

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlul de manuscris

C.Z.U.:

665.347.8:[634.743+634.17+582.734.4](043)

POPOVICI VIOLINA

STABILIZAREA ULEIURILOR VEGETALE CU COMPUȘI BIOLOGIC ACTIVI DIN SURSE REGENERABILE

253.06 Tehnologii biologice și chimice în industria alimentară

Teză de doctor în științe inginerești

Conducător științific:

STURZA Rodica
dr. hab., prof. univ.

Comisia de îndrumare:

DESEATNICOVA Olga
dr., prof. univ.

GHENDOV-MOȘANU Aliona
dr.hab., conf. univ.

BAERLE Alexei
dr., conf. univ.

Autor:

POPOVICI Violina

CHIȘINĂU 2022

© Popovici Violina, 2022

CUPRINS

ADNOTARE	6
АННОТАЦИЯ	7
ANNOTATION	8
LISTA TABELELOR	9
LISTA FIGURILOR	11
LISTA ABREVIERILOR	13
INTRODUCERE	14
1. EVOLUȚIA STABILITĂȚII OXIDATIVE AI ULEIURILOR VEGETALE ȘI A FRAȚIEI LIPIDICE DIN ALIMENTE COMPLEXE	21
1.1. Stabilitatea oxidativă ai uleiurilor vegetale	21
1.2. Mecanismul oxidării lipidelor	22
1.3. Influența factorilor chimici asupra stabilității uleiurilor vegetale	27
1.3.1. Compoziția acizilor grași din uleiuri vegetale	28
1.3.2. Acizi grași liberi și mono- și diacilgliceroli	28
1.3.3. Metalele	29
1.3.4. Fosfolipidele	30
1.4. Influența factorilor fizici asupra stabilității uleiurilor vegetale	30
1.5. Influența factorilor tehnologici asupra stabilității uleiurilor vegetale	32
1.6. Influența compușilor biologic activi asupra stabilității oxidative a uleiurilor vegetale	34
1.6.1. Influența antioxidanților de sinteză asupra procesului oxidării lipidice	35
1.6.2. Influența unor compuși bioactivi naturali asupra procesului oxidării lipidice	36
1.7. Stabilitatea oxidativă a uleiurilor vegetale în alimente complexe și impactul lor asupra calității	44
1.8. Concluzii la capitolul I	47
2. MATERIALE ȘI METODE	48
2.1. Materiale utilizate pentru cercetare	48
2.1.1. Caracteristica materiei prime vegetale	48
2.1.2. Reagenți și consumabile	51
2.2. Metodologia de obținere a extractelor din fructe de pădure	52
2.3. Metode fizico-chimice pentru determinări analitice	53

2.3.1.	Conținutul de acid <i>L</i> -ascorbic	53
2.3.2.	Identificarea produșilor oxidării lipidice	53
2.4.	Indicatori de calitate ai uleiurilor vegetale	55
2.5.	Metode de cercetare a extractelor liposolubile	56
2.6.	Parametri de calitate a produselor alimentare complexe	58
2.6.1.	Determinarea activității antioxidante a compușilor biologic activi în condițiile digestiei gastro-intestinale <i>in vitro</i>	59
2.6.2.	Analiza senzorială a produselor alimentare	59
2.7.	Prelucrarea statistică a datelor experimentale	60
2.8.	Concluzii la capitolul II	60
3.	CERCETAREA CARACTERISTICILOR FIZICO-CHIMICE ȘI A POTENȚIALULUI ANTIOXIDANT A EXTRACTELOR LIPOSOLUBILE	61
3.1.	Caracteristici fizico-chimice a extractelor liposolubile	61
3.2.	Cercetarea stabilității oxidative a uleiurilor cu extracte liposolubile pe parcursul stocării	65
3.3.	Cercetarea intensității de formare a produselor oxidării lipidice	70
3.4.	Evoluția cantitativă a produșilor oxidării lipidice	90
3.5.	Concluzii la capitolul III	95
4.	TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR COMPLEXE PE BAZĂ DE EXTRACTE LIPOSOLUBILE ȘI PUDRĂ VEGETALĂ DIN FRUCTE	96
4.1.	Tehnologia de fabricare a sosului cu conținut sporit de lipide îmbogățit cu extracte liposolubile din pudră de fructe	96
4.1.1.	Analiza senzorială a sosului în prezența extractelor de cătină, păducel și măceșe	97
4.1.2.	Cercetarea indicatorilor de calitate și a stabilității oxidative a sosului îmbogățit cu extracte liposolubile	98
4.2.	Tehnologia de fabricare a bomboanelor cu pudră din fructe de pădure	100
4.2.1.	Analiza senzorială a bomboanelor cu adaos din pudră din fructe	101
4.2.2.	Cercetarea indicatorilor de calitate și a stabilității oxidative a bomboanelor îmbogățite cu pudră din fructe de pădure	102
4.2.3.	Analiza conținutului de carotenoide în bomboane cu pudră din fructe	103
4.2.4.	Activitatea antioxidantă a bomboanelor în condițiile digestiei gastro-intestinale <i>in vitro</i>	104
4.3.	Tehnologia de fabricare a gogoșilor cu pudră din fructe de pădure	106
4.3.1.	Analiza senzorială a gogoșilor cu pudră din fructe de pădure	107
4.3.2.	Cercetarea indicatorilor de calitate a gogoșilor îmbogățite cu pudră din fructe de pădure	108

