGN din familii ω -3 (acid linolenic C_{18:3}), ω -6 (acid linoleic C_{18:2}) și ω -9 (acid oleic C_{18:1}), care participă nemijlocit în reglarea metabolismului celular al organismului uman. Uleiul de nucă, spre deosebire de alte uleiuri vegetale autohtone, conține AGN din familii ω -3, ω -6 și ω -9 în cantități optimale (tabelul 1).

Tabelul 1. Conținutul acizilor grași în structura trigliceridelor a uleiurilor vegetale autohtone, % [3].

| Denumirea uleiului vegetal | Acizi grași saturați | | Acizi grași mononesaturați | | Acizi grași polinesaturați | |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | Palmitic C _{16:0} | Stearic C _{18:0} | Oleic C _{18:1} | Erucic C _{22:1} | Linoleic C _{18:2} | Linolenic C _{18:3} |
| Ulei de floarea-soarelui (UFS) | 7.3 | 5.1 | 19.5 | - | 68.1 | - |
| Ulei de porumb | 9.5 | 1.8 | 29.2 | - | 58.5 | 0.9 |
| Ulei de rapiță | - | 1.6 | 22.5 | 40 | 14 | 2.5 |
| Ulei de soia | 9.8 | 4.0 | 21.1 | - | 53.8 | 8.7 |
| Ulei de nucă (UN) | 10.1 | 5.3 | 28.4 | 0.5 | 51.2 | 5.0 |

Modificare principală, care influențează stabilitatea uleiurilor vegetale, este oxidarea acestora. Măsurile tradiționale, care previn degradarea grăsimilor, includ tratarea uleiului vegetal cu dioxid de sulf, păstrarea în vid, în atmosferă de dioxid de carbon sau de azot, precum și utilizarea ambalajelor speciale. De asemenea, se practică utilizarea antioxidantilor, care micșorează viteza de oxidare prin blocarea radicalilor liberi. Antioxidanți sintetici prezintă risc de reacții alergice, sunt potențial cancerigene, pot contribui la creșterea nivelului de colesterol din sânge. Antioxidanții naturali sunt inofensivi, dar și mai puțin stabili [4].

Materiale și metode

Obiectul principal de cercetare, uleiul virgin (nerafinat) de nucă, a fost obținut prin presare la rece. De asemenea au fost utilizate diferite mostre de ulei de nucă, provenite de la producători industriali. Mostrele industriale de UN au fost obținute, conform declarațiilor producătorilor, prin metoda presării la rece, adică, ca și mostrele UN UTM. Au fost examinate și proprietățile spectrale ale uleiului de floarea soarelui rafinat și dezodorizat (UFS) și a uleiului de struguri nerafinat (USS).

Pentru a studia proprietățile oxidative ale uleiului de nucă în compoziții cu alți antioxidanți, au fost preparate extractele lipidice de antioxidanți din morcov și din frunze de ceai verde. Materia primă uscată și mărunțită de ceai verde și morcov a fost omogenizată în UFS deshidratat. Amestecul obținut a fost încălzit la $t = 60^{\circ}\text{C}$ timp de 30 min, apoi decantat și filtrat.

Cercetarea uleiurilor vegetale și a compozițiilor, fortificate cu substanțe biologic active, a fost efectuată prin spectroscopia UV-Vis și IR. Calculul densităților optice și diferențelor de spectre a permis evidențierea asemănărilor și deosebirilor în tehnologii de preparare ale uleiurilor.

Prin realizarea experimentului factorial complet EFC 2^2 (binevelar, bifactorial, [5]) a fost studiată o matrice de compoziții cu conținut de ulei de nucă și extractele de antioxidanți naturali. Stabilitatea compozițiilor a fost studiată prin spectroscopia UV-Vis.

Rezultate și discuții

Din spectrele UV rezultă, că toate tipurile de uleiuri cercetate au curbele de absorbție asemănătoare în diapazonul de undă 200-320nm (figura 1). Acest fapt poate fi explicat prin absorbția totală în regiunea respectivă. Spectrele UN de la producători industriali, posedă picuri la 350nm, care absentează în spectrele UN UTM, dar se observă în spectrul UFS "Floris", în măsură mai mică (figura 2). De aceea, am presupus că la producerea mostrelor industriale ale UN a fost utilizat un stabilizator industrial sau a fost efectuată o rafinare parțială.

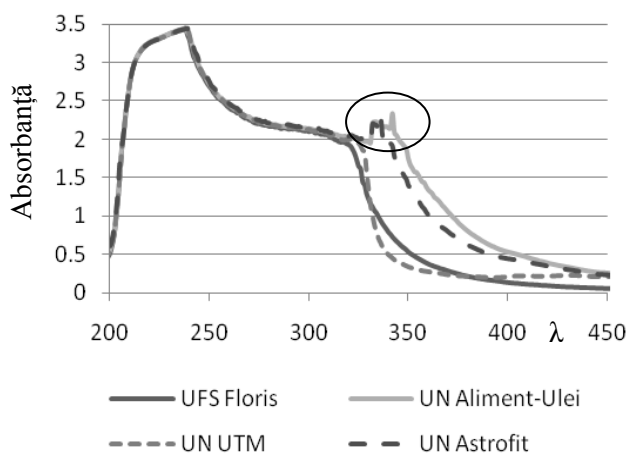


Fig.1. Spectrele UFS "Floris", UN UTM, UN "Aliment-Ulei", UN "Astrofit" în comparație cu hexan

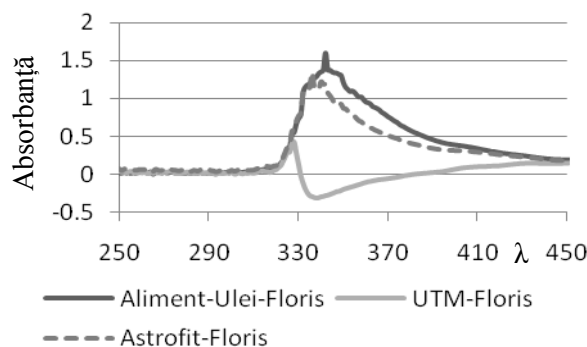


Fig.2. Diferențele dintre spectrele UN "Aliment-Ulei" și UFS "Floris", UN "Astrofit" și UFS "Floris" vs hexan.

În scopul verificării ipotezelor înaintate, au fost înregistrate spectrele UV ale uleiurilor vegetale în hexan, decan și cloroform, proporțiile **ulei / solvent** fiind de 1 / 8 și 1 / 80.

Din analiza comparativă a spectrelor rezultă, că toate probele de uleiuri cercetate se caracterizează cu absorbția asemănătoare în diapazonul de undă 200-240nm (figura 3), ceea ce indică, că spectrele uleiurilor vegetale sunt puțin informative în diapazonul respectiv.

Densitățile optice ale UN industriale în diapazonul de undă 260-300nm diferă de la UN UTM, dar parțial se aseamănă cu absorbția a UFS, iar cel mai reprezentativ pic se află la 269nm (figura 3). Presupunem, că cauza posibilă a acestor asemănări este producerea uleiurilor de nucă industriale prin utilizarea tehnologiei de preparare, asemănătoare cu tehnologia de obținere a UFS.

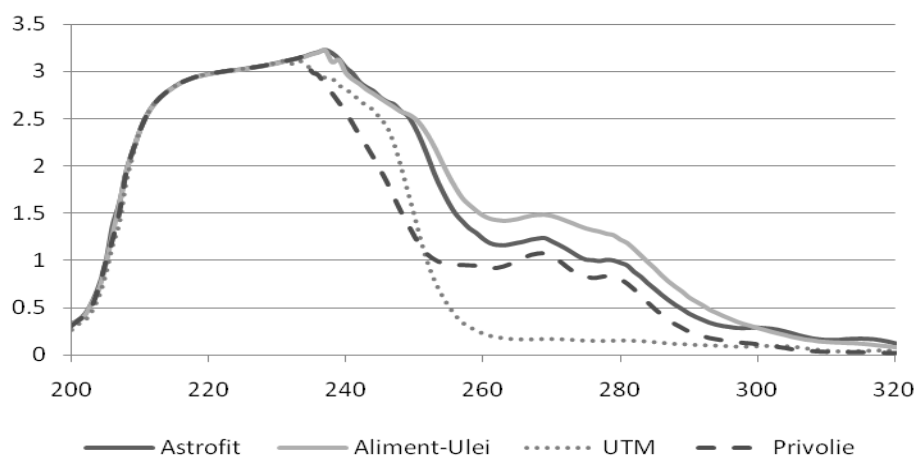


Fig.3. Spectrele mostrelor UFN și UFS, obținute prin diluare ulei / hexan (1 / 80) vs hexan

Din analiza spectrelor IR, înregistrate la $\nu = 400...3600\text{cm}^{-1}$, rezultă următoarele:

- 3 picuri în diapazonul $\nu = 1100...1200\text{cm}^{-1}$, absentează în spectrul acidului oleic și sunt caracteristici numai pentru uleiuri vegetale (fig.4, 5), reprezentând o grupă funcțională $-\text{C}-\text{O}-$ a esterului alifatic superior;
- Ponderea grupărilor $-\text{CH}_3$ la UN de la “Aliment-Ulei” este foarte mare (figura 5, 6), ceea ce presupune prezența grăsimilor cu masa moleculară mică în această mostră;
- De asemenea, UN de la “Aliment-Ulei” este denaturat puternic, deoarece conține multe grupări OH ale acizilor grași (figurile 4, 5). Acest fapt indică, că la producerea uleiului au fost utilizate metode termice de extracție.

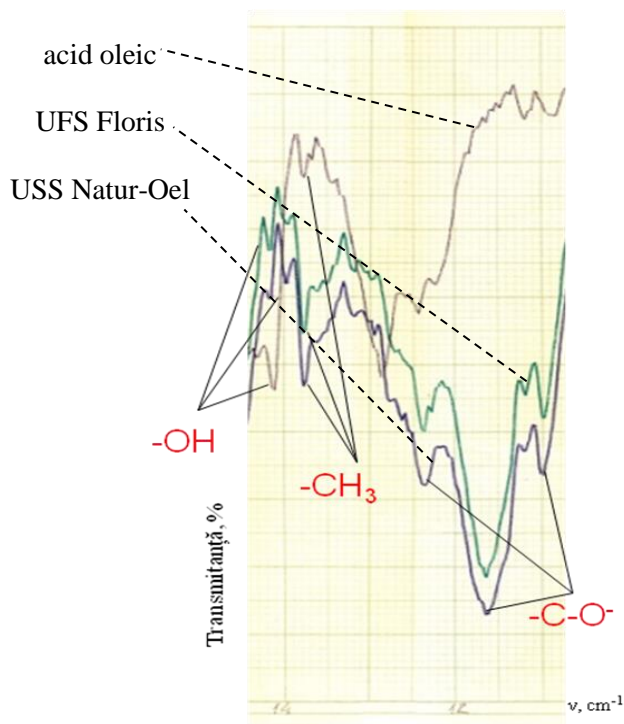


Fig.4. Spectroscopia IR a USS “Natur-Oel”, UFS “Floris” și a acidului oleic

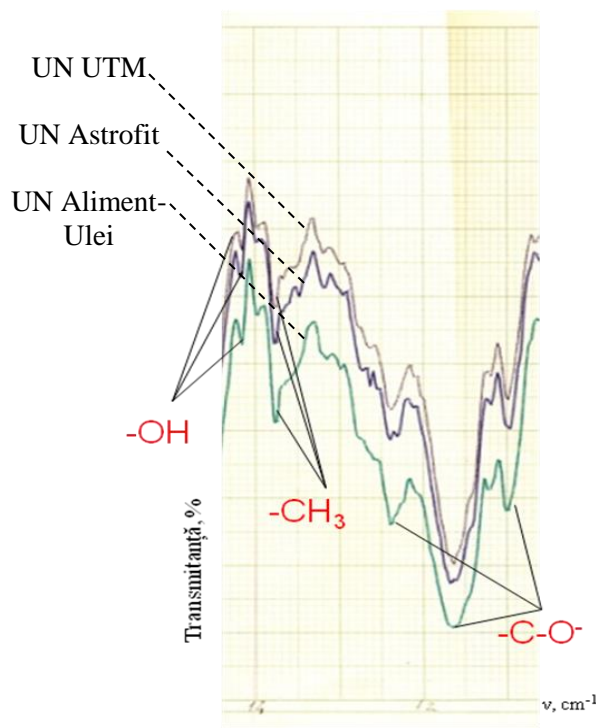


Fig.5. Spectroscopia IR a UN “Astrofit”, “Aliment-ulei” și UTM

Pentru a stabili “rețeta” optimă de adaos de antioxidanți naturali, a fost realizat EFC 2². S-au format 3 serii de compoziții, fortificate cu SBA: seriile A și B reprezentând amestec de UN, UFS și extracte lipidice în diferite proporții (tabelul 2), iar seria C fiind martor fără ulei de nucă.

Tabelul 2. Matrice EFC 2² : raportul constituenților compozițiilor lipidice

| N | Factor | X ₁ , extract de β-caroten, ml | X ₂ , extract de ceai verde, ml | UN UTM, ml | UFS, ml | Total, ml |
|---|--------|---|--|------------|---------|-----------|
| 1 | | + / 1 | + / 1 | 6 | 2 | 10 |
| 2 | | + / 1 | - / 0,5 | 6 | 2,5 | 10 |
| 3 | | - / 0,5 | + / 1 | 6 | 2,5 | 10 |
| 4 | | - / 0,5 | - / 0,5 | 6 | 3 | 10 |

Dinamica modificării spectrelor a fost studiată pe parcurs de o lună. Din spectrele acestor serii a fost selectat picul la 269 nm, pe care noi am considerat ca fiind cel mai evidențiat (figura 6).

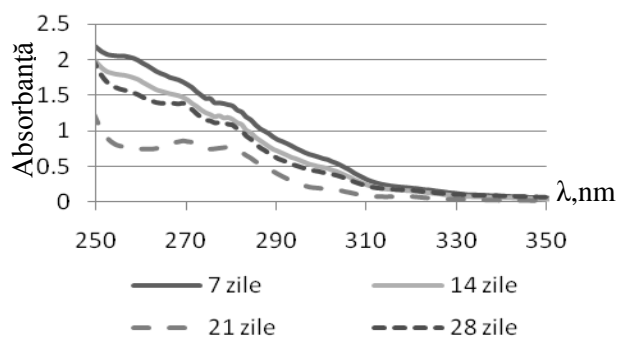


Fig.6. Spectrele compozițiilor de uleiuri vegetale fortificate cu SBA din seria B1

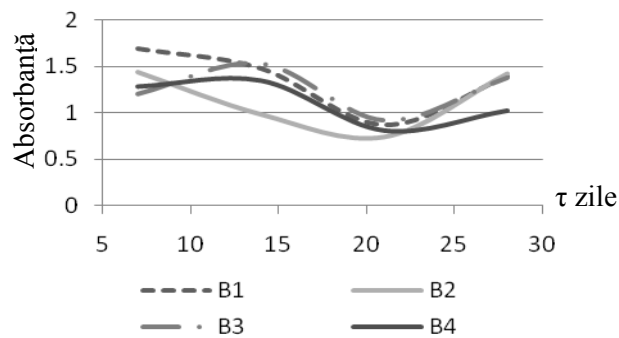


Fig.7. Cinetica transformării compozițiilor: $D_{269} = f(\tau)$

Au fost construite curbele cinetice și au fost calculați coeficienții ecuațiilor de regresie, care caracterizează cantitativ influența extractelor lipidice de antioxidanți asupra stabilității compozițiilor obținute. Cea mai mare influență o are factorul X₂, adică, prezența extractului de ceai verde. Deosebirile între seriile B și C se evidențiază peste 3 săptămâni, iar stabilizarea compozițiilor se observă în primele 20 de zile a experimentului (figura 7).

Concluzii

1. Pentru uleiuri vegetale se recomandă înregistrarea spectrelor UV-Vis la diluarea 1/80 în domeniu $\lambda = 240...350\text{nm}$ și fără diluarea la $\lambda = 320...600\text{nm}$.
2. La producerea uleiurilor industriale de nucă a fost utilizată tehnologia de preparare, diferită de tehnologia de obținere a uleiului virgin prin presare la rece.
3. Stabilizarea uleiului de nucă cu extractele lipidice de morcov și de ceai verde are loc în special în primele două-trei săptămâni de păstrare a compoziției.
4. Efectul cel mai pronunțat de autostabilizare are compoziția 60% UN, 25 % UFS, 10 % extract de ceai verde, 5% extract de morcov, în care extractul de ceai se manifestă ca antioxidant.

Bibliografie

1. Tatarov P., Sandulachi L. *Chimia produselor alimentare.Ciclu de prelegeri, Partea II*. Chișinău: "Tehnica-UTM", 2008.
2. Sherwin E.R. *Antioxidants for Vegetable Oils*. J. Amer. Oil Chem. Soc., V. 53, № 6, 2007. – p. 430-436.
3. Capcanari T. *Tehnologii de obținere a emulsiilor alimentare din amestec de uleiuri de floarea-soarelui și semințe de struguri*. Autoreferat al tezei de doctor. Chișinău, 2012. – 19p.
4. Gunstone F. *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. Second edition. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011. – p. 376-378.
5. Baerle A., Macari A. *Modelarea matematică a experimentului*. Chișinău, "Tehnica-UTM", 2014. – 67p.