

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

CZU: 664.8.022.7(043.2)

CRISTEA ELENA

**REGIMURI TEHNOLOGICE PENTRU
ASIGURAREA POTENȚIALULUI ANTIOXIDANT
AL UNOR PRODUSE HORTICOLE LA PĂSTRARE
ȘI PRELUCRARE**

**253.01 TEHNOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE DE
ORIGINE VEGETALĂ**

Autoreferatul tezei de doctor în tehnică

CHIȘINĂU, 2018

Teza a fost elaborată în cadrul departamentului Tehnologia Produselor Alimentare al Universității Tehnice a Moldovei.

Conducător: Rodica Sturza, doctor habilitat, profesor universitar.

Referenți oficiali:

Maria Gonța, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Universitatea de Stat a Moldovei.

Jorj Ciumac, doctor în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Componenta consiliului științific specializat:

Președintele Consiliului Științific Specializat: **Boris Gaina**, doctor habilitat în tehnică, academician, Academia de Științe a Moldovei.

Secretarul Consiliului Științific Specializat: **Elisaveta Sandulachi**, doctor în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Membrii Consiliului Științific Specializat:

Nicolae Opopol, doctor habilitat în medicină, profesor universitar Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”, membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei.

Pavel Tatarov, doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Artur Macari, doctor în tehnică, conf. univ., Universitatea Tehnică a Moldovei.

Iurie Scutaru, doctor în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Susținerea va avea loc la **03 iulie 2018, ora 13⁰⁰**

în ședința Consiliului științific specializat **31.253.01-12.**

din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, str. Studenților, 9/9, bl.5, sala 120.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și la pagina web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 31 mai 2018.

Secretar științific al Consiliului științific specializat: **Sandulachi Elisaveta**, dr., conf. univ.

Conducător: **Sturza Rodica**, dr hab., prof. univ.

Autor: **Cristea Elena**

© Cristea Elena, 2018

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța temei

În prezent, consumatorii din întreaga lume sunt din ce în ce mai conștienți de relația dintre alimentație și sănătate. Mai mult ca atât, există o teamă tot mai mare de ingredientele sintetice și de mai mulți ani deja industria alimentară a început să se adapteze la cererea consumatorilor. Publicațiile specializate în analiza tendințelor în industria alimentară raportează că în prezent Europa este piața cu cea mai mare creștere a vânzărilor de coloranți alimentari de origine naturală. Creșterea cererii de consum pentru ingredientele naturale va mări cererea pentru coloranții alimentari naturali în următorii șase ani [1, 2]. În plus, în prezent în industria alimentară sunt folosiți diferiți antioxidanți sintetici, iar acești compuși pot provoca dereglări ale sănătății umane. Utilizarea substanțelor cum ar fi butilatul hidroxianisol, butilatul de hidroxitoluenă și terț-butilhidrochinona este descurajată din cauza efectelor negative asupra sănătății [3]. Așadar, interesul crescând de a înlocui ingredientele alimentare sintetice îi determină pe cercetători să exploreze surse naturale regenerabile, bogate în compuși bioactivi cu proprietăți similare. Extractele obținute din alimente bine-cunoscute sunt răspândite printre producători, deoarece acestea sunt considerate ingrediente și nu aditivi, astfel nu necesită un număr E, care pun în gardă anumiți consumatori [2].

Deși mulți aditivi sintetici nu au fost interziși, unele companii multinaționale au specificat deja în politica privind siguranța alimentelor că nu vor contracta întreprinderi ce utilizează aceste substanțe. Țări precum Marea Britanie deja au emis documente pentru a ghida producătorii și a le da sfaturi în privința înlocuirii coloranților sintetici. În Republica Moldova însă, încă sunt folosite pe scară largă ingredientele sintetice. Astfel, mulți consumatori aleg pur și simplu să evite unele produse alimentare, iar exportul produselor cu astfel de ingrediente devine imposibil.

În prezent sunt utilizate diferite surse pentru obținerea coloranților și antioxidanților alimentari. O direcție de cercetare este utilizarea extractelor vegetale din pomușoare sau deșeuri provenite în urma procesării fructelor și legumelor. Fructele de pădure reprezintă o potențială sursă de astfel de substanțe biologic active care au atât valoare tehnologică, cât și proprietăți funcționale. Extractele din aceste surse ar putea substitui coloranții și antioxidanții sintetici din produsele alimentare și cosmetice. Polifenolii

prezenți în extractele vegetale sunt o sursă de compuși bioactivi valoroși care pot fi utilizați în diferite formulări farmaceutice și alimentare. Tradițional, extractele antioxidante naturale sunt destinate pentru uz medical, însă din cauza numeroaselor incertitudini legate de biodisponibilitatea și metabolismul acestora, aplicarea lor în sistemele alimentare este mai promițătoare [4], unde acestea pot fi utilizate ca antioxidanți, compuși de culoare și agenți antimicrobieni [5].

Cu toate acestea, substanțele biologice active cum ar fi antocienii degradează rapid și formează compuși incolori sau își pierd activitatea antioxidantă. Din această cauză, este important a identifica și a lua în considerare condițiile tehnologice optime și alte ingrediente din matricea alimentară care ar putea afecta potențialul antioxidant și culoarea – o proprietate senzorială importantă. Produsele alimentare sunt supuse diferitor tratamente tehnologice care pot implica temperaturi ridicate, presiune înaltă, microunde etc., or, proprietățile antioxidante, precum și culoarea se pot schimba după astfel de tratamente.

Concluzii privind situația în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare

Termenul „antioxidant” desemnează simultan aditivi tehnologici și substanțe cu rol funcțional pentru organismul uman. În sursele naturale sunt prezenți mulți compuși precum polifenolii, carotenoidele etc., iar cercetătorii încearcă să înlocuiască aditivii sintetici cu aceste substanțe datorită creșterii cerințelor consumatorilor față de produsele alimentare. În plus, multe dintre aceste substanțe pot juca un rol tehnologic dublu: coloranți și antioxidanți. Totuși, substanțele din surse naturale au stabilitate limitată, de aceea în timpul utilizării ultimelor în formulările alimentare trebuie luate în considerare condițiile tehnologice optime. Prezența oxigenului și a luminii, temperatura și durata de expunere, pH-ul și unii ioni sunt factori-cheie de conservare a potențialului antioxidant și culorii. Alte limitări ale utilizării compușilor de origine naturală sunt prezența altor factori de compoziție în amestec cu aceștia, capabili să influențeze proprietățile lor senzoriale. Soluții potențiale pentru aceste probleme sunt tehnologiile inovative precum încapsularea și separarea, folosind microspuma coloidală. Astfel, o caracterizare completă a compoziției extractului poate oferi explicații privind modificarea activității

antioxidante după diferite tratamente și în diferite condiții. Înlocuirea aditivilor sintetici cu extracte naturale nu este întotdeauna un proces simplu și reprezintă o problemă de cercetare actuală. Acest proces necesită elaborarea unor procedee în care s-ar ține cont de substanțele bioactive prezente în extract, de matricea alimentară în care acestea urmează a fi introduse, pH și de procedeele tehnologice ulterioare.

Scopul prezentei lucrări constă în identificarea regimurilor tehnologice operaționale (tratamente termice, temperaturi de păstrare, factori de compoziție a sistemelor alimentare) pentru menținerea potențialului antioxidant și culorii extractelor hidroalcoolice de compuși biologic activi din tescovina de struguri și fructele de pădure.

Obiectivele operaționale ale tezei sunt:

- Determinarea concentrației diferitor clase de compuși antioxidanți în extractele de tescovină, aronie, păducel, scoruș, cătină albă și măceș, și caracterizarea instrumentală a culorii.
- Determinarea evoluției activității antioxidante și a parametrilor de culoare pe parcursul diferitor tratamente termice și temperaturi de păstrare.
- Cercetarea evoluției activității antioxidante și a parametrilor de culoare în diferite medii (pH, forță ionică).
- Cercetarea copigmentării cu acizii galic și tanic în scopul determinării dacă acest proces poate fi utilizat pentru stabilizarea proprietăților colorante ale extractelor vegetale horticoale.
- Cercetarea procesului de nanoîncapsulare în β -lactoglobulină asupra activității antioxidante a extractului de tescovină și stabilității acesteia la păstrare.
- Cercetarea procesului de separare a fracțiilor de compuși antioxidanți, utilizând microspuma coloidală.

Suportul metodologic. Drept suport metodologic au servit cercetările efectuate și experiența acumulată la realizarea următoarelor proiecte de cercetare:

- **Substituirea aditivilor alimentari sintetici cu componenți bioactivi extrași din resurse naturale regenerabile**, din cadrul Programului de cooperare științifică și tehnologică, semnat la București, la 14 octombrie 2015 între Academia de Științe a Moldovei și Autoritatea Națională pentru

Cercetare Științifică și Inovare din România (ANCSI), înscris în Registrul de stat al proiectelor din sfera științei și inovării cu cifrul 16.80013.5107.22/Ro;

- **Proiectul AUF** «L'utilisation de techniques innovantes dans l'obtention des molécules biologiquement actives»;
- **Proiectul Eugen Ionesco** «L'extraction de polyphénols de raisin à partir de déchets viti-vinicoles et leur utilisation dans la production de boissons non alcoolisées».

Pentru efectuarea cercetărilor au fost utilizate materii prime cunoscute prin conținutul semnificativ de polifenoli și alte substanțe biologic active, prin potențialul antioxidant semnificativ și culoarea intensă. Astfel, au fost selectate tescovina, măceșul, aronia, scorușul-de-munte, cătina albă și păducelul. Aceste materii prime pot fi folosite cu succes la obținerea unor extracte valoroase din punct de vedere tehnologic.

Studiind literatura de specialitate, au fost selectate metode moderne de cercetare care au mai fost folosite cu succes la studierea compoziției de antioxidanți (polifenoli, carotenoide), activității antioxidante totale și a culorii produselor alimentare, cum ar fi analiza HPLC pentru determinarea polifenolilor, interacțiunea cu radicalii ABTS și DPPH pentru determinarea activității antioxidante, determinarea parametrilor CIELab pentru cercetarea culorii ș.a.

Noutatea și originalitatea științifică constă în următoarele:

- Stabilirea relației dintre activitatea antioxidantă și culoarea extractelor hidroalcoolice de tescovină de struguri, scoruș, păducel, aronie, măceș, cătină albă și a relației dintre activitatea antioxidantă și conținutul de polifenoli.
- Identificarea tratamentelor termice optime pentru menținerea activității antioxidante și a culorii extractelor vegetale de tescovină, scoruș, păducel, aronie, măceș, cătină albă.
- Identificarea condițiilor optime de păstrare (pH, forța ionică) pentru menținerea activității antioxidante și a culorii extractelor vegetale menționate.
- Testarea stabilității extractelor în prezența unor săruri minerale: clorură de sodiu, nitrat de potasiu și clorură de calciu, ceea ce a demonstrat unele efecte optice neobișnuite în extractul de tescovină.
- Cercetarea copigmentării cu acizii galic și tanic a extractelor vegetale.
- Încapsularea extractului de tescovină în β -lactoglobulină.

- Pentru prima dată a fost testată separarea polifenolilor din extracte de aronie, folosind microspuma coloidală.

Problema științifică soluționată constă în identificarea condițiilor tehnologice optime pentru asigurarea stabilității proprietăților antioxidante și colorante ale extractelor vegetale de origine horticolă în vederea utilizării lor în industria alimentară.

Semnificația teoretică a lucrării. Rezultatele cercetărilor efectuate reprezintă date exacte privind conținutul unor compuși polifenolici cu proprietăți antioxidante în extractele vegetale horticole originare din Republica Moldova; au fost cercetați parametrii instrumentali de culoare și activitatea antioxidantă a extractelor în funcție de mediu, regim termic, durată de păstrare. Au fost obținute date experimentale ce permit înțelegerea procesului de copigmentare a antocienilor; au fost obținute cunoștințe noi privind relația activitate antioxidantă-culoare și activitate antioxidantă-conținut de polifenoli. Au fost lansate noi deducții ipotetice cu privire la interacțiunea dintre antocienii din tescovină și ionii Ca^{2+} .

Au fost identificate următoarele noi direcții de cercetare: interacțiunea dintre antocieni și ionii metalelor în sistemele-model; compoziția carotenoidelor din extractele de scoruș, măceș, cătină albă și păducel și corelațiile activitate antioxidantă-polifenoli și activitate antioxidantă-carotenoide; cercetarea evoluției activității antioxidante a compușilor fenolici majoritari din extracte în soluțiile-model.

Valoarea aplicativă a lucrării. În baza rezultatelor experimentale obținute au fost identificate și argumentate științific condițiile optime de păstrare și regimurile termice de utilizare în sistemele alimentare a extractelor hidroalcoolice din tescovină de struguri și fructe de pădure cu menținerea proprietăților antioxidante și a caracteristicilor de culoare:

1. Păstrarea extractelor la diferite temperaturi (-2°C , 4°C și $25-30^{\circ}\text{C}$) nu atestă diferențe majore între valorile activității antioxidante și parametrii de culoare, ceea ce denotă posibilitatea folosirii lor în regim industrial.
2. Tratamentele termice testate (-2°C ... 100°C) nu au afectat semnificativ activitatea antioxidantă în cazul extractelor de măceș, aronie și păducel, iar în cazul extractelor de cătină albă, tratamentul de 100°C timp de 2 minute a mărit semnificativ activitatea antioxidantă totală de la 7,64 mmol TE/L la 11,35 mmol TE/L. Parametrii de culoare ai extractelor de aronie și

tescovină, bogate în antocieni, au fost considerabil afectați de tratamentul de 2 minute la 100°C și păstrarea la 25-30°C, fapt ce reduce intervalul termic de aplicare a acestora.

3. Au fost stabilite intervalele optime de pH care asigură o capacitate antioxidantă și parametrii de culoare optimi pentru extractele cercetate, de asemenea, a fost evaluat impactul diferitor săruri prezente în sistemele alimentare (clorură de sodiu, nitrat de potasiu și clorură de calciu). Clorura de calciu a îmbunătățit semnificativ culoarea extractului de tescovină, efect care ar putea fi exploatat pentru crearea unui colorant natural cu potențial antioxidant. Influența altor săruri asupra culorii a fost minoră.
4. S-a demonstrat că acidul tanic poate fi aplicat drept copigment cu efect stabilizator pentru extractul de tescovină, fără a afecta activitatea antioxidantă a acestui extract.
5. Microspuma coloidală obținută din surfactantul Tween 20 poate fi folosită cu succes la separarea și concentrarea concomitentă a compușilor cu activitate antioxidantă din extractele vegetale, ceea ce permite a obține extracte cu activitate funcțională sporită.
6. Încapsularea extractelor de compuși biologic activi în β -lactoglobulină permite stabilizarea activității antioxidante a acestora și creează noi oportunități pentru procesatorii de alimente privind elaborarea noilor produse.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

1. Determinarea conținutului diferitor compuși antioxidanți, activității antioxidante totale și parametrilor de culoare (CIELab) ai extractelor hidroalcoolice de tescovină și fructe de pădure și stabilirea unei corelații pozitive puternice ($R=0,9931$) între activitatea antioxidantă și conținutul de polifenoli și unei corelații pozitive moderate ($R=0,6142$) între activitatea antioxidantă și cromaticitatea extractelor.

2. Identificarea tratamentelor termice optice, condițiilor de mediu (pH, forță ionică) și condițiilor de stocare optime pentru menținerea activității antioxidante și culorii extractelor vegetale.

3. Evaluarea procesele de încapsulare și copigmentare în scopul stabilizării activității antioxidante și culorii extractelor menționate anterior.

4. Evaluarea procesului de separare cu microspumă coloidală pentru obținerea unor extracte cu potențial antioxidant sporit.

Implementarea rezultatelor științifice

Rezultatele științifice vor fi implementate prin aplicarea lor și continuarea cercetărilor în proiectul bilateral **Substituirea aditivilor alimentari sintetici cu componenți bioactivi extrași din resursele naturale regenerabile** din cadrul Programului de cooperare științifică și tehnologică, semnat la București, la 14 octombrie 2015 între Academia de Științe a Moldovei și Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică și Inovare din România (ANCSI), înscris în Registrul de stat al proiectelor din sfera științei și inovării cu cifrul **16.80013.5107.22/Ro; a. 2016-2018** și în cadrul proiectului AUF „**L’utilisation de techniques innovantes dans l’obtention des molecules biologiquement actives**” , a. 2016-2017.

Aprobarea rezultatelor

Rezultatele tezei au fost discutate și aprobate la următoarele seminare și conferințe naționale și internaționale: International Conference Modern Technologies in Food Industry - 2016, MTFI-2016 (20-22 octombrie 2016, Chișinău, Republica Moldova); International Conference of Applied Sciences - CISA 2016. Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology and Food Engineering. 10th edition (2-4 iunie 2016, Bacău România); seminarul doctoral „L’utilisation de techniques innovantes dans l’obtention de molécules biologiquement actives” (31 mai- 2 iunie 2016. Bacău, România); 8th Congress - Pigments in Food (28 iunie – 1 iulie 2016 Cluj Napoca, România); the 7TH International Symposium. Faculty of Food Science and Engineering. Dunarea de Jos University of Galati (24-26 septembrie 2015, Galați, România); seminarul „L’extraction des composés phénoliques à partir de produits horticoles” (28 mai 2015, Iași, România); „Достижения, проблемы и перспективы развития отечественной виноградо-винодельческой отрасли на современном этапе” (Achievements, challenges and prospects of development of the domestic viticulture and winemaking industry today), (20 iulie-15 august, 2013, Novocheerkassk, Federația Rusă).

Publicații

Rezultatele cercetărilor au fost publicate în 8 lucrări științifice dintre care 2 articole de un singur autor publicate în reviste cu impact factor, indexate SCOPUS și o cerere de brevet de invenție. Un alt articol este în curs de recenzare, iar alte 8 sunt la diferite etape de redactare.

1. Articole în diferite reviste științifice

1.1. în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS

Elena Cristea. The influence of thermal treatments on the antioxidant activity and colour of the chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extract. În: International Journal of Food Studies. 2016, Vol 5, p. 224-231. DOI : 10.7455/ijfs/5.2.2016.a10

Elena Cristea, Rodica Sturza, Aliona Ghendov-Moșanu, Marius Niculaua, Paula Jauregi, Antoanela Patraș. The influence of copigmentation, pH and ionic force on the antioxidant activity and colour parameters of ethanolic grape marc extract. Articol trimis la Food Chemistry – under review.

1.2. în reviste din străinătate recunoscute

Elena Cristea. The influence of temperature and time on the antioxidant activity and colour parameters of dog-rose (*Rosa Canina*) ethanolic extract. În: Studii și Cercetări Științifice. Chimie și Inginerie Chimică, Biotehnologii, Industrie Alimentară. 2016, 17 (2), p. 189–197. <http://pubs.ub.ro/?pg=revues&rev=csc6&num=201602&vol=2&aid=4423>

Elena Cristea, Rodica Sturza, Antoanela Patraș. The influence of temperature and time on the stability of the antioxidant activity and colour parameters of grape marc ethanolic extract. În: The Annals of the University *Dunarea de Jos* of Galati, Fascicle VI – Food Technology, 2015, 39(2), p. 96-104. [Anale 2015-vol 2-FullpaperCristea.pdf](#)

2. Articole în culegeri științifice

2.1. culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale

Elena Cristea, Elena Zugravii. Влияние различных технологических обработок на антирадикальную активность и содержание полифенолов молдавских вин (The influence of different technological treatments on the antiradical activity and polyphenol content of Moldovan wines), prezentat la conferința internațională „Достижения, проблемы и перспективы развития отечественной виноградо-винодельческой отрасли на современном этапе” (Achievements, challenges and prospects of development of the domestic viticulture and winemaking industry today). Materials of the conference: Novocherkassk, 2013. p.32-33, ГНУ ВНИИВиВ Россельхозакадемии, ISBN 978-5-85633-039-6.

3. Materiale/ teze la forurile științifice

3.1. conferințe internaționale (peste hotare)

Elena Cristea, Rodica Sturza, Marius Niculaua, Aliona Ghendov-Moșanu, Antoanela Patraș. The influence of copigmentation, pH and ionic force on the antioxidant activity and colour parameters of chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extract. În: Book of Abstracts – 8th International Congress „Pigments in Food” - Colored Food for Health Benefits, 2016, Colorama 2016, ISBN 978-606-8778-11-2. p. 87.

Aliona Ghendov-Moșanu, Rodica Sturza, Elena Cristea, Antoanela Patraș. Utilisation du supplément d'églantier pour la fabrication des gâteaux glacés. În: Abstract Book of International Conference of Applied Sciences - CISA 2016. Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology and Food Engineering. 10th edition. June 2nd-4nd 2016, Bacău, Romania. Food safety criteria in the third Millennium. 10th edition. June 2nd-4nd 2016, Bacău, Romania.

3.2. conferințe cu participare internațională

Elena Cristea, Rodica Sturza, Paula Jauregi, Yuchen Guo. The influence of encapsulation on the antioxidant activity of grape marc extract. MTFI-2016. În: Book of Abstracts of the International Conference Modern Technologies in the Food Industry 2016. Tehnica-Info. 2016, 68 p., ISBN: 978-9975-80-840-8, p. 18.

4. Brevete de invenții, patente, certificate de înregistrare, materiale la saloanele de invenții

Cerere de brevet Procedeu de stabilizare a culorii extractului de tescovină de struguri. No. 1534. Data: 13.09.2016

Volumul și structura tezei : teza conține 151 pagini. Rezultatele studiului bibliografic sunt prezentate în primul capitol ce conține 25 pagini. Partea experimentală cuprinde 109 pagini (62 figuri și 66 tabele). Lista de referințe cuprinde 184 surse bibliografice.

Cuvinte-cheie: potențial antioxidant, culoare, extracte vegetale, CIELab, polifenoli.

CONȚINUTUL TEZEI

Teza conține patru capitole. **Primul capitol** rezumă analiza situației în domeniul de studiu și descrie principalele clase de antioxidanți, structura acestora și influența lor asupra activității antioxidante. Este elucidat, de asemenea, rolul antioxidanților pentru sănătatea umană și sunt totalizate rezultatele ultimelor cercetări științifice la acest subiect. În același capitol este descrisă relația dintre culoarea produselor și potențialul lor antioxidant, sunt introduse unele tehnologii și procese inovative cum ar fi copigmentarea, încapsularea și separarea, folosind microspuma coloidală, sunt rezumate rezultatele cercetărilor privind stabilitatea activității antioxidante și a culorii, precum și rezultatele publicațiilor din anii recentți privind utilizarea unor extracte de origine naturală în calitate de aditivi tehnologici.

Capitolul 2 descrie materiile prime utilizate, metodele de cercetare și analiză aplicate și reactivii utilizați pentru cercetare. Astfel, studiind literatura de specialitate, s-a argumentat că materiile prime cercetate, și anume, tescovina, măceșul, aronia, scorușul-de-munte, cătina albă și păducelul sunt cunoscute prin conținutul înalt de polifenoli și alte substanțe biologic active, prin potențialul antioxidant semnificativ și culoarea intensă. Aceste materii prime pot fi folosite cu succes la obținerea unor extracte valoroase din punct de vedere tehnologic.

Au fost, de asemenea, determinate etapele de cercetare:

1. cercetarea compoziției materiile prime pentru obținerea extractelor vegetale horticole și argumentarea experimentală a alegerii acestor materii;
2. cercetarea influenței parametrilor tehnologici (temperatură, pH, săruri) asupra activității antioxidante și culorii extractelor vegetale horticole;
3. cercetarea unor metode de stabilizare a extractelor vegetale horticole cum ar fi copigmentarea, încapsularea și separarea folosind microspuma coloidală.

Studiind literatura de specialitate, au fost selectate metode moderne de cercetare care au mai fost folosite cu succes la studierea compoziției de antioxidanți (polifenoli, carotenoide), activității antioxidante totale și a culorii produselor alimentare, cum ar fi analiza HPLC pentru determinarea polifenolilor, interacțiunea cu radicalii ABTS și DPPH pentru determinarea activității antioxidante, determinarea parametrilor CIELab pentru cercetarea culorii, metode spectrofotometrice ce utilizează determinarea absorbantei la

diferite lungimi de undă pentru determinarea conținutului total de antocieni, acizi cinamici, flavonoli, carotenoide.

În **Capitolul 3** sunt incluse rezultatele și discuțiile cercetărilor privind conținutul diferitor clase de antioxidanți, caracteristicile cromatice (CIELab) și activitatea antioxidantă totală în extractele materiilor prime selectate. Sunt prezentate și analizate, de asemenea, rezultatele privind stabilitatea activității antioxidante și culorii extractelor după aplicarea unor regimuri termice operaționale, diferitor medii - valori ale pH-ului și forței ionice, păstrarea la diferite temperaturi. **Așadar, au fost identificate condițiile tehnologice optime pentru asigurarea stabilității proprietăților antioxidante și colorante ale extractelor vegetale de origine horticola în vederea utilizării lor în industria alimentară.**

Tabelele 1 și 2 includ unele exemple ale indicilor privind compoziția extractelor materiilor prime, iar figurile 1-3 reprezintă totalizarea unor rezultate privind aplicarea unor regimuri termice operaționale, descrise în capitolul 3.

Cele mai mari concentrații de polifenoli totali au fost determinate în extractele de tescovină, aronie și măceș, valorile găsite în aceste extracte fiind cuprinse între 4814 mg GAE/L extract și 5484 mg GAE/L extract. Aceste valori de 2-3 ori mai mari decât cantitățile identificate în extractele de scoruș, cătină și păducel. [6-9].

Concentrațiile totale de polifenoli identificate prin două metode au valori comparabile, deși cifrele obținute prin metoda Folin-Ciocalteu sunt mai mari. Astfel, cea mai mare diferență a fost obținută în cazul extractului de măceș: 5484 mg GAE/L prin metoda Folin-Ciocalteu și 3166 mg GAE/L prin măsurarea absorbantei la 280 nm. Este documentat faptul că există multe substanțe ce prezintă interferențe în cazul conținutului de polifenoli totali prin metoda Folin-Ciocalteu [6-9]. Orice substanță cu proprietăți reducătoare cum ar fi glucidele reducătoare, acidul ascorbic, unele proteine interacționează cu reactivul Folin-Ciocalteu [10, 11].

În ceea ce privește conținutul de flavonoide, cele mai mari concentrații au fost determinate în extractele de tescovină și aronie. În aceleași extracte au fost identificați și antocieni, pe când concentrațiile de acizi hidroxicinamici au avut valori similare cuprinse între 383 mg CAE/L (scoruș) și 580 mg CAE/L

(măceș). Flavonolii au fost, de asemenea, identificați în toate extractele, conținutul acestora variind între 194 mg QE/L (măceș) și 668 mg QE/L (cătină albă).

Tabelul 1. Concentrația principalelor grupe de polifenoli în extractele de aronie și păducel (rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard) [6-9]

<i>Extract</i>	Aronie	Păducel
<i>Polifenoli totali (Folin-Ciocalteu), mgGAE/L extract</i>	5553±201 (04.2015)* 4441±243 (06.2015)* 4997±786 (media)	1308±55 (04.2015)* 983±63 (06.2015)* 1146±230 (media)
<i>Polifenoli totali (Abs280),mgGAE/L extract</i>	3912±104 (04.2015)* 3470±21 (06.2015)*	1007±5 (04.2015)* 907±5 (06.2015)*
<i>Conținut total de flavonoide, mgGAE/L</i>	4293±209	625±40
<i>Conținut total de antocieni, mg ME/L extract</i>	102±2	-
<i>Antocieni monomerici, mg/L extract</i>	61±2	-
<i>Conținut total de acizi hidroxicinamici, mg CAE/L extract</i>	580±21	388±24
<i>Conținut total de flavonoli, mg QE/L extract</i>	501±15	488±23

*Parametrii conținutul de polifenoli totali și activitatea antioxidantă (ABTS) au fost determinați atât în cadrul stagiului efectuat la Universitatea din Reading, cât și în cadrul stagiului efectuat la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară din Iași.

În ceea ce privește compușii fenolici specifici, în extractul de tescovină au fost identificate cantități semnificative de acid galic, protocatehic, procianidine B1 și B2, catehină, epicatehină, polidatină, ester metilic al acidului ferulic, hiperozidă, acid ferulic, acid clorogenic și acid salicilic. Tournmour și colab. (2015) au analizat tescovina de soiuri portugheze de struguri, iar rezultatele analizei HPLC a relevat prezența acidului galic, acidului cafeic, (+)catehinei, acidului siringic și (-)catehinei, ultimii doi fiind compușii majoritari [12]. Aceiași autori au obținut rezultate diferite în cazul activității antioxidante și conținutului total de polifenoli totali,

care pot fi explicate prin faptul că tescovina a fost obținută din soiuri diferite sau a rezultat din tehnici de vinificație diferite [13]. Ramirez-Lopez și DeWitt (2014) au analizat tescovina uscată din soiuri comerciale de struguri, utilizând HPLC-MS și au determinat un număr total de 16 de compuși fenolici, printre care galatul de epicatehină, hidratul de catehină, quercetina, acidul cafeic, acidul ferulic, acidul galic și acidul protocatehic [14].

Acidul galic, acidul protocatehic, acidul p-hidroxibenzoic, procianidina B1, catehina, epicatehina, polidatina, acizii ferulic, clorogenic și salicilic sunt principalii compuși fenolici identificați în extractul de măceș, în cadrul acestui studiu. Demir și colab. (2014) au găsit cantități comparabile de acid galic, acid ferulic, clorogenic și catehine, dar și cantități mai mari de procianidină B2, în măceșul originar din Turcia [15]. 45 de compuși fenolici diferiți au fost identificați de Cunja și colab. (2015) în măceșul (*Rosa canina*) originar din Slovenia. [16]. Catehina a fost, de asemenea, principalul polifenol identificat de Türkben și colab. (2010), în timp ce Demir și colab. (2014), au identificat, de asemenea, acidul sinapic în studiul lor privind evoluția compușilor fenolici și a activității antioxidante în fructele de măceș [17, 18].

În extractul de scoruș au fost identificați acizii galic, protocatehic, para-hidroxibenzoic, siringic, cafeic, ferulic și clorogenic, precum și procianidina B1, catehina, epicatehina, polidatina și esterul metilic al acidului ferulic. Trementzi și colab. (2008) au analizat compoziția de polifenoli în 24 extracte și fracțiuni diferite obținute din fructele de scoruș aflate la cinci etape de maturitate diferite. Autorii au identificat 62 de polifenoli diferiți folosind metoda LC-DAD-MS (ESI+) și au determinat că toate categoriile de maturitate au fost bogate în acizi benzoic, fenilpropanoic și acizi cinnamoylquinic, precum și derivații acestora [19].

În cazul păducelului a fost documentat că aceste pomușoare conțin epicatehină, procianidină B2, procianidină B5, procianidină C1, hiperoxidă, izoquercetină și acid clorogenic [20]. În cadrul experimentelor au mai fost identificate catehina, acidul galic, procianidina B1, acidul ferulic și esterul său metilic.

Rezultatele parametrilor CIELab arată că cele mai mici valori ale luminozității au fost determinate în extractele de aronie și tescovină, pe când cele mai mari, în cele de scoruș și cătină albă. Conținutul ridicat de polifenoli, în special de antocieni, contribuie la culoarea și activitatea antioxidantă a

extractului de aronie. Rezultate similare pentru parametrii de culoare au fost raportate de Tolic și colab. (2015) [21].

Efectuând calculul coeficientului de corelație Pearson, au fost stabilite o corelație pozitivă puternică ($R=0,9931$) și una pozitivă moderată ($R=0,6142$) pentru perechile activitate antioxidantă-conținut total de polifenoli și, respectiv, activitate antioxidantă – cromaticitate.

Tabelul 2. Activitatea antioxidantă determinată în extractele de aronie și păducel prin două metode (rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard a 3 determinări) [6-9]

<i>Extract</i>	<i>Activitate antioxidantă determinată cu radicalul-cation ABTS^{•+}, mmol TE/L</i>	<i>Activitate antioxidantă determinată cu radicalul DPPH[•], μmol TE/L</i>
Aronie	31,61±1,02 (06.2015)* 29,00±0,25 (04.2015)* 30,31±1,85 (media)	-
Păducel	7,54±1,45 (06.2015)* 6,00±0,03 (04.2015)* 6,77±1,09 (media)	2025±1

*Parametrii conținutul de polifenoli totali și activitatea antioxidantă (ABTS) au fost determinați atât în cadrul stagiului efectuat la Universitatea din Reading, cât și în cadrul stagiului efectuat la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară din Iași.

Influența pH-ului asupra activității antioxidante și culorii

Rezultatele privind influența pH-ului asupra activității antioxidante a diferitelor extracte denotă anumite tendințe similare (figura 1). Astfel, cele mai mici valori ale potențialului antioxidant au fost determinate în cazul celor mai acide valori testate. Atât valorile similare ale pH-ului extractului original, cât și cele determinate în cazul pH-ului neutru fie că nu au provocat modificări ale activității antioxidante, fie că au mărit-o. Cele mai alcaline valori testate au scăzut potențialul doar în cazul extractului de măceș, pe când în cazul extractului de cătină albă acest parametru nu s-a diminuat [6].

Activitatea antioxidantă a fost corelată cu numărul de grupări hidroxil și abilitatea de donare de hidrogen [22-24]. Grupele –OH suplimentare în

poziția *ortho* cresc activitatea antiradicalică a polifenolilor în special la valori ale pH-ului mai mari decât 4 [25].

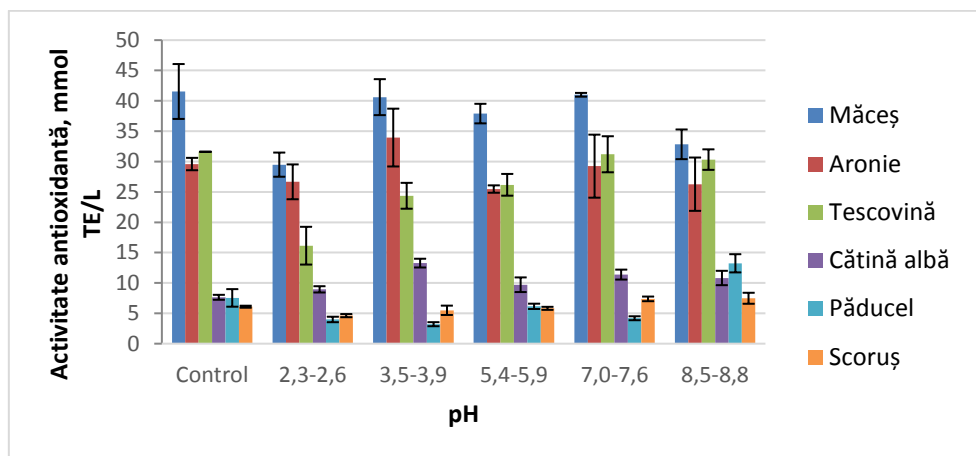


Fig. 1. Influența pH-ului asupra activității antioxidante a extractelor vegetale [6-9]

Influența diferitor regimuri termice asupra activității antioxidante și parametrilor de culoare

Analiza rezultatelor reprezentate în figura 2 relevă tendințe de creștere a activității antioxidante odată cu creșterea temperaturii. Rezultatele obținute au arătat că nici unul dintre tratamentele termice testate nu a afectat semnificativ activitatea antioxidantă totală a extractului de măceș. Cu toate acestea, există o diferență semnificativă între valoarea determinată în extractului expus la $t=-2^{\circ}\text{C}$ timp de 12 ore și cea determinată în extractul expus la $t=100^{\circ}\text{C}$ timp de 2 minute. Ar fi totuși interesant a cerceta dacă activitatea antioxidantă din extractul de măceș se datorează polifenolilor sau dacă aceasta este conferită de vitamina C, găsită în mod normal în măceșe. Rezultate similare au fost găsite în timpul cercetării influenței diferitor regimuri termice asupra extractului de tescovină de struguri și extractului de aronie. O serie de alte studii au demonstrat că polifenolii sunt stabili la acțiunea temperaturii [26, 27]. Cu toate acestea, a fost raportat că pasteurizarea și depozitarea, în special atunci când oxigenul este disponibil, pot influența negativ activitatea antioxidantă [28]. Și alți autori au sugerat că

în timpul tratamentelor termice pot fi generați noi compuși antioxidanți [27]. Puterea anumitor antioxidanți este asociată cu puterea lor de reducere și, astfel, cu prezența reductonelor [28]. Aceste schimbări pot fi atribuite modificării structurii moleculare a polifenolilor și astfel modificării capacității lor antioxidante [29].

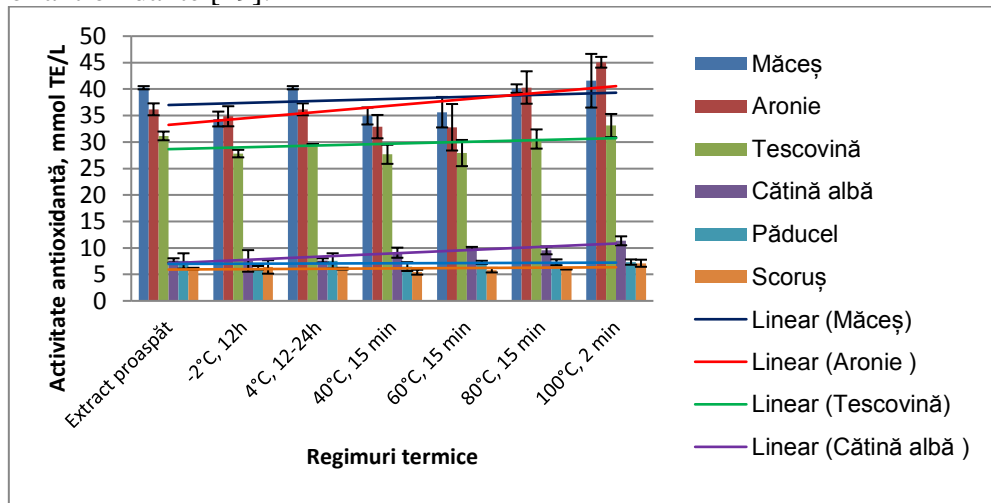


Fig. 2. Influența diferitor regimuri termice asupra activității antioxidante a extractelor vegetale [6-9]

În ceea ce privește calitatea culorii: rezultatele studiului au arătat că tratamentul de 2 minute la 100°C a afectat cel mai mult extractele de aronie, scoruș și tescovină, pe când extractele de cătină albă, scoruș și păducel au fost afectate de stocarea timp de două săptămâni, indiferent de temperatură.

În cazul extractului de aronie, temperaturile ridicate au demonstrat un efect semnificativ asupra tuturor parametrilor de culoare prin scăderea valorii luminozității. Pe de altă parte, nuanțele roșii și galbene ale extractului au crescut. Cromaticitatea a crescut, de asemenea, odată cu temperatura. Cea mai mare valoare de 55,66 a fost găsit după ce extractul ce a fost supus tratamentului la 100°C timp de 2 minute [8].

Rezultatele CIELab pentru extractul de tescovină relevă că valorile luminozității determinate în extractul expus diferitor regimuri termice au fost cuprinse între 62 și 68, cea mai ridicată valoare fiind observată în extractele

expuse la $t=60^{\circ}\text{C}$ timp de 15 minute. Unii autori sugerează o corelație liniară între conținutul de antocieni și toți parametrii CIELab [9, 31]. Laurrari și colab. (1997) a constatat o pierdere de culoare roșie în pielețele de struguri expuse la $t=140^{\circ}\text{C}$ [32]. Parametrii a^* și b^* sunt relativ stabili și doar trecerea componentei albastru/galben spre valori pozitive în extractele supuse la $t=100^{\circ}\text{C}$ timp de două minute sugerează degradarea pigmentilor albaștri și evoluția spre tonuri mai galbene. Acest lucru ar putea fi un semn al contribuției altor pigmenți care implică de regulă formarea de piranoantocieni ceea ce rezultă în nuanțe roșu-portocalii [33]. Patras și colab. (2009) au studiat efectul tratamentului cu presiune înaltă și procesării termice convenționale asupra activității antioxidante, concentrațiilor diferitor clase de antioxidanți și culorii piureurilor de căpșuni și de mure și au constatat că tratamentul termic convențional reduce nivelurile de acid ascorbic, antocieni, activitatea antioxidantă și calitatea culorii, având un efect negativ asupra nuanței roșii în special [34].

Influența condițiilor de păstrare asupra activității antioxidante și parametrilor de culoare

Rezultatele reprezentate în figura 3 relevă tendințe comune de creștere a activității antioxidante în cazul măceșului, tescovinei, aroniei și păducelului și de descreștere în cazul cătinii albe și scorușului.

Conform rezultatelor obținute pentru extractul de tescovină, una dintre temperaturile cercetate a avut un efect semnificativ asupra potențialului antioxidant, determinând creșterea acestuia de la 31,16 mmol TE/L la 33,46 mmol TE/L. Astfel, depozitarea prelungită la temperatura camerei a crescut valorile activității antioxidante. Păstrarea la -2°C și 4°C nu a avut vreo influență asupra activității antioxidante [9]. În cazul extractului de scoruș, rezultatele arată o scădere a activității antioxidante în cazul păstrării la $t=-2^{\circ}\text{C}$ și $t=25-30^{\circ}\text{C}$. Prin urmare, valorile acestui parametru au fost micșorate de la 6,09 mmol TE/L până la 4,19 mmol TE/L și 5,14 mmol TE/L, respectiv. Temperatura de 4°C s-a dovedit optimă pentru păstrarea activității antioxidante. În cazul păducelului, valorile obținute arată că activitatea antioxidantă a scăzut în cazul tuturor temperaturilor cercetate, însă doar valoarea determinată în extractul stocat la $t=25-30^{\circ}\text{C}$ pe parcursul a două săptămâni s-a dovedit a fi diferită din punct de vedere statistic de proba de

referință. În cazul extractelor de aronie și cătină albă, valorile activității antioxidante demonstrează că acest parametru a fost stabil în timp.

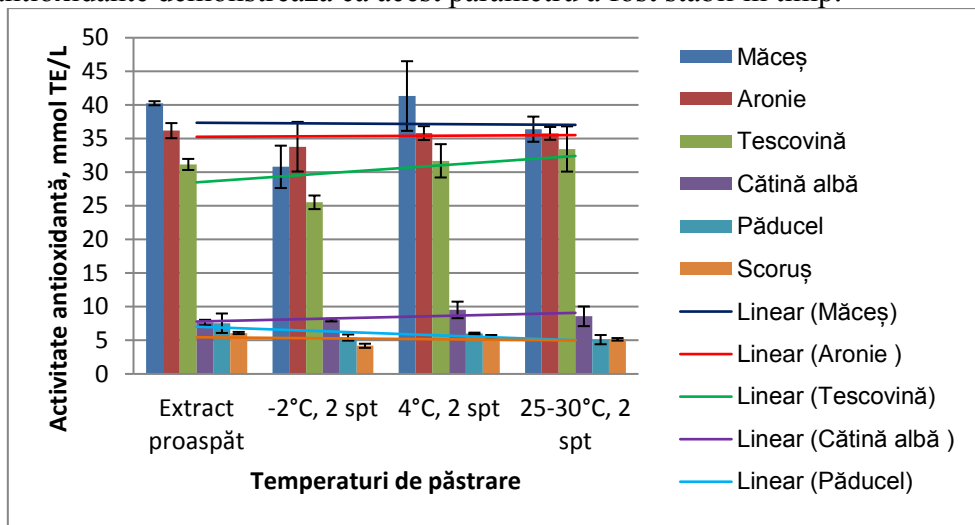


Fig. 3. Influența temperaturii asupra activității antioxidante după 2 săptămâni de păstrare [6-9]

Rezultatele obținute pentru extractul de măceș relevă o diferență statistică doar între valorile determinate pentru extractul menținut la -2°C și cel păstrat la temperatura de 4°C . Cu toate acestea, ambele valori nu sunt semnificativ diferite de proba-martor în ceea ce privește activitatea antioxidantă. Mai mult ca atât, temperatura camerei, la fel ca și temperatura sub 0°C , nu a afectat acest parametru. Această stabilitate ar putea fi explicată prin stabilitatea diferitor polifenoli la acțiunea temperaturii. Casati și colab. (2012) au cercetat influența păstrării asupra conținutului de polifenoli și a parametrilor de culoare ai sucurilor de afine, soc și coacăze și au constatat că atât conținuturile de polifenoli, cât și calitatea culorii au scăzut odată cu trecerea timpului, în cazul stocării îndelungate [35].

Efectul adaosului sărurilor NaCl , KNO_3 și CaCl_2 asupra activității antioxidante și culorii

Figura 4 reprezintă exemplul extractului de tescovină privind cercetarea influenței diferitor săruri asupra activității antioxidante.

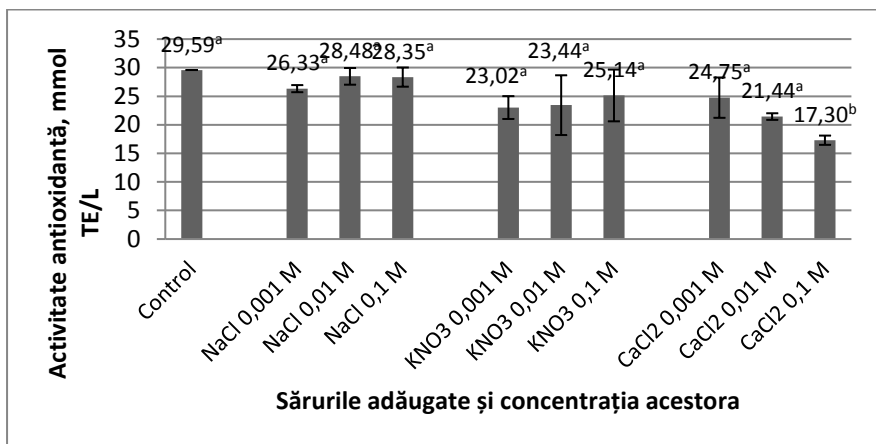


Fig. 4. Influența sărurilor studiate asupra activității antioxidante a extractului de tescovină (barele de eroare reprezintă abaterea standard)

Rezultatele au arătat că acest parametru nu a fost afectată semnificativ de prezența altor ioni. Numai concentrația ridicată de CaCl_2 a scăzut valoarea sa de la 29,59 mmol TE/L până la 17,30 mmol TE/L, modificare care s-a dovedit a fi semnificativă statistic.

Mai multe studii au arătat că flavonoidele acționează și ca chelatori de metale, astfel interacțiunea dintre ionii metalici și flavonoide poate modifica activitatea antioxidantă. S-a stabilit că interacțiunea dintre ionii de ceriu (IV) și flavonoide intensifică activitatea antiradicalică a acestora [22]. Aceste rezultate nu au fost confirmate pentru ionii cercetați în prezentul studiu. Interesant dar, scăderea activității antioxidante este însoțită de intensificarea culorii, confirmată și de rezultatele parametrilor CIELab.

Capitolul 4 include rezultatele cercetării copigmentării ca metodă de stabilizare a culorii și rezultatele cercetărilor ce vizează stabilizarea activității antioxidante a extractelor în scopul utilizării industriale prin procedeul de încapsulare în β -lactoglobulină și fracționării extractelor cu ajutorul microspumei coloidale. În plus, a fost testat extractul de aronie la fabricarea unui produs de tip jeleu.

Influența copigmenților acid galic și acid tanic asupra activității antioxidante și culorii

În tabelul 3 sunt date unele rezultate privind cercetarea cu acizii galic și tanic. Tabelul 4 include totalizarea rezultatelor privind procesul de încapsulare și evoluția activității antioxidante în extractele încapsulate. În tabelul 5 sunt date unele rezultate obținute în urma cercetării procesului de separare a extractului de aronie, utilizând microspuma coloidală.

Tabelul 3. Evoluția activității antioxidante pe parcursul a 7 săptămâni în extractele de măceș cu acizii tanic și galic (rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard)

Proba	24 ore	1 săptămână	2 săptămâni	4 săptămâni	7 săptămâni
Control	40,26±0,33	41,54±4,52	41,33±5,18	43,27±4,27	40,16±3,94
GA 100	41,10±0,80	41,92±1,59	38,37±0,99	36,69±2,32	43,87±1,35
GA 200	40,45±1,20	47,06±0,94	40,89±3,54	41,47±3,43	45,41±2,61
GA 400	45,79±4,03	45,98±2,99	42,87±1,67	48,00±1,90	47,32±3,05
TA 100	39,13±2,56	41,01±6,64	33,80±1,99	40,69±3,61	41,10±0,25
TA 200	41,84±1,89	41,93±1,31	38,38±3,67	44,77±6,92	42,45±0,53
TA 400	42,00±0,56	45,14±1,81	39,83±1,93	42,35±0,82	46,48±1,12

Tendința de evoluție a activității antioxidante a fost similară în toate extractele. Adăugarea acizilor galic și tanic au produs o ușoară creștere și o stabilizare suplimentară a valorii acestui parametru, în comparație cu proba-martor. Cea mai evidentă influență pozitivă a fost înregistrată în cazul acidului galic la concentrația de 400 mg/L.

Efectul încapsulării asupra activității antioxidante a extractului de tescovină

Rezultatele arată că activitatea antioxidantă a extractului încapsulat a fost stabilă, acest parametru scăzând ușor până în ziua a 5-a după care a rămas stabil. În comparație, activitatea antioxidantă în extractul original a crescut până în ziua a 5-a, după care a scăzut drastic. O posibilă explicație pentru evoluțiile diferite ar consta în faptul că β -lactoglobulina protejează polifenolii de acțiunea factorilor externi cum ar fi oxigenul și lumina.

Tabelul 4. Modificarea activității antioxidante în probele obținute din extractul diluat [36]

<i>Proba</i>		Retentat	Permeat	Extract original
<i>Activitatea antioxidantă, μM TE/L</i>	<i>Ziua 0</i>	17769±517	1206±31	16768±1505
	<i>Ziua 3</i>	15149±3748	1271±115	25453±1312
	<i>Ziua 5</i>	12643±356	1226±85	32240±3029
	<i>Ziua 7</i>	13729±289	1064±107	18566±2100
	<i>Ziua 9</i>	13715±2096	1124±188	18258±1238

Separarea polifenolilor din extractul de aronie cu utilizarea microspumei coloidale

Rezultatele pentru factorul de separare (tabelul 5) obținut pentru diferiți compuși indică valori similare, însă antocienii prezintă un maxim în acest caz, demonstrând cea mai înaltă afinitate pentru faza spumă (SF=1,97). Tween 20 este un surfactant non ionic, deci, interacțiunile de natură ionică între surfactant și antocieni ar putea fi excluse, explicând această afinitate înaltă prin acțiunea forțelor electrostatice și hidrofobe [37].

Analiza activității antioxidante a demonstrat că activitatea antiradicalică a polifenolilor nu este influențată de surfactantul Tween 20. Deci, sunt necesare mai multe cercetări pentru optimizarea separării compușilor antioxidanți.

Tabelul 5. Factorul de separare și recuperarea pentru diferite grupe de compuși după separare

Parametru	Factor de separare, SF= CAPy/CLPy	Recuperare, %
<i>Activitate antioxidantă, μM TE/L</i>	1,51±0,07	70,3±4,7
<i>Polifenoli totali (Abs280), mgGAE/L</i>	1,59±0,11	60,9±6,3
<i>Polifenoli totali (Folin-Ciocalteu), mgGAE/L</i>	1,35±0,07	71,8±5,0
<i>Acizi cinamici, mg CAE/L</i>	1,62±0,18	46,0±3,4
<i>Flavonoli, mg QAE/L</i>	1,69±0,12	45,1±3,7
<i>Antocieni totali, mgME/100g</i>	1,97±0,05	46,4±6,4

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În baza cercetărilor teoretice și experimentale, a fost abordată complex problema privind regimurile tehnologice operaționale (tratamente termice, temperaturi de păstrare, factori de compoziție a sistemelor alimentare) pentru menținerea potențialului antioxidant și culorii extractelor hidroalcoolice de compuși biologic activi din tescovina de struguri și fructele de pădure. Cercetările întreprinse în cadrul tezei au condus la formularea următoarelor concluzii:

1. Prin metode fizico-chimice (HPLC, spectroscopie UV-VIS) au fost determinate concentrațiile diferitor clase de compuși biologic activi în extractele hidroalcoolice de tescovină, aronie, păducel, scoruș, catină albă și măceș, fiind identificate cantități semnificative de polifenoli în toate cele șase extracte cercetate [6-9]. Dintre polifenolii individuali, compușii majoritari determinați în toate extractele au fost acizii galic, protocatehic, ferulic, para-hidroxibenzoic, catehina, epicatehina și procianidina B1 [6]. Toate extractele conțin cantități importante de acizi hidroxicinamici, cu valori cuprinse între 224 mg CAE/L (măceș) și 580 mg CAE/L (aronie) și flavonoli, cu valori cuprinse între 194 mg QE/L (măceș) și 668 mg QE/L (cătină albă), iar în cazul tescovinei și aroniei - cantități importante de antocieni, respectiv 138 mg ME/L și 102 mg ME/L [6-9]. Extractele de măceș, cătină albă, scoruș și păducel au un conținut important de carotenoide (308-42 mg/g).

2. Cercetarea comparativă a activității antioxidante și a parametrilor instrumentali de culoare ai extractelor (CIELab) a demonstrat că există o corelație pozitivă puternică între conținutul total de polifenoli și activitatea antioxidantă ($R=0,9931$), precum și o relație pozitivă moderată ($R=0,6142$) între cromaticitate și activitatea antioxidantă. Aceste rezultate demonstrează că extractele vegetale din tescovină de struguri și fructe de pădure sunt o sursă importantă de antioxidanți naturali care pot îndeplini simultan funcții tehnologice și funcționale în produsele alimentare.

3. A fost cercetat efectul tratamentelor termice asupra activității antioxidante și a parametrilor de culoare a extractelor. În cazul extractelor de catină albă, tratamentul de 100°C timp de 2 minute a mărit semnificativ activitatea antioxidantă - de la 7,64 mmol TE/L la 11,35 mmol TE/L, schimbări atribuite modificării structurii moleculare a polifenolilor sau formării compușilor Maillard cu potențial antioxidant în timpul tratamentelor

termice. Păstrarea extractelor timp de două săptămâni la diferite temperaturi nu atestă diferențe majore între activitatea lor antioxidantă, însă tratamentul de 2 minute la 100°C și păstrarea la 25-30°C a afectat culoarea extractelor de aronie și tescovină, rezultând valori ale diferenței globale a culorii între 5,56 și 15,12. Astfel, intervalul termic este mai redus în cazul extractelor bogate în antocieni [7].

4. În scopul stabilizării extractelor bogate în antocieni a fost cercetat procesul de copigmentare cu acizi galic și tanic. Adaosul de acizi galic și tanic a avut influențe minore atât asupra evoluției activității antioxidante, cât și a parametrilor de culoare. S-a demonstrat că acidul tanic ar putea juca rolul de copigment pentru extractul de tescovină, fără a afecta activitatea antioxidantă a acestui extract [6].

5. A fost investigat efectul pH și al unor săruri prezente în mediile alimentare asupra activității antioxidante și a parametrilor de culoare a extractelor. Valorile optime ale activității antioxidante se atestă pentru pH slab acid și neutru (între 3,5 și 7,8). Adaosul de clorură de sodiu, nitrat de potasiu și clorură de calciu nu influențează semnificativ activitatea antioxidantă a extractelor. Clorura de calciu (0,1 M) a îmbunătățit vizibil culoarea extractului de tescovină, intensificând nuanța roșie de la 30,00 la 69,00. Acest efect ar putea fi exploatat pentru crearea unui nou colorant de origine naturală care ar prezenta și potențial antioxidant. Influența sărurilor asupra culorii celorlalte extracte a fost minoră [6].

6. Pentru protejarea compușilor biologic activi a fost investigat procesul de încapsulare a extractelor în β -lactoglobulină. A fost stabilită corelația dintre concentrația inițială a polifenolilor în soluție, care nu trebuie să depășească 1250 mg GAE/L pentru a obține particule cu diametrul de cca 200 nm. S-a constatat că β -lactoglobulina protejează polifenolii de acțiunea factorilor externi cum ar fi oxigenul și lumina și poate fi folosită cu succes la încapsularea polifenolilor din tescovină fără a afecta activitatea antioxidantă a acestora. Așadar, acest procedeu poate fi utilizat de către procesatorii de alimente la crearea noilor produse [36].

7. A fost investigată tehnologia de fabricare a jeleurilor cu extract de aronie în raport cu aplicarea colorantului sintetic (azorubina, E 122). Variația indicilor organoleptici, fizico-chimici, microbiologici și organoleptici ai produselor obținute, inclusiv în timpul păstrării produsului (60 zile) a

demonstrat, că extractele naturale nu cedează aditivilor sintetici și pot fi aplicate cu succes la fabricarea produselor de cofetărie.

Recomandări pentru cercetările de perspectivă

Pentru a completa și a înțelege mai bine rezultatele experiențelor descrise în această teză, în viitor este necesar:

1. A studia detaliat interacțiunile dintre antocieni și ionii metalelor în sisteme-model și sisteme alimentare.
2. A efectua analiza HPLC a carotenoidelor din extractele de scoruș, măceș, cătină albă și păducel și a cerceta corelațiile activitate antioxidantă-polifenoli și activitate antioxidantă-carotenoide
3. A continua analiza activității antioxidante în cazul extractelor de cătină albă, păducel și scoruș, modificând metoda (cantitățile și concentrația DPPH).
4. A urmări evoluția activității antioxidante a compușilor fenolici majoritari identificați în extracte în soluții-model și sisteme alimentare.
5. A cerceta conținutul enzimelor antioxidante și al metalelor de tranziție în extractele vegetale horticole și a analiza influența acestora asupra activității antioxidante globale.

BIBLIOGRAFIE

1. Scott-Thomas C. 2014, 10 08. <http://www.foodnavigator.com/Market-Trends/Natural-and-organic-trends-drive-European-food-colourings-growth> (vizitat 02.06.2016).
2. Watson, E. (2013). Kalsec: In Europe, natural food colors are now 'standard operating procedure', in the US companies are just starting to look at them. <http://www.foodnavigator-usa.com/Suppliers2/Kalsec-In-Europe-natural-food-colors-are-now-standard-operating-procedure-in-the-US-some-companies-are-still-just-starting-to-look-at-them> (vizitat 05.06.2016)
3. Lee S., Jeong S., Kim S., Park H., Nam K., Ahn, D. Effect of far-infrared radiation and heat treatment on the antioxidant activity of water extracts from peanut hulls. In: Food Chemistry, 2006, nr. 94 , p. 489-493.
4. Astley S. B. Dietary antioxidants - past, present and future? In: Trends in Food Science & Technology, 2003, nr. 14 , p. 93-98.
5. Oliveira D. A., Salvador A. A., Smania Jr A., Smania E. F., Maraschin M., Ferreira S. R. Antimicrobial activity and composition profile of grape (*Vitis Vinifera*) pomace extracts obtained by supercritical fluids. In: Journal of Biotechnology, 2013, nr. 164, p. 423-432.
6. Cristea E., Sturza R., Niculaua M., Ghendov-Moșanu A., Patraș A. The influence of copigmentation, pH and ionic force on the antioxidant activity and colour parameters of chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extract. În: Pigments in Foods. Cluj-Napoca: Colorama 2016, p.87.
7. Cristea E., Sturza R., Patraș, A. The influence of temperature and time on the stability of the antioxidant activity and colour parameters of grape marc ethanolic extract. În: The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle VI – Food Technology, 2015, nr. 39 (2), p. 96-104.

8. Cristea E. The influence of thermal treatments on the antioxidant activity and colour of the chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extract. În: *International Journal of Food Studies*, 2016, nr. 5, p. 224-231.
9. Cristea E. The influence of temperature and time on the antioxidant activity and colour parameters of dog-rose (*Rosa Canina*) ethanolic extract. În: *Studii și Cercetări Științifice. Chimie și Inginerie Chimică, Biotehnologii, Industrie Alimentară*, 2016, nr. 17 (2), p. 189-197.
10. Box J. D. Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. În: *Water Research*, 1983, nr. 17 (5), p. 511-525.
11. Singleton V. L., Rossi, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1965, nr. 16, p. 144-158.
12. Tournmour H. H., Segundo M. A., Magalhaes L. M., Barreiros L., Queiroz J., Cunha L. M. Valorization of grape pomace: Extraction of bioactive phenolics with antioxidant properties. *Industrial Crops and Products*, 2015, nr. 74, p. 397-406.
13. Apolinar-Valiente R., Romero-Cascales I., Gomez-Plaza E., Lopez-Roca J. M., Ros-Garcia J. M. Cell wall compounds of red grapes skins and their grape marcs from three different winemaking techniques. În: *Food Chemistry*, 2015, nr. 187, p. 89-97.
14. Ramirez-Lopez L. M., DeWitt, C. A. Analysis of phenolic compounds in commercial dried grape pomace by high-performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry. În: *Food Science and Nutrition*, 2014, nr. 2 (5), p. 470-477.
15. Demir N., Yioldiz O., Alpaslan M., Hayaloglu A. A. Evaluation of volatiles, phenolic compounds and antioxidant activities of rose hip (*Rosa L.*) fruits in Turkey. În: *LWT - Food Science and Technology*, 2014, nr. 57, p. 126-133.
16. Cunja V., Mikulic-Petkovsek M., Zupan A., Stampar F., Schmitzer V. Frost decreases content of sugars, ascorbic acid and some quercetin glycosides but stimulates selected carotenes in *Rosa canina* hips. În: *Journal of Plant Physiology*, 2015, nr. 178, p. 55-63.
17. Demir N., Yioldiz O., Alpaslan M., Hayaloglu A. A. Evaluation of volatiles, phenolic compounds and antioxidant activities of rose hip (*Rosa L.*) fruits in Turkey. În: *LWT - Food Science and Technology*, 2014, nr. 57, p. 126-133.
18. Türkben C., Uylaşer V., İncedayı B., Çelikkol I. Effects of different maturity periods and processes on nutritional components of rose hip (*Rosa canina L.*). În: *Food, Agriculture and Environment*, 2010, nr. 8 (1), p. 26-30.
19. Termentzi A., Kefalas P., Kokkalou E. LC-DAD-MS (ESI+) analysis of the phenolic content of *Sorbus domestica* fruits in relation to their maturity stage. În: *Food Chemistry*, 2008, nr. 106, p. 1234-1245.
20. Cui T., Zhong-Jian L., Kayahara H., Ma L., Wu L.-X., Nakamura K. Quantification of the Polyphenols and Triterpene Acids in Chinese Hawthorn Fruit by High-Performance Liquid Chromatography. În: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, nr. 54, p. 4574-4581.
21. Tolic M.-T., Jurcevic I.-L., Krbavcic I.-P., Markovic K., Vahcic N. Phenolic Content, Antioxidant Capacity and Quality of Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) Products. În: *Food Technology and Biotechnology*, 2015, nr. 53 (2), p. 171-179.
22. Jabbari M., Gharib F. Solvent dependence on antioxidant activity of some water-insoluble flavonoids and their cerium (IV) complexes. În: *Journal of Molecular Liquids*, 2012, nr. 168, p. 36-41.
23. Chen C., Xue H., Mu S. pH dependence of reactive sites of curcumin possessing antioxidant activity and free radical scavenging ability studied using the electrochemical and ESR techniques: Polyaniline used as a source of the free radical. În: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, nr. 713, p. 11-27.

24. Lemanska K., Szymusiak H., Tyrakowska B., Zielinski R., Soffers A. E., Rietjens I. M. The influence of pH on antioxidant properties and the mechanism of antioxidant action of hydroxyflavones. *În: Free Radical Biology & Medicine*, 2001, nr. 31, p. 869-881.
25. Altukaya A., Gokmen V., Skibsted L. H. pH dependent antioxidant activity of lettuce (*L. sativa*) and synergism with added phenolic antioxidants. *În: Food Chemistry*, 2016, nr. 190, p. 25-32.
26. Kurzeja E., Stec M., Ramos P., Pilawa B., Pawlowska-Goral K. The influence of sterilization on free-radical generation, discoloration and the antioxidant properties of certain spice herbs. *În: Ital. J. Food Sci.*, 2012, nr. 24, p. 254-262.
27. Jeong S. M., Kim S. Y., Kim D. H., Jo S. C., Nam K. C., Ahn D. U., și alții. Effect of heat treatment on the antioxidant activity of extracts from citrus peels. *În: Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2004, nr. 52, p. 3389-3393.
28. Walkowiak-Tomczak D. Changes in antioxidant activity of black chokeberry juice concentrate solutions during storage. *În: Acta Sci Pol Technol Aliment*, 2007, nr. 6 (2), p. 49-55.
29. Choi Y., Lee S., Chun J., Lee H., Lee J. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of Shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *În: Food Chemistry*, 2006, nr. 99 (2), p. 381-387.
30. Understanding Color. <https://www.rgbworld.com/color.html> (vizitat 04.06.2016).
31. Liang Z., Sang M., Fan P., Wu B., Wang L., Yang S. L. CIELAB Coordinates in Response to Berry Skin Anthocyanins and Their Composition in Vitis. *În: Journal of Food Science*, 2011, nr. 76, p. 490-497.
32. Laurrari J. A., Ruperez P., Saura-Calixto F. Effect of Drying Temperature on the Stability of Polyphenols and Antioxidant Activity of Red Grape Pomace Peels. *În: Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, nr. 45 (4), p. 1390-1393.
33. Torchio F., Rio Segade S., Gerbi V., Cagnasso E., Rolle L. Changes in chromatic characteristics and phenolic composition during winemaking and shelf-life of two types of red sweet sparkling wines. *În: Food Research International*, 2011, nr. 44, p. 729-738.
34. Patras A., Brunton N. P., Da Pieve S., Butler F. Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées. *În: Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2009, nr. 10, p. 308-313.
36. Casati C. B., Sanchez V., Baeza R., Magnani N., Evelson P., Zamora M. C. Relationships between colour parameters, phenolic content and sensory changes of processed blueberry, elderberry and blackcurrant commercial juices. *În: International Journal of Food Science & Technology*, 2012, nr. 47 (8), p. 1728-1736.
37. Cristea E., Sturza R., Jauregi P., Guo, Y. The influence of encapsulation on the antioxidant activity of grape marc extract. *În: Modern Technologies in the Food Industry-2016*. Chişinău: Tehnica-Info, 2016, p. 18.
38. Spigno G., Amendola D., Dahmoune F., Jauregi, P. Colloidal gas aphanes based separation process for the purification and fractionation of natural phenolic extracts. *În: Food and Bioproducts Processing*, 2014, nr. 94, p. 434-442.

ADNOTARE

Cristea Elena: „Regimuri tehnologice pentru asigurarea potențialului antioxidant al unor produse horticoale la păstrare și prelucrare”, teză de doctor în tehnică, Chișinău, 2018.

Structura tezei: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 184 titluri, 10 anexe, 151 pagini text de bază, 62 figuri, 66 tabele, rezultatele obținute sunt publicate în 8 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: potențial antioxidant, culoare, extracte vegetale, CIELab, polifenoli.

Domeniul de studiu: 253.01 – Tehnologia produselor alimentare de origine vegetală.

Scopul lucrării: identificarea regimurilor tehnologice operaționale pentru menținerea potențialului antioxidant și a culorii extractelor hidroalcoolice din tescovină de struguri și fructe de pădure.

Obiectivele lucrării prevăd determinarea concentrației diferitor clase de compuși biologic activi în extractele horticoale și caracterizarea instrumentală a culorii; cercetarea evoluției activității antioxidante și a parametrilor de culoare pe parcursul tratamentelor termice și păstrării extractelor la diferite temperaturi și în diferite medii (pH, forță ionică); cercetarea copigmentării cu acizii galic și tanic; cercetarea influenței nanoencapsulării în β -lactoglobulină asupra activității antioxidante a extractului de tescovină; cercetarea separării fracțiilor de compuși antioxidanți, utilizând microspuma coloidală.

Noutatea și originalitatea științifică constă în stabilirea relației activitatea antioxidantă-culoare și a relației activitatea antioxidantă-conținut de polifenoli în diferite extracte horticoale; identificarea tratamentelor termice optime și condițiilor optime de mediu (pH, forță ionică) pentru menținerea activității antioxidante și a culorii extractelor vegetale; testarea stabilității extractelor în prezența unor săruri minerale utilizate în sistemele alimentare: CaCl_2 , NaCl și KNO_3 , ce a rezultat în intensificarea culorii în extractul de tescovină; cercetarea copigmentării cu acizii galic și tanic a extractelor vegetale; încapsularea extractului de tescovină în β -lactoglobulină; pentru prima dată a fost testată separarea polifenolilor din extractele de aronie, folosind microspuma coloidală.

Problema științifică soluționată constă în identificarea condițiilor tehnologice optime pentru asigurarea stabilității proprietăților antioxidante și colorante ale extractelor vegetale de origine horticolă în vederea utilizării lor în industria alimentară.

Semnificația teoretică. Rezultatele cercetărilor efectuate prezintă date exacte despre conținutul unor compuși polifenolici cu proprietăți antioxidante în extractele vegetale horticoale originare din Republica Moldova; au fost cercetați parametrii instrumentali de culoare și activitatea antioxidantă a extractelor în funcție de mediu, regim termic, durată de păstrare. Au fost obținute cunoștințe noi privind relația activitate antioxidantă-culoare și activitate antioxidantă-conținut de polifenoli. Au fost lansate noi deducții ipotetice cu privire la interacțiunea dintre antocienii din tescovină și ionii Ca^{2+} .

Valoarea aplicativă. În baza rezultatelor experimentale obținute au fost identificate și argumentate științific condițiile optime de păstrare și regimurile termice de utilizare în sistemele alimentare a extractelor hidroalcoolice din tescovină de struguri și fructe de pădure cu menținerea proprietăților antioxidante și a culorii.

Implementarea rezultatelor științifice a fost efectuată prin aplicarea lor și continuarea cercetărilor în proiectul bilateral **Substituirea aditivilor alimentari sintetici cu componenți bioactivi extrași din resurse naturale regenerabile** și în cadrul proiectului AUF „L’*utilisation de techniques innovantes dans l’obtention des molecules biologiquement actives*”.

ANNOTATION

Cristea Elena: „Technological regimes to ensure the antioxidant potential of some horticultural products during storage and processing”, doctorate thesis in technical sciences, Chisinau, 2018.

Thesis structure: introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 184 references, 10 annexes, 151 pages of text, 62 figures, 66 tables, the results have been published in 8 scientific papers.

Keywords: antioxidant potential, colour, plant extracts, CIELab, polyphenols.

Research area: 253.01 – Plant Based Food Technology.

The aim of the study: identifying the technological operational regimes to maintain the antioxidant potential and the colour of hydroalcoholic extracts from grape marc and berries.

The study objectives include the determination of the concentration of various classes of biologically active compounds in horticultural extracts and the instrumental characterization of their colour; the research of the evolution of the antioxidant activity and colour parameters during heat treatments and storage at different temperatures and in different environments (pH, ionic strength); the research of the copigmentation with gallic and tannic acids; the research of the influence of the nanoencapsulation in β -lactoglobulin on the antioxidant activity of the grape marc extract; the research of the separation of different fractions of antioxidant compounds using colloidal microfoam.

The scientific novelty and originality include establishing the correlations antioxidant activity-colour and antioxidant activity-polyphenol content in various horticultural extracts; identifying optimal thermal treatments and optimal environmental conditions (pH, ionic strength) to maintain the antioxidant activity and colour of different plant extracts; testing the stability of the extracts in the presence of mineral salts used in food systems i.e. CaCl_2 ; NaCl and KNO_3 , which showed colour enhancement in the grape marc extract; researching the copigmentation with gallic and tannic acids in different plant extracts. New results on the encapsulation of grape marc extract in β -lactoglobulin were obtained and the separation of polyphenols from aronia extracts using colloidal microfoam was tested for the first time.

The main scientific problem solved in the study consists of the identification of the optimal technological conditions to ensure the stability of the antioxidant properties and colour of the horticultural plant extracts for their use in food industry.

Theoretical importance. The research results present data on the content of polyphenolic compounds with antioxidant properties in horticultural plant extracts from Moldova; the instrumental colour parameters and the antioxidant activity of the extracts were investigated depending on the environment, temperature, storage time. New data on correlations antioxidant activity-colour and antioxidant activity-polyphenol content was obtained. New hypothetical deductions on the interaction between grape marc anthocyanins and Ca^{2+} ions were formulated.

Practical importance. The optimal storage conditions and thermal regimes for the use of the grape marc and berry hydroalcoholic extracts in food systems maintaining their antioxidant properties and colour characteristics were identified and scientifically proven based on the experimental results.

The implementation of the scientific results was carried out by their application and further research within the bilateral project „The substitution of synthetic food additives with bioactive components extracted from natural renewable resources” and the AUF project „L’utilisation de techniques innovantes dans l’obtention des molecules biologiquement actives”.

АННОТАЦИЯ

Кристя Елена: "Технологические режимы для обеспечения антиоксидантного потенциала некоторых продуктов садоводства во время хранения и переработки", диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Кишинев, 2018.

Структура диссертации: введение, четыре главы, общие выводы и рекомендации, 184 библиографических ссылок, 10 приложений, 151 страниц текста, 62 фигур, 66 таблиц, результаты были опубликованы в 8 научных работах.

Ключевые слова: антиоксидантный потенциал, цвет, растительные экстракты, CIELAB, полифенолы.

Область исследования: 253.01 – Технология пищевых продуктов растительного происхождения

Цель исследования: определение технологических режимов для поддержания антиоксидантного потенциала и цвета спиртовых экстрактов из выжимок винограда и ягод.

Задачи работы включают: определение концентрации различных классов биологически активных соединений в растительных экстрактах и инструментальной характеристики их цвета; исследование эволюции антиоксидантной активности и цветовых параметров во время термической обработки и хранения при различных температурах и в различных средах (рН, ионной силы); исследование копигментации с галловой и таниновой кислотами; влияние нанокапсулирования в бета-лактоглобулине на антиоксидантную активность экстракта виноградных выжимок; разделение различных фракций антиоксидантных соединений с использованием коллоидной микропены.

Научная новизна и оригинальность. Были установлены корреляции между интенсивностью цвета и содержанием полифенолов в растительных экстрактах. Были определены оптимальные условия тепловых обработок, сред (рН, ионной силы) для поддержания антиоксидантной активности и цвета экстрактов. Была выявлена стабильность экстрактов из виноградных выжимок в присутствии минеральных солей, CaCl_2 ; NaCl и KNO_3 , которые способствовали усилению цвета. Были проведены исследования копигментации с галловой и таниновой кислотами в различных растительных экстрактах и нанокапсулирования экстракта выжимок винограда в бета-лактоглобулине. Впервые было проведено разделение полифенолов из экстракта из фруктов черноплодной рябины с применением коллоидной микропены.

Научная проблема, решенная в исследовании состоит в определении оптимальных технологических условий для обеспечения стабильности антиоксидантных свойств и цвета растительных экстрактов для их использования в пищевой промышленности.

Теоретическая значимость работы состоит в представлении данных о содержании полифенольных соединений с антиоксидантными свойствами в экстрактах из местного растительного сырья, выращенного в Республике Молдова. Инструментальные параметры цвета и антиоксидантная активность экстрактов были исследованы в зависимости от среды, температуры, времени хранения. Были получены новые данные о корреляции между цветом и содержанием полифенолов, а также были сформулированы новые гипотетические выводы о взаимодействии между антоцианами и ионами Ca^{2+} .

Практическая значимость: на основе экспериментальных результатов были определены и научно доказаны оптимальные условия хранения и тепловые режимы для использования спиртовых экстрактов из выжимок винограда и ягод в пищевых системах, поддерживающие их антиоксидантные свойства и цветовые характеристики.

Внедрение научных результатов. Результаты проведенных исследований были внедрены в исследования в рамках двустороннего проекта "Замещение синтетических пищевых добавок с биоактивными компонентами, выделенных из природных возобновляемых ресурсов» и проекта AUF „L'utilisation de techniques innovantes dans l'obtention des molecules biologiquement actives”.

CRISTEA ELENA

**REGIMURI TEHNOLOGICE PENTRU ASIGURAREA
POTENȚIALULUI ANTIOXIDANT AL UNOR PRODUSE
HORTICOLE LA PĂSTRARE ȘI PRELUCRARE**

**253.01. - TEHNOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE DE
ORIGINE VEGETALĂ**

Autoreferatul tezei de doctor în tehnică

Aprobat spre tipar: 29.05.2018

Formatul hârtiei 60×84 1/16

Hârtie ofset. Tipar RISO

Tiraj 50 exemplare

Coli de tipar: 2,0

Comanda nr.

U.T.M. 2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare, 168.

Editura „Tehnica-UTM”

2068, Chișinău, str. Studenților, 9/9.