4.3.3. Evaluarea indicilor de culoare a gogoșilor cu pudră de fructe de pădure	112
4.3.4. Activitatea antioxidantă a gogoșilor în condițiile digestiei gastro-intestinale <i>in vitro</i>	114
4.4. Tehnologia de fabricare a mini-checurilor cu pudră din fructe de pădure	116
4.4.1. Analiza organoleptică a mini-checurilor cu pudră din fructe	117
4.4.2. Cercetarea indicatorilor de calitate a mini-checurilor îmbogățite cu pudră din fructe de pădure	118
4.5. Concluzii la capitolul IV	122
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	123
BIBLIOGRAFIE	126
ANEXE	146

ADNOTARE

Popovici Violina: Stabilizarea uleiurilor vegetale cu compuși biologic activi din surse regenerabile, teză de doctor în științe inginerești, Chișinău, 2022.

Structura tezei: constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie cu 291 titluri, 3 anexe. Textul de bază conține 112 pagini, inclusiv 41 figuri și 38 de tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 23 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: ulei vegetal, extract liposolubil, stabilitate oxidativă, alimente complexe, calitate.

Scopul lucrării: constă în elucidarea modificărilor chimice care au loc pe parcursul oxidării lipidice, stabilizarea uleiurilor vegetale și evaluarea impactului extractelor liposolubile asupra stabilității oxidative a produselor alimentare complexe prin optimizarea tehnologiei de fabricație.

Obiectivele cercetării prevăd: obținerea extractelor liposolubile din surse vegetale regenerabile autohtone, determinarea indicatorilor de calitate, parametrilor cromatici și activitatea antioxidantă; elaborarea tehnologiilor de fabricare a unor produse alimentare complexe; determinarea indicatorilor de calitate, parametrilor cromatici, biodisponibilitatea compușilor biologic activi și activitatea antioxidantă.

Noutatea și originalitatea științifică constă în argumentarea posibilității de utilizare a compușilor biologic activi din surse regenerabile de cătină, păducel, măceșe, identificarea condițiilor optime de obținere a extractelor liposolubile din surse vegetale autohtone cu potențial antioxidant sporit; argumentarea posibilității de utilizare a extractelor liposolubile și pudrelor vegetale autohtone pentru obținerea unor produse alimentare complexe.

Rezultatele principale: S-a demonstrat că pe parcursul depozitării uleiului vegetal se desfășoară procesul de autooxidare a lipidelor și s-a constatat că se formează peste 60 de aldehide cu masă moleculară mică. S-a argumentat posibilitatea de utilizare a compușilor biologic activi din surse vegetale regenerabile de origine autohtonă pentru obținerea extractelor liposolubile cu potențial antioxidant sporit; a fost elucidată influența extractelor liposolubile asupra stabilității oxidative a uleiurilor vegetale; s-a determinat activitatea antioxidantă, parametrii cromatici CIELab, indicatorii de calitate a extractelor liposolubile; au fost obținute informații științifice noi despre mecanismul și dinamica formării produșilor oxidării lipidice pe parcursul proceselor oxidative; au fost elaborate tehnologii de fabricare a unor alimente complexe cu determinarea indicatorilor de calitate; a fost evaluată stabilitatea oxidativă în timp a produselor alimentare complexe obținute și s-a constatat că pudra vegetală asigură potențialul antioxidant necesar pentru a încetini procesele oxidative și de alterare a grăsimilor din componența produselor complexe.

Semnificația teoretică: Pentru prima dată a fost elaborată metodologia de stabilizare a uleiurilor vegetale din surse regenerabile autohtone; au fost obținute uleiuri cu extracte liposolubile din surse vegetale autohtone cu potențial antioxidant sporit; a fost aplicată spectrometria de masă tandem pentru stabilirea dinamicii de formare a produșilor oxidării lipidice.

Valoarea aplicativă: Au fost propuse și realizate procedee de obținere și stabilizare a uleiurilor vegetale; tehnologii de fabricare a unor alimente complexe. A fost obținut 1 brevet de invenție și înaintată 1 cerere de brevet de invenție.

Implementarea rezultatelor științifice: Rezultatele cercetărilor au fost implementate la SRL "Rose Line", Țaul, Dondușeni.

АННОТАЦИЯ

Попович Виолина: Стабилизация растительных масел биологически активными соединениями из возобновляемых источников, докторская диссертация по техническим наукам, Кишинев, 2022.

Структура диссертации: состоит из введения, 4 глав, выводов и рекомендаций, библиографии из 291 источников, 3 приложения. Основной текст содержит 112 страниц, 41 рисунок и 38 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 23 научных статьях.

Ключевые слова: растительное масло, жирорастворимый экстракт, окислительная стабильность, комплексные пищевые продукты, показатели качества.

Цель диссертации: состоит в выяснении химических изменений, происходящих во время окисления липидов, стабилизации растительных масел и оценке воздействия жирорастворимых экстрактов на окислительную стабильность сложных пищевых продуктов путем оптимизации технологии производства.

В задачи исследования входят: получение жирорастворимых экстрактов из возобновляемых растительных источников местного происхождения, определение их показателей качества, хроматических параметров и антиокислительной активности; разработка технологий производства сложных пищевых продуктов; определение их показателей качества, хроматических параметров, биодоступности биологически активных соединений и антиокислительной активности.

Научная новизна и оригинальность заключаются в обосновании использования биологически активных соединений из возобновляемых источников (облепихи, боярышника, шиповника), определении оптимальных условий получения жирорастворимых экстрактов из местных растительных источников с повышенным антиокислительным потенциалом; аргументации использования жирорастворимых экстрактов и растительных порошков для получения сложных пищевых продуктов.

Основные результаты: Доказано, что при хранении растительного масла происходит процесс самоокисления и установлено, что образуется более 60 низкомолекулярных альдегидов. Обоснована возможность использования биологически активных соединений из возобновляемых растительных источников местного происхождения для получения жирорастворимых экстрактов с повышенным антиокислительным потенциалом; выяснено влияние жирорастворимых экстрактов на окислительную стабильность растительных масел; определена антиокислительная активность, хроматические параметры CIELab, показатели качества жирорастворимых экстрактов; получены новые научные сведения о механизме и динамике образования продуктов окисления липидов при окислительных процессах; разработаны комплексные технологии производства пищевых продуктов и определены их показатели качества.

Теоретическая значимость: впервые разработана методика стабилизации растительных масел из возобновляемых источников местного происхождения; получены масла с жирорастворимыми экстрактами из местных растительных источников с повышенным антиоксидантным потенциалом; впервые тандемная масс-спектрометрия была использована для установления динамики образования продуктов окисления липидов.

Прикладное значение: Предложены и выполнены процедуры получения и стабилизации растительных масел; сложные технологии производства пищевых продуктов. Получен 1 патент и 1 заявку на патент.

Внедрение научных результатов: Результаты исследований внедрены на ООО «Rose Line», г. Цаул, Дондюшаны..

ANNOTATION

Popovici Violina: Stabilization of vegetable oils with biologically active compounds from renewable sources, doctoral thesis, Chisinau, 2022.

Thesis structure: consists of introduction, 4 chapters, conclusions and recommendations, bibliography with 291 titles 3 annexes. The basic text contains 112 pages, including 41 figures and 38 tables. The obtained results are published in 23 scientific papers.

Key-words: vegetable oil, lipophilic extract, oxidative stability, complex foods, quality

The purpose of the work: consists in elucidating the chemical changes that take place during lipid oxidation, stabilizing vegetable oils and evaluating the impact of lipophilic extracts on the oxidative stability of complex foods by optimizing manufacturing technology.

The research objectives include: obtaining lipophilic extracts from local renewable plant sources, determining quality indicators, chromatic parameters and antioxidant activity; elaboration of technologies for manufacturing complex food products; determination of quality indicators, chromatic parameters, bioavailability of biologically active compounds and antioxidant activity.

The scientific novelty and originality consists in arguing the possibility of using bioactive compounds from renewable sources of sea buckthorn, hawthorn, rosehip, identifying the optimal conditions for obtaining lipophilic extracts from local plant sources with increased antioxidant potential; arguing the possibility of using lipophilic extracts and local vegetable powders to obtain complex foods.

Main results: It was shown that the autoxidation process that takes place during storage of vegetable oil and are formed more than 60 low molecular weight aldehydes. It was argued the possibility of using biologically active compounds from renewable plant sources of local origin to obtain lipophilic extracts with increased antioxidant potential; the influence of lipophilic extracts on the oxidative stability of vegetable oils was elucidated; the antioxidant activity was determined, the CIELab chromatic parameters, the quality indicators of the lipophilic extracts; new scientific information has been obtained on the mechanism and dynamics of the formation of lipid oxidation products during oxidative processes; complex food manufacturing technologies have been developed to determine quality parameters; the oxidative stability over time of the complex foods obtained was evaluated and it was found that the plant powder provides the antioxidant potential necessary to slow down the lipid oxidation in the composition of the complex products.

Theoretical significance: For the first time, the methodology for stabilizing vegetable oils from local renewable sources was developed; oils with lipophilic extracts were obtained from local plant sources with increased antioxidant potential; For the first time, tandem mass spectrometry was used to establish the dynamics of the formation of lipid peroxidation products.

Applicative value: Procedures for obtaining and stabilizing vegetable oils have been proposed and performed; complex food manufacturing technologies. 1 patent was obtained and 1 patent application was registered.

Implementation of scientific results: The research results were implemented at LTD "Rose Line", Țaul, Dondușeni.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1	Mecanismul general de oxidare a lipidelor	22
Tabelul 1.2	Hidroperoxizii acizilor grași la autooxidare	22
Tabelul 1.3	Produsele secundare ale oxidării acizilor grași	24
Tabelul 1.4	Hidroperoxizii acizilor grași formați prin oxidarea oxigenului singlet	26
Tabelul 1.5	Conținutul de fier și cupru în uleiurile comestibile	29
Tabelul 1.6	Conținutul de clorofile în uleiul vegetal pe parcursul procesării (ppm)	37
Tabelul 1.7	Conținutul de tocoferol în grăsimi	38
Tabelul 1.8	Compușii fenolici în uleiul vegetal	43
Tabelul 2.1	Indicatori fizico-chimici ai uleiului de floarea-soarelui	49
Tabelul 2.2	Date privind conținutul de proteine, lipide, glucide și substanțe minerale în materia vegetală utilizată pentru obținerea extractelor liposolubile	50
Tabelul 2.3	Date privind conținutul vitamine în materia vegetală utilizată pentru obținerea extractelor liposolubile	50
Tabelul 2.4	Reagenți chimici	51
Tabelul 2.5	Indicatori de calitate ai uleiurilor vegetale	55
Tabelul 2.6	Metode de analiză utilizate pentru caracterizarea extractelor liposolubile	56
Tabelul 2.7	Determinarea conținutului de β -caroten, licopen și zeaxantină	59
Tabelul 2.8	Parametri de calitate a produselor alimentare complexe	58
Tabelul 3.1	Evoluția conținutului de carotenoide în extracte liposolubile din fructe de pădure	61
Tabelul 3.2	Parametri de culoare CIELab a extractelor liposolubile	64
Tabelul 3.3	Indicatori de calitate și inofensivitate a uleiurilor cu extracte liposolubile din fructe de pădure	66
Tabelul 3.4	Prođuși ai oxidării lipidice identificați	71
Tabelul 3.5	Modificările produșilor oxidării lipidice cu masa moleculară mică derivatizat cu CHH (mod pozitiv)	80
Tabelul 3.6	Modificările produșilor oxidării lipidice cu masa moleculară mare derivatizat cu CHH (mod pozitiv)	84
Tabelul 3.7	Modificările produșilor oxidării lipidice cu masa moleculară mare (modul negativ)	86
Tabelul 4.1	Rețeta sosului îmbogățit cu extract liposolubil* din cătină, păducel și măceșe	96
Tabelul 4.2	Evaluarea indicilor organoleptici a sosului cu extracte liposolubile	97
Tabelul 4.3	Indicatori de calitate a sosului îmbogățit cu extracte liposolubile	99
Tabelul 4.4	Rețeta de fabricare a bomboanelor cu pudră din fructe de pădure	101
Tabelul 4.5	Evaluarea indicilor organoleptici a bomboanelor cu pudră din fructe de pădure	102
Tabelul 4.6	Indicatorii de calitate a bomboanelor cu pudră de fructe	103
Tabelul 4.7	Conținutul de carotenoizi în bomboane cu pudră din fructe	104

Tabelul 4.8	Rețeta de fabricare a gogoșilor cu pudră de fructe	107
Tabelul 4.9	Profilele senzoriale a gogoșilor cu adaos de pudră de fructe	108
Tabelul 4.10	Analiza porozității gogoșilor cu ajutorul softului ImageJ	109
Tabelul 4.11.	Determinarea parametrilor cromatici a gogoșilor cu adaos de pudră de fructe	113
Tabelul 4.12	Rețeta de fabricare a mini-checurilor cu pudră de fructe	116
Tabelul 4.13	Analiza parametrilor senzoriali a mini-checurilor cu pudră de fructe	117
Tabelul 4.14	Conținutul de carotenoide în mini-checuri cu pudră din fructe	119
Tabelul 4.15	Fracția masică de umiditate a mini-checurilor cu pudră de fructe	119

LISTA FIGURILOR

Fig. 1.1.	Formarea hidroperoxizilor din acidul linoleic la autooxidare	23
Fig. 1.2.	Mecanismul de descompunere a hidroperoxizilor și de formare a produșilor secundari	25
Fig. 1.3.	Mecanismul oxidării acidului linoleic cu oxigen singlet	27
Fig. 1.4.	Stabilizarea prin rezonanță a radicalului fenoxi	36
Fig. 2.1.	Schema de obținere a extractelor din pudră vegetală	52
Fig. 2.2.	Schema de lucru	53
Fig. 3.1.	Conținutul de acid L-ascorbic în extracte vegetale cercetate, mg/100g	62
Fig. 3.2.	Conținutul total de polifenoli în extracte vegetale cercetate, mg GAE/100g	63
Fig. 3.3	Activitatea antioxidantă în extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe.	63
Fig. 3.4	Activitatea antioxidantă a uleiului cu extracte liposolubile <i>in vitro</i>	68
Fig. 3.5	Spectrul MS2 pentru pentanal	73
Fig. 3.6	Spectrul MS2 pentru hidroxi-hexanal	74
Fig. 3.7	Spectrul MS2 pentru hidroxi-hexenal	74
Fig. 3.8	Spectrul MS2 pentru hidroxi-heptanal	75
Fig. 3.9	Spectrul MS2 pentru octenal	75
Fig. 3.10	Spectrul MS2 pentru hidroxi-octadecanal	76
Fig. 3.11	Spectrul MS2 pentru PC(P-18:1/5:0 <oxo@C5>)	76
Fig. 3.12	Spectrul MS2 pentru PE(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	77
Fig. 3.13	Spectrul MS2 pentru PC(P-18:0/7:1 oxo@C7)	78
Fig. 3.14	Spectrul MS2 pentru PE(P-18:0/20:4 <OH>)	79
Fig. 3.15	Mecanismul de formare a pentanalului	90
Fig. 3.16	Mecanismul de formare a hexanalului	91
Fig. 3.17	Dinamica formării unor produși ai oxidării lipidice pentru fosfatidilcolină (PC) și fosfatidiletanolamină (PE): a-pentanal; b-hexanal; c-octenal; d-hidroxi-nonenal; e-hidroxi-octadecanal	92
Fig. 3.18.	Mecanismul de formare a octenalului	93
Fig. 3.19.	Mecanismul de formare a hidroxi-nonenalului	93
Fig. 3.20.	Mecanismul de formare a hidroxi-octadecanalului	94
Fig. 4.1.	Activitatea antioxidantă a bomboanelor în condițiile digestiei gastrice și intestinale	105

Fig. 4.2.	Probele de aluat: a)proba martor, b) proba cu adaos de pudră de cătină, c) proba cu adaos de pudră de măceș, d) proba cu adaos de pudră de păducel	107
Fig. 4.3.	Probele de aluat: PM - proba martor, GPC – gogoși cu adaos de pudră de cătină, GPM – gogoși cu adaos de pudră de măceș, GPP – gogoși cu adaos de pudră de păducel	110
Fig. 4.4.	Creșterea în volum a gogoșilor în timpul prăjirii, %	111
Fig. 4.5.	Diminuarea conținutului de ulei absorbit la prăjire, %	111
Fig. 4.6.	Gogoși cu pudră de fructe: a) PM, b)GPM5%; c)GPP5%; d) GPC5%	114
Fig. 4.7.	Activitatea antioxidantă a gogoșilor în condițiile digestiei gastrice și intestinale	115
Fig. 4.8.	Elasticitatea mini-checurilor cu adaos de pudră de fructe	120
Fig. 4.9.	Porozitatea mini-checurilor cu adaos de pudră de fructe	121
Fig. A1. 1.	Schema-bloc de fabricare a sosului îmbogățit cu extracte liposolubile din cătină, păducel și măceșe	146
Fig. A1. 2.	Schema bloc de fabricare a bomboanelor cu pudră din fructe de pădure	147
Fig. A1. 3.	Schema bloc de fabricare a gogoșilor cu pudră din fructe de pădure	148
Fig. A1. 4.	Schema bloc de fabricare a mini-checurilor cu pudră din fructe de pădure	149
Fig. A2. 1.	Act de testare și implementare a fructelor de măceșe	150
Fig. A3. 1.	Brevet de invenție nr. 1506, din 2020.03.05.	152
Fig. A3. 2.	Cerere de brevet de invenție de scurtă durată, nr. intrare 2225, data intrare 2021.07.29 (<i>hotărâre pozitivă</i>)	153

LISTA ABREVIERILOR

AA	activitate antioxidantă
CPC	mini-chem cu pudră de cătină
CPM	mini-chem cu pudră de măceșe
CPP	mini-chem cu pudră de păducel
BHA	hidroxianisol butilat
BHT	hidroxitoluen butilat
BPC	bomboane cu pudră de cătină
BPM	bomboane cu pudră de măceșe
BPP	bomboane cu pudră de păducel
CHH	7-(Dietilamino)-cumarin-3-carbohidrazidă
CID	disociere indusă de coliziune (eng. <i>collision induced dissociation</i>)
DAD	detector cu matrice de fotodiode (eng. <i>diode-array detector</i>)
DC și TC	diene și triene conjugate, u.c.
DDA	achiziție dependentă de date (eng. <i>Data Dependent Acquisition</i>)
ELC	extract liposolubil de cătină
ELM	extract liposolubil de măceșe
ELP	extract liposolubil de păducel
FT-MS	spectrometrie de masă transformare Fourier (eng. <i>Fourier transform mass spectrometry</i>)
GPC	gogoși cu pudră de cătină
GPM	gogoși cu pudră de măceșe
GPP	gogoși cu pudră de păducel
HNE	hidroxinonenal
HPLC	cromatografia lichidă de înaltă performanță (eng. <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IA	indice de aciditate, mgKOH/g
IP	indice de peroxid, $m_{echiv} O_2/kg$
LC-MS/MS	cromatografie lichidă – spectrometrie de masă tandem (eng. <i>Liquid Chromatography with tandem mass spectrometry</i>)
LPP	produși ai oxidării lipidice (eng. <i>lipid peroxidation products</i>)
MS2	spectrometrie de masă tandem (eng. <i>tandem mass spectrometry</i>)
oxPC	fosfatidilcolină oxidată
oxPE	fosfatidiletanolamină oxidată
PC	fosfatidilcolină
PE	fosfatidiletanolamină
PM	proba martor
PUFA	acizi grași polinesaturați (eng. <i>polyunsaturated fatty acids</i>)
SEC	sos cu extract de cătină
SEM	sos cu extract de măceșe
SEP	sos cu extract de păducel
GAE	echivalent de acid galic (eng. <i>gallic acid equivalents</i>)
HPSA	capacitatea de inhibare a peroxidului de hidrogen
ppm	părți pe milion sau părți milionimi
RT	timp de retenție (eng. <i>retention time</i>)

INTRODUCERE

Motivația alegerii subiectului. Dezvoltarea continuă a societății, globalizarea afectează inevitabil industria alimentară și procesul de producere a alimentelor. Alimentele de înaltă calitate sunt obținute prin procedee complexe, iar totalitatea proceselor la care sunt supuse influențează atât negativ cât și pozitiv produsul finit, ceea ce ar duce la modificarea calității acestora. Cauza majoră care duce la deteriorarea alimentelor este oxidarea (Siró et al., 2008; Kaur et al., 2011).

Oxidarea reprezintă un proces chimic prin care are loc modificarea acizilor grași, aminoacizilor și vitaminelor, în urma căruia sunt afectate caracteristicile organoleptice și nutriționale a alimentelor. Lipidele sunt principalele componente supuse oxidării, în urma căreia are loc reducerea calității produsului alimentar (Ghorbani Gorji et al., 2016; Caleja et al., 2017).

Oxidarea lipidelor din alimente este un proces complex care este influențat de diverși factori așa ca: structura chimică a alimentului; starea fizică; cantitatea și calitatea substanțelor cu rol antioxidant din aliment; modul de procesare, ambalare și condițiile de păstrare a alimentului.

Una din strategiile actuale folosite în industria alimentară cu scopul de a inhiba procesul de oxidare a lipidelor reprezintă utilizarea antioxidanților (Popovici et al., 2019d). Substanțele antioxidante reprezintă substanțe care prelungesc durata de păstrare a produselor alimentare prin a le proteja de diverse modificări care apar în urma procesului de oxidare .

Actualitatea și importanța temei abordate. În prezent, odată cu dezvoltarea societății, creșterea necesităților consumatorilor în domeniul industriei alimentare, apare necesitatea de a îmbunătăți calitățile senzoriale și organoleptice a produselor alimentare, obținerea unor produse alimentare cu valoare biologică sporită, stabilitate oxidativă și microbiologică; produse alimentare sigure și cu un termen optim de păstrare.

O preocupare permanentă a industriei alimentare moderne constă în asigurarea unui termen de păstrare optim pentru produsele alimentare. Una din cauzele principale ale degradării alimentelor complexe precum sunt produsele de patiserie (biscuiți, napolitane, produse cu cremă) constă în oxidarea complexului lipidic (Zahn et al., 2013; Patrignani et al., 2015; Ghorbani et al., 2016). Lipidele prezintă o fracție ușor alterabilă a alimentelor, deci durata și condițiile de păstrare a acestora depind, în mare măsură, de natura și concentrația lor. Drept consecințe ale acestui fenomen, cauzat de degradarea unor constituenți fragili ai fracției lipidice din alimente, pot fi apariția unui miros ranced, modificarea culorii, iar în unele cazuri și a texturii alimentelor, ceea ce influențează negativ calitățile senzoriale ale alimentelor (Anguelova et al., 2000). Valoarea nutrițională a alimentelor supuse degradării oxidative a fracției lipidice poate fi, de asemenea, afectată într-o măsură considerabilă. Dar cel mai important risc îl constituie ingerarea produselor

oxidării lipidice, deoarece acestea prezintă riscuri toxicologice enorme, iar în cazul utilizării pe un termen mai lung pot provoca apariția unor patologii degenerative ca arterioscleroza, cancerul ș.a. În materialele biologice lipidele sunt protejate de oxidare prin prezența antioxidanților și a membranelor celulare, care diminuează accesul oxidanților spre fracțiile fragile (Ghorbani et al., 2016). În alimente complexe diminuarea impactului oxidării lipidice poate fi asigurat doar cu ajutorul ambalajelor adecvate și a antioxidanților, care blochează propagarea sau descompunerea hidroperoxizilor și se manifestă prin inhibarea procesului de oxidare. Produsele alimentare complexe fabricate industrial conțin, de regulă, antioxidanți de origine sintetică (galat de propil – E-311 sau de octil – E-312; butilhidroxianizol (BHA) – E-320, ș.a.), iar efectul acestora asupra sănătății umane nu este tocmai benefic.

În prezent în Uniunea Europeană, producătorii urmăresc posibilitatea de a înlocui substanțele sintetice cu cele naturale. O posibilitate sigură și eficientă ar fi utilizarea compușilor biologic activi extrași din sursele naturale de origine vegetală.

Fructele de pădure sunt bogate în antioxidanți, vitamine și substanțe minerale importante din punct de vedere nutrițional (Roman et al., 2013). În prezenta cercetare s-au studiat în special fructele de cătină, păducel și măceșe, care prezintă un concentrat natural de vitamine (C, P, B₁, B₂, E, K), carotenoide, acid folic, izoramnetol, acizi grași nesaturați și fitosteroli, acid nicotinic, ulei volatil etc. (Crețu et al., 2005).

Cercetările privind valorificarea fructelor de pădure și obținerea extractelor liposolubile sunt în continuă dezvoltare, așa cum acestea prezintă un potențial ingredient bogat în compuși biologic activi pentru produsele alimentare funcționale. Asocierea fructelor de pădure cu prevenirea afecțiunilor cardiovasculare și cancer este argumentată prin conținutul bogat de antioxidanți (carotenoide, vitamina C) și fitonutrienți (Puupponen-Pimiä et al., 2002; Lõugas, 2006; Halliwell, 2009).

Extractele naturale de origine vegetală sunt o bună alternativă pentru aditivii alimentari sintetici, de asemenea îmbogățind valoarea nutritivă a produsului alimentar (Rasooli, 2007; Pasqualone et al., 2015; Caleja et al., 2017). Au fost obținute produse de patiserie, produse alimentare din carne, lactate cu adaos de extracte naturale din plante aromatice, condimente, pudră din fructe (Reddy et al., 2005; Bajaj et al., 2006; Shah et al., 2014; Caleja et al., 2015b; 2015a; 2017). În prezent tot mai mulți producători din Industria Alimentară tind să înlocuiască aditivii alimentari sintetici cu substanțe naturale, componenți biologic activi obținuți din resurse naturale de origine vegetală care să prezinte stabilitate și să fie sigure pentru consum.

Aferent prezentei lucrării, au fost efectuate mai multe cercetări privind evaluarea stabilității oxidative a extractelor liposolubile cât și a produselor alimentare funcționale cu conținut lipidic sporit

în cadrul Universității Tehnice din Moldova cât și în alte laboratoare dotate în acest scop (Haritonov et al., 2018; Ghendov-Mosanu et al., 2020a; 2020b; Sturza et al., 2020; Sandulachi et al., 2021).

Scopul și obiectivele cercetării constă în elucidarea modificărilor chimice care au loc pe parcursul oxidării lipidice, stabilizarea uleiurilor vegetale și evaluarea impactului extractelor liposolubile asupra stabilității oxidative a produselor alimentare complexe prin optimizarea tehnologiei de fabricație.

Obiectivul general al lucrării constă în constă în aprecierea stabilității uleiurilor vegetale în dependență de compuși chimici care se formează în procesul de oxidare lipidică, stabilizarea uleiurilor vegetale și evaluarea impactului extractelor liposolubile asupra stabilității oxidative a produselor alimentare complexe prin optimizarea tehnologiei de fabricație.

Pentru realizarea acestui scop au fost propuse următoarele **obiective specifice**:

- Analiza mecanismelor de oxidare lipidică a uleiurilor vegetale, inclusiv determinarea modificărilor chimice care au loc pe parcursul oxidării lipidice în alimente complexe.
- Elaborarea tehnologiei de obținere a extractelor liposolubile din fructe de cătină, păducel și măceșe; caracterizarea compoziției chimice și a parametrilor cromatici CIElab.
- Stabilizarea uleiurilor vegetale cu extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe.
- Elaborarea tehnologiilor de obținere a unor produse alimentare complexe cu adaos de extracte liposolubile și pudre vegetale din cătină, păducel și măceșe.
- Caracterizarea complexului de compuși bioactivi din produse alimentare complexe fortificate; evaluarea activității antioxidante în condițiile digestiei *in vitro*.
- Optimizarea tehnologiei de fabricație a produselor alimentare complexe în baza caracteristicilor lor fizico-chimice și senzoriale.
- Evaluarea influenței extractelor liposolubile asupra stabilității oxidative în timp a produselor alimentare complexe cu conținut lipidic sporit.

Ipoteza cercetării constă în faptul că uleiurile vegetale și produsele alimentare cu conținut lipidic sporit pot fi stabilizate contra procesului de oxidare pe baza aplicării compușilor biologic activi din surse naturale.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese. Pentru realizarea lucrării au fost aplicate metode fizico-chimice clasice și de înaltă performanță. Pentru caracterizarea extractelor liposolubile au fost aplicate: indicatori fizico-chimici de calitate, analiza cromatografică HPLC. Capacitatea antioxidantă a fost determinată pentru extractele obținute (metode DPPH, HPSA), și pentru produsele complexe elaborate. A fost aplicată metoda de

spectrometrie tandem (LC-MS/MS) pentru identificarea produşilor oxidării lipidice, pentru cercetări *in situ*, au fost utilizate metode senzoriale, fizico-chimice și spectroscopia UV/Vis.

Importanța teoretică și inovația științifică a lucrării constă în argumentarea posibilității de utilizare a compușilor biologic activi din surse regenerabile de cătină, păducel, măceșe, identificarea condițiilor optime de obținere a extractelor liposolubile din surse vegetale autohtone cu potențial antioxidant sporit; argumentarea posibilității de utilizare a extractelor liposolubile și pudrelor vegetale autohtone pentru obținerea unor produse complexe. Această problemă a fost soluționată prin realizarea următoarelor cercetări:

- s-a demonstrat că pe parcursul depozitării uleiului de floare soarelui se desfășoară procesul de autooxidare lipidelor prin formarea și descompunerea hidroperoxizilor și formarea compușilor secundari de oxidare, predominant formarea aldehydelor cu diversă masă moleculară. S-a constatat că pierderea calității a uleiului de floare soarelui se desfășoară în timp în urma formării circa 60 de aldehyde cu masa moleculară mică;
- s-a argumentat posibilitatea de utilizare a compușilor biologic activi din surse vegetale regenerabile de origine autohtonă pentru obținerea extractelor liposolubile cu potențial antioxidant sporit;
- a fost elucidată influența extractelor liposolubile asupra stabilității oxidative a uleiurilor vegetale și s-a determinat activitatea antioxidantă, parametrii cromatici CIELab, indicatorii de calitate a extractelor liposolubile;
- s-a argumentat teoretic și experimental potențialul antioxidant sporit a pudrelor vegetale din surse vegetale autohtone și a extractelor liposolubile obținute prin determinarea indicatorilor de calitate, activității antioxidante și parametrilor cromatici CIELab.
- au fost obținute informații științifice noi despre mecanismul și dinamica formării produşilor oxidării lipidice pe parcursul proceselor oxidative.
- au fost elaborate tehnologii de fabricare a produselor complexe cu potențial antioxidant sporit pentru stabilizarea oxidativă a alimentelor.

Semnificația teoretică: Pentru prima dată a fost elaborată metodologia de stabilizare a uleiurilor vegetale din surse regenerabile autohtone; au fost obținute uleiuri cu extracte liposolubile din surse vegetale autohtone cu potențial antioxidant sporit; pentru prima dată a fost utilizată spectrometria de masă tandem pentru stabilirea dinamicii de formare a produşilor oxidării lipidice.

Lucrarea a fost efectuată în baza cercetărilor și experienței acumulate la realizarea următoarelor proiecte naționale și internaționale:

IntelWastes 2SOFT/1.2/83 INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES (2020-2022).

20.80009.5107.09 Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară (2020-2023).

19.80012.51.09A Produse funcționale obținuți prin valorificarea agenților naturali de textură și carotenoide (2019).

18.51.07.01A_PS Diminuarea contaminării materiei prime și produselor alimentare cu microorganismele patogene (2018-2019).

COST CA Action CA 15136 European Network to advance carotenoid research and applications in agro-food and health (EUROCAROTEN) (2018-2020).

Bursa de Excelență a Federației Mondiale a Savanților. Proiect "The antioxidant capacity of local berries lipophilic extracts of sea buckthorn (*Hippophae*), rosehip (*Rosa Canina*), hawthorn (*Crataegus*)", FMS (iunie 2019 - mai 2020).

Bursa Erasmus+ Proiect "Evaluation of oxidized Phosphatidylethanolamine and Phosphatidylcholine plasmalogens", Institutul de Chimie Bioanalitică, Facultatea de Chimie și Minerologie, Universitatea Leipzig, Germania (octombrie 2020 - februarie 2021).

Valoarea aplicativă a lucrării:

- În baza rezultatelor experimentale obținute au fost elaborate procedee de obținere a extractelor liposolubile din surse vegetale regenerabile;
- Au fost elaborate tehnologii de fabricare a următoarelor alimente complexