



ETUDE DE LA STABILITE OXYDATIVE DE LA MARGARINE IODEE ♦

Rodica Sturza¹, Olga Deseatnicov², Jorj Ciumac²,
Svetlana Haritonov¹

¹*Université Technique de Moldova; Département de Chimie; 2004,168,
Bd. Stefan cel Mare, Chisinau, Moldova; sturzar@yahoo.com*

²*Université Technique de Moldova; Département de Nutrition; 2004,168,
Bd. Stefan cel Mare, Chisinau, Moldova; olga22@hotmail.ru*

Abstract: In the whole world iodine deficiency is the most frequent cause of alteration of the intellectual development of a person.

The objective of the present study consists in the analysis of oxidative stability and physic-chemical properties of iodinated margarine. Margarine that contains 1 µg of iodine per 1g of the product was produced according to proposed scheme, further there were studied physic-chemical properties and oxidative stability in initial product and in the product after three months storage. Considerable organoleptical difference in comparison with non-fortified product was not revealed.

Keywords: *Iodine, sunflower oil, margarine, oxidative stability*

INTRODUCTION

L'iode est un oligo-élément essentiel dont le contenu dans l'organisme humain varie de 15 à 23 mg. Même si on en trouve surtout dans la thyroïde et les hormones

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

thyroïdiennes, il est présent dans tous les liquides de l'organisme [1]. Il est indispensable au développement intellectuel, différenciation des tissus, croissance, fertilité, thermogenèse, rythme cardiaque, métabolisme des glucides et des lipides. L'Organisation Mondiale de la Santé estime qu'en 1990, 1,57 milliards de personnes, soit 30 % de population mondiale, étaient exposées au risque de troubles dus à la carence en iode (TCI) et, en 1995, elle estime à 750 millions le nombre de personnes souffrant de goitre [2,10]. TCI sont représentés d'une série d'affections manifestées par faible coordination yeux mains, paralysie partielle, sourd mutisme, déformations faciales et physiques, crétinisme endémique, affections neurologiques, goitre et apathie [9].

Conformément aux critères de l'Organisation Mondiale de la Santé, la République Moldova est un pays avec un niveau moyen des maladies causées par la déficience d'iode [3,4]. Ainsi, le milieu naturel de la République Moldova se caractérise par les valeurs réduites du contenu d'iode (4,5-5,3 mg/kg dans le sol, 40 mg/L dans l'eau et 0,03-0,22 mg/kg dans les produits végétaux, recalculé en substance sèche), déterminant ainsi l'accroissement des affections de la glande thyroïde [13,14]. En conformité avec les études sur la nutrition plus de 37 % d'enfants de 8 à 10 ans présentent des formes visibles ou palpables de goitre, le degré d'affectation étant au Sud de 26,9 %, au Nord de 39,1 %, au Centre de 41,6 % et à l'Est de 33,9 % [4]. Simultanément on a attesté la croissance du nombre des maladies liées aux insuffisances thyroïdiennes, qui en conditions actuelles (bas niveau de vie de la population, malnutrition, haut coût des méthodes des diagnostics et du traitement, bas degré d'information de la population) conduisent à la perte de la capacité de travail de la population adulte et aux rétentions en développement des enfants [5]. La situation existante en Moldova a imposé les structures d'état d'élaborer et d'approuver en 1998 un programme national d'éradication des maladies iodo-déficitaires [8]. La stratégie prévue dans ce programme consiste dans l'enrichissement et la commercialisation des aliments enrichis en iode.

Le sel alimentaire est considéré comme le produit le plus indiqué pour l'enrichissement grâce à l'accessibilité pour la population et les méthodes relativement simples d'iodation du sel [10,15]. Mais, toutefois, les objectifs établis par le Programme national d'éradication des maladies iodo-déficitaires jusqu'à l'année 2004, approuvé par le Gouvernement ne sont pas atteints. Conformément à l'étude [15], l'apport de l'iode du sel alimentaire est insuffisant. La consommation du sel iodé est encore très modéré, seulement 32% des familles en consommant le sel adéquat iodé [4]. Plusieurs catégories de la population en consomment de très faibles quantités (enfants, personnes âgées, malades). Un apport des produits enrichis en iode, autres que le sel iodé, pourrait améliorer considérablement cette situation.

L'objectif de la présente étude réside dans l'analyse de la stabilité oxydative et des propriétés physico-chimiques de la margarine iodée.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Pour la recherche on a utilisé l'huile de tournesol double raffinée déodorisée de production autochtone [16] et l'iode moléculaire sous forme des cristaux chimiquement purs. Au moment de l'incorporation de l'iode, l'huile a acquiert une teinte rougeâtre : c'est l'étape qui correspond à la dissolution de l'iode en matière grasse. On a laissé

l'échantillon d'huile ainsi obtenu pour 10 jours à l'abri de lumière en l'agitant périodiquement. Au fur et à mesure que l'iode s'additionnait aux doubles liaisons présentes dans l'huile, la teinte rougeâtre qui était caractéristique à l'iode dissout disparaissait. On a obtenu les échantillons aux taux d'iode plus faible par dilution avec de l'huile de tournesol naturelle.

Ensuite les échantillons obtenus furent analysés en utilisant les méthodes standard [17,18]. L'indice d'iode, l'indice acide, les savons, le taux d'humidité et des substances volatiles, aussi que l'indice de réfraction et l'indice de peroxyde ont été mesurés après l'iodation de l'huile et au cours d'entreposage de l'huile iodée par rapport au témoin. Les spectres IR et UV/visible de l'huile iodée et du témoin ont été examinés. Le taux des acides gras mono insaturés et poly insaturés a été mesuré par CG après la dérivation (méthanolyse).

La margarine iodée a été fabriquée d'après le schéma technologique proposé dans des conditions industrielles (SRL « DRANCOR »). Ensuite les indices de qualité du produit ont été analysés [19]. Comme marqueurs de l'oxydabilité de la margarine ont été choisis le taux des hydroperoxydes (mmol/kg), mesuré par spectroscopie (510 nm) [20] et l'aire de l'hexanal ($\mu\text{mol/kg}$), mesuré par CG [21]. Les mesures ont été effectuées périodiquement pendant un intervalle de 3 mois.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'enrichissement présente un phénomène complexe qui amène souvent à la modification des propriétés physico-chimiques et organoleptiques de l'aliment. De ce point de vue, on a formulé pour les objectifs du travail les suivants :

- étude des transformations physico-chimiques des triglycérides de l'huile de tournesol lors de l'iodation ;
- élaboration d'une voie d'incorporation de l'huile iodée dans des produits destinés à la consommation directe (margarine iodée) ;
- étude des indices de qualité du produit.

Etude des transformations physico-chimiques de l'huile de tournesol lors de l'iodation

Les propriétés physiques des lipides probablement les plus importantes en technologie alimentaire, dépendent de la composition chimique et de la structure de ceux-ci. L'huile de tournesol est caractérisée par la présence de 99,2 % de triglycérides, où les acides gras saturés ne dépassent pas 11,3 %, tandis que les acides mono insaturés (oléique principalement) sont présents en rapport de 23,8 % et les acides gras poly insaturés (linoléique) constituent 59,8 % [19]. Ainsi, l'huile de tournesol est caractérisée par un haut degré d'insaturation, ça veut dire par un grand nombre de sites capables de fixer l'iode moléculaire.

Les indices physico-chimiques de l'huile iodée et du témoin sont présentés dans le tableau 1. On a constaté que l'indice d'iode diminue non significativement. Pour les prises d'essais de l'huile iodée examinés l'indice d'iode reste toujours dans l'intervalle recommandé pour l'huile de tournesol.

Il est bien connu que les halogènes sont capables de saturer les doubles liaisons présentes dans les graisses. La vitesse de saturation dépend tant de la nature d'halogène et du nombre des liaisons doubles, que de l'emplacement des sites possibles dans la chaîne de la molécule d'acide gras et de la structure du triglycéride donné.

Tableau 1. Indices physico-chimiques de l'huile iodée

Indices physico-chimiques	Témoin	Huile iodée, µg/mL				Maximum admissible
		1	10	100	1000	
Indice d'iode	134 ± 1	131 ± 1	130 ± 2	129 ± 1	127 ± 2	119-135
Indice de réfraction (20°C)	1,474 ± 0,001	1,475 ± 0,002	1,476 ± 0,001	1,476 ± 0,001	1,478 ± 0,001	1,472 – 1,476
Indice de saponification, mg KOH/g huile	193 ± 3	191 ± 2	195 ± 2	196 ± 1	198 ± 2	181 - 198
Taux d'acides gras libres, % d'acide oléique	0,245 ± 0,005	0,245 ± 0,004	0,275 ± 0,003	0,285 ± 0,003	0,296 ± 0,005	Maximum 0,4
Indice de peroxyde, méq/kg,	10,0 ± 0,2	8,9 ± 0,1	9,8 ± 0,2	10,9 ± 0,1	3,0 ± 0,3	Maximum 12
Humidité et substances volatiles, %	0,100 ± 0,005	0,055 ± 0,005	0,068 ± 0,005	0,100 ± 0,005	0,098 ± 0,005	0,100

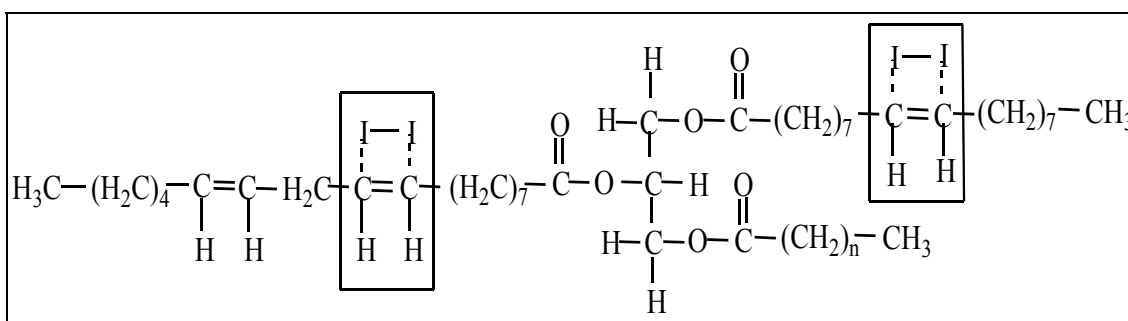
Dans le cas examiné il est évident que l'addition d'iode d'après le mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire ne se produit pas. Ce fait a été confirmé par l'analyse de la composition des acides gras, présents dans l'huile de tournesol avant et après l'iodation (tableau 2).

Tableau 2. Contenu de certains acides gras dans l'huile de tournesol native et iodée (après méthanolyse)

Dilution	Conc. d'iode µg/mL	Concentration, %				
		C _{16:0} (Palmitique)	C _{18:0} (Stéarique)	C _{18:1} (Oléique)	C _{18:2} (Linoléique)	C _{20:0} (Arachidique)
Temoin	-	6,46 ± 0,03	3,37 ± 0,03	22,37 ± 0,05	66,40 ± 0,18	0,46 ± 0,05
1:1000	1	6,42 ± 0,02	3,38 ± 0,05	22,37 ± 0,05	66,70 ± 0,20	0,56 ± 0,03
1:100	10	6,42 ± 0,02	3,37 ± 0,04	22,29 ± 0,05	66,57 ± 0,15	0,75 ± 0,05
1:10	100	6,42 ± 0,02	3,37 ± 0,05	22,23 ± 0,04	66,61 ± 0,18	0,63 ± 0,06
1:1	1000	6,41 ± 0,03	3,33 ± 0,05	22,29 ± 0,03	66,77 ± 0,22	0,67 ± 0,07

Ainsi, on a établi que le taux des principaux acides gras insaturés (oléique et linoléique), aussi bien que le contenu de l'acide stéarique ne varient pas lors de l'iodation de l'huile. L'addition d'iode est peu probable, car celui-ci est moins actif que le chlore, par exemple, et dépend fortement de l'emplacement de la double liaison dans la chaîne de l'acide. Ainsi, pour le même nombre des liaisons doubles, l'indice d'iode dépend considérablement de la position de la double liaison. Conformément [19], les valeurs expérimentales de l'indice d'iode, obtenues en dépendance de la position des isomères de l'acide oléique, varient considérablement en fonction de la position de la double

liaison par rapport au groupement carboxylique. La croissance du nombre d'atomes du carbone entre le groupement -COO- et la double liaison réduit la vitesse de saturation. Comme les acides gras insaturés, présents dans l'huile de tournesol, ont la double liaison dans la position -9 = 10- et -11 = 12- (l'acide linoléique), il en résulte que l'addition d'iode est peut probable dans les conditions données. Il est possible, que l'iode administré soit lié dans des complexes de types clathrates :



Ce fait a été mis en évidence par l'élargissement de la bande d'absorption des doubles liaisons des acides gras insaturés du spectre UV/visible de l'huile de tournesol iodée par rapport au témoin (figure 1).

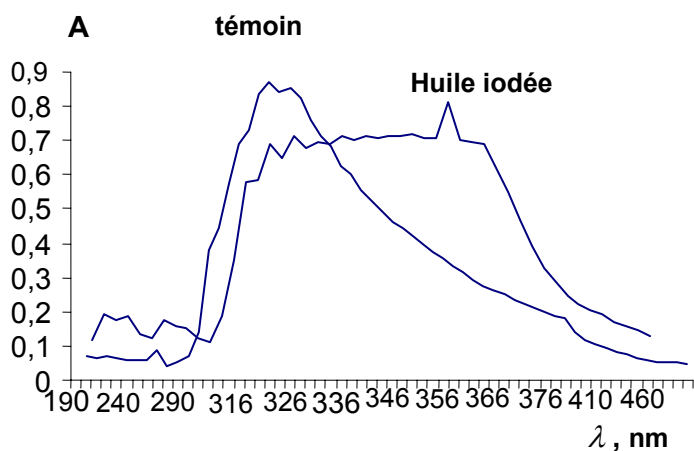


Figure 1. Spectres d'absorption de l'huile de tournesol (témoin) et de l'huile de tournesol iodée (concentration d'iode – 100 µg/mL)

Dans les composés formés la liaison π est délocalisée, ce que confère aux complexes formés une stabilité accrue.

Les autres caractéristiques de l'huile iodée (indice de saponification, taux d'acides gras libres, humidité et composés volatiles) ne varient pas significativement et se trouvent dans l'intervalle des valeurs admises pour l'huile de tournesol.

L'indice de réfraction pour l'huile iodée dépasse les valeurs admises pour l'échantillon le plus concentré (taux d'iode 1000 µg/mL). Ce fait est du à la présence dans l'échantillon donné de l'iode libre, fait confirmé et par les valeurs de l'indice de peroxyde, qui dépassent largement les limites admissibles.

Lors de l'iodation de l'huile de tournesol les doubles liaisons des chaînes d'acides gras insaturés ne sont pas altérées, car l'addition d'iode d'après le mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire ne se produit pas dans ces conditions. L'iode administré est fixé sur les sites d'insaturation, par de doubles liaisons délocalisées, ce qui confère la stabilité aux complexes formés.

Sur une plage étendue des concentrations d'iode (1-100 µg/mL) les indices physico-chimiques du produit ne se distinguent pas essentiellement des caractéristiques du produit non fortifié. Par suite, l'huile iodée pourrait être utilisée pour la fabrication des produits riches en matière grasse, dans le but de fortifier les produits en iode.

Formulation de la margarine enrichie en iode

Certaines qualités de margarines récemment apparues sur le marché ont des propriétés diététiques ou thérapeutiques particulières : margarines riches en acide linoléique (régime maladies cardio-vasculaires), margarines à base de triglycérides à chaîne moyenne (régime contre les troubles de digestion), margarines à faible teneur en corps gras (hypocaloriques, pour le régime amaigrissant). L'addition dans le schéma de fabrication de la margarine à tartiner de l'huile iodée pourrait améliorer la valeur biologique du produit et diminuer les conséquences de la carence en iode.

Les margarines présentent des corps gras alimentaires qui ne se distinguent sur le plan nutritionnel des autres corps gras alimentaires. Aussi apportent elles les éléments biologiquement importants que l'on trouve dans ces derniers [19] :

- Energie métabolisable 7500 cal/kg ;
- Acides gras essentiels (surtout linoléique) ;
- Vitamines et provitamines liposolubles (vitamines A, E et D et carotènes) ;
- Sont douées de bonne digestibilité (coefficient d'utilisation digestive très élevé de l'ordre de 97 à 99 % = beurre).

La consommation journalière de la margarine tartinable au petit déjeuner ne dépasse pas 30 – 50 g par personne. C'est pourquoi, l'enrichissement de la margarine en iode est un bon moyen d'éradication des maladies iododéficientes. Pour assurer les apports quotidiens en iode, la portion de 50 g de la margarine iodée doit contenir environ 50 µg de cet oligo-élément, car d'autres produits de nos régimes alimentaires peuvent fournir de l'iode comme cela est le sel de table. Cette formulation se distingue de la formule d'une margarine traditionnelle par le remplacement d'une partie de l'huile de tournesol fluide par l'huile de tournesol iodée. A cette fin, on a utilisé l'huile contenant 100 µg I₂/cm³ afin d'obtenir de la margarine iodée contenant 1µg I₂/1 g de margarine.

Etude des indices de qualité de la margarine iodée

Les caractéristiques de la margarine iodée par rapport au témoin (margarine fabriquée sans ajout de l'huile iodée) sont présentées dans le tableau 3.

Ainsi, les indices sensoriels et physico-chimiques de la margarine iodée ne se distinguent pas essentiellement des caractéristiques du produit non enrichi en iode.

L'oxydation des lipides est la cause majeure de la détérioration des aliments pendant le stockage. Ce phénomène a des conséquences néfastes sur la fonctionnalité des produits, les qualités sensorielles, nutritionnelles des aliments, voir sur leur sûreté, et engendre des pertes économiques. L'oxydation des lipides pose particulièrement problème dans

les aliments contenant des acides gras poly-insaturés, et doit être particulièrement prise en compte lors de la mise au point de produits formulés enrichis.

Tableau 3. Propriétés sensorielles et indices physico-chimiques de la margarine iodée

Caractéristique	Témoin	Margarine iodée (1 µg iode/g produit)
Aspect	Brillant, sec à la section fraîchement coupée	Brillant, sec à la section fraîchement coupée
Couleur	Blanc – jaune, avec une nuance dorée	Blanc – jaune, avec une nuance dorée
Consistance (à 15°C)	Masse onctueuse, homogène et non friable	Masse onctueuse, homogène et non friable
Odeur	Agréable, absente de l'odeur de l'huile	Agréable, absente de l'odeur de l'huile
Taux de l'eau et des substances volatiles (%)	15,1 ± 0,1	14,9 ± 0,1
Point de fusion, °C	32 ± 1	32 ± 1
Indice acide (%)	0,132 ± 0,002	0,130 ± 0,002
Chlorure de sodium (%)	0,51 ± 0,1	0,47 ± 0,1

Au cours des premières étapes de l'oxydation, des radicaux libres peuvent être formés. Les produits primaires de l'oxydation, les hydroperoxydes sont alors formés [22]. Ils n'ont pas d'odeur, mais présentent des risques toxicologiques. Ainsi, les peroxydes pourraient propager les réactions d'oxydation radicalaires dans l'organisme et contribuer au développement de désordres intestinaux chroniques ou de pathologies tels les cancers [23]. Les monohydroperoxydes, produits primaires de l'oxydation sont instables. Ils se décomposent en donnant naissance, par scission homolytique, à des composés volatils, les produits secondaires de l'oxydation, qui possèdent de l'activité odorante et qui mènent à l'apparition d'une odeur qualifiée de « rance ». Les composés volatils issus de la dégradation des acides oléique et linoléique présentent des fonctions chimiques variées [22]. Mais les aldéhydes ont un rôle dominant au niveau de l'impact sensoriel de l'oxydation, comme leurs seuils de détection sont très faibles comparés à d'autres molécules porteurs d'autres fonctions chimiques. Le plus faible seuil de perception olfactive dans les milieux gras est enregistré pour l'hexanal (0,03-0,6 µg/g de produit). L'accumulation de ce produit secondaire de l'oxydation pourrait donc servir d'indicateur du degré d'oxydation des lipides [22].

La quantité de hydroperoxydes et de l'hexanal formés dans la margarine iodée par rapport au témoin a été évaluée durant les 24 heures du stockage à la température de 22 °C. Aussi, le taux des hydroperoxydes et de l'hexanal a été évalué lors de la conservation de la margarine pendant trois mois dans la chambre frigorifique (température du stockage : -17 °C).

La quantité de hydroperoxydes produits lors de l'interposage de la margarine iodée est légèrement plus élevée par rapport au témoin (figure 2). En revanche, la cinétique d'accumulation d'hydroperoxydes dans les deux types de margarines examinées ne se distingue pas essentiellement.

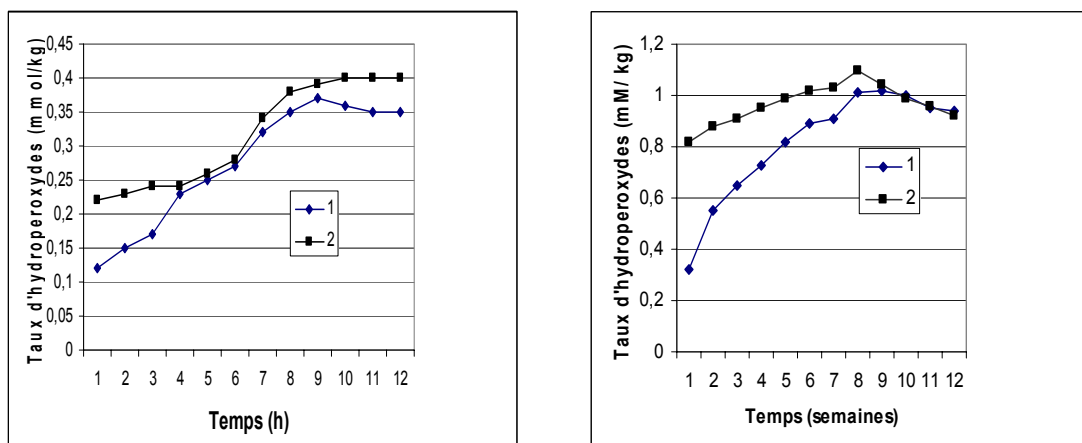


Figure 2. Evolution du taux d'hydroperoxydes lors de l'interposage (12 h, 22 °C) et du stockage de la margarine (3 mois, -17 °C) : 1- témoin ; 2 – margarine iodée (1 µg iode/g produit)

Même si le taux d'hydroperoxydes au début est légèrement plus élevé dans la margarine iodée, lors de stockage cette variation est non significative. L'iode apporté, de par son action sur l'amorçage de l'oxydation, pourrait être à l'origine de la différence observée. La cinétique d'accumulation des composés volatils, exprimés par le taux de l'hexanal montre aussi une différence non significative pendant l'interposage de la margarine iodée par rapport au témoin, tandis que lors de stockage de la margarine iodée les courbes cinétiques ont la même allure (figure 3).

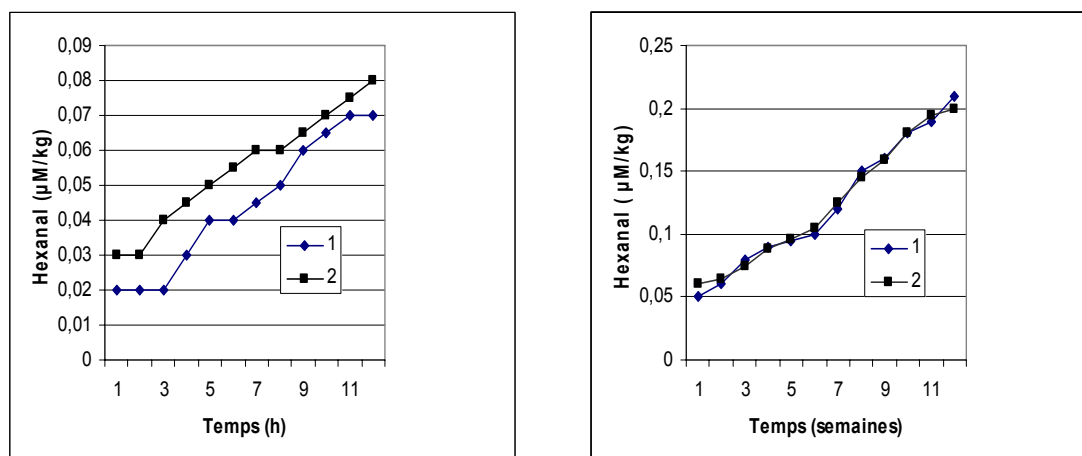


Figure 3. Evolution du taux d'hexanal lors de l'interposage (12 h, 22 °C) et du stockage de la margarine (3 mois, -17 °C) : 1- témoin ; 2 – margarine iodée (1 µg iode/g produit)

L'autooxydation ne peut être complètement évitée que par la suppression totale dans le système de toute trace d'oxygène ou de substance oxydante, ce qui est en pratique impossible. L'oxydation des lipides peut toutefois être limitée par la conservation dans des conditions appropriées (utilisation d'emballages opaques et étanches à l'oxygène), et surtout par l'ajout d'antioxydants. Ces mesures peuvent intervenir aux différentes

étapes de la réaction d'oxydation (initiation, propagation ou décomposition des hydroperoxydes) et se manifeste par le retard de l'oxydation. La fortification de la margarine par l'ajoute de l'huile iodée ne conduit pas à une modification sensible de la vitesse d'oxydation des lipides, même si l'iode pourrait théoriquement agir comme agent oxydant. Ce fait est du, d'une part, au fixation de l'iode par des liaisons π délocalisées, ce qui diminue son pouvoir oxydant, et d'autre part, par la présence des antioxydants (vitamine A, UI/kg, minimum 20000) [19].

CONCLUSIONS

Lors de l'iodation de l'huile de tournesol les doubles liaisons des chaînes d'acides gras insaturés ne sont pas altérées, car l'addition d'iode d'après le mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire ne se produit pas dans ces conditions. L'iode administré est fixé sur les sites d'insaturation, par de doubles liaisons délocalisées, ce qui confère la stabilité aux complexes formés. Sur une plage étendue des concentrations d'iode (1-100 $\mu\text{g/mL}$) les indices physico-chimiques du produit ne se distinguent pas essentiellement des caractéristiques du produits non fortifié [24].

L'huile iodée a été utilisée pour la fabrication de la margarine iodée, dans le but de fortifier ce produit en iode (1 μg iode/g margarine). Les indices sensoriels et physico-chimiques (taux de l'eau et des substances volatiles, point de fusion, taux d'acides gras libres) de la margarine iodée ne se distinguent pas des caractéristiques du produit non enrichi en iode.

Les indicateurs de l'oxydation lipidique (taux d'hydroperoxydes et taux d'hexanal) de la margarine enrichie en iode par rapport au témoin ont été évalués lors de l'interposage (12 h, 22 °C) et du stockage de la margarine (3 mois, -17 °C). Le taux d'hydroperoxydes au début est légèrement plus élevé dans la margarine iodée. Lors de stockage cette variation est non significative. La cinétique d'accumulation des composés volatils, exprimés par le taux de l'hexanal montre une différence non significative pendant l'interposage de la margarine iodée par rapport au témoin, tandis que lors de stockage de la margarine iodée les courbes cinétiques ont la même allure.

La fortification de la margarine par l'ajoute de l'huile iodée ne conduit pas à une modification sensible de la vitesse d'oxydation des lipides. Ce fait est du, d'un part, au fixation de l'iode par des liaisons π délocalisées, ce qui diminue son pouvoir oxydant, et d'autre part, par la présence des antioxydants dans la formulation de la margarine.

BIBLIOGRAPHIE

1. Broussolle, C., Orgiazzi, J. : Les syndromes de carence iodée. *Cah. Nutr.Diét.*, **1995**, 30, 300-305.
2. www.iccid.org
3. Alimentația și starea nutrițională a populației din Republica Moldova. Constatări și recomandări, *UNICEF, Biroul pentru Republica Moldova*, **2000**.
4. Alimentația și nutriția umană în Republica Moldova. Constatări și recomandări *UNICEF, Biroul pentru Moldova*, **2002**.
5. Studiu national de nutritie, Republica Moldova, *Raport final*, **1996**.

6. Jaffiol, C., Manderschild, J.C., De Boisvilloliers, F. : Carences nutritionnelles en iode, *Cah. Nutr.Diét.*, **1995**
7. * * * Elimination of Iodine Deficiency Disorders in Central and Eastern Europe, *Proceedings of a Conference held in Munich, Germany, 1997*, WHO/UNICEF/ICCIDD, **1998**, 168 pag.
8. * * * Hotărâre despre Programul Național de eradicare a maladiilor iododeficitare până în anul 2004. *Monitorul oficial al RM*, **12.03.1998**.
9. Delong, R.: *Neurological disorders in iodine deficiency disorders*. In: The prevention and control of iodine deficiency disorders. Hetzel B.S., Dunn J.T., Stanbury J.B. (eds). Elsevier, Amsterdam, **1987**, p.49.
10. Hetzel, B.S., Potter, B.J., Durberg, E.M.: The iodine deficiency disorders : Nature, pathogenesis and epidemiology. *World Rev. Nutr. Diet.*, **1990**, 62,59-119.
11. Malone, J.K.: *Consequences of iodine fall out: dosimetric and radiobiological considerations*. In: Iodine deficiency in Europe. A continuing concern. Delange F., Dunn J.T., Glinoër D. (eds). Plenum Press, New-York, **1993**, pp.229-235.
12. Delange, F.: The disorders induced by iodine deficiency, *Thyroid*, **1994**
13. Merke, F.: *Geochemistry and the iodine cycle*. In: Iconography of endemic goiter and cretinism. Huber Publ., Bern Stuttgart-Vienne, **1994**, pp.10-11.
14. Merke, F.: *The distribution of endemic goiter and ice age*. In: Iconography of endemic goiter and cretinism. Huber Publ., Bern Stuttgart-Vienne, **1994**, pp.29-45.
15. Correa, H.: A cost-benefit study of iodine supplementation programs for the prevention of endemic goiter and cretinism. In: *Endemic Goiter and Endemic Cretinism. ICCIDD* **1980**.
16. * * * STAS – 1129/93 Ulei de floarea soarelui. Condiții tehnice.
17. Арутюнян, Н.С.: Лабораторный практикум по технологии переработки жиров. Москва ВО Агропромиздат, **1991**.
18. Ciobanu, D.: Chimia produselor alimentare – investigații analitice, Tehnica-INFO, Chișinău, **2002**
19. Karlreskind, : Manuel des corps gras, Vol.1, 2, Technique et documentation, Lavoisier, **1992**.
20. Shanta, N.C., Decker, E.A.: Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxides values of food lipids. *J. AOAC* **1994**, 77, 421-424.
21. Berset, C., Cuvelier, M.E. : Méthodes d'évaluation du degré d'oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxydant, *Science des Aliments*, **1996**, 16, 219-245.
22. Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P.: Lipids. In: *Food chemistry.*, 3rd revised edition, Berlin, 2004, pp. 157-244.
23. Kanazawa, A., Sawa, T., Akaike, T., Maeda, H.: Dietary lipid peroxidation products and DNA damage in colon carcinogenesis, *European J. of Lipid Science and Technology*, **2002**, 104,439-447.
24. * * * ГОСТ 240-85. Маргарин. Общие технические условия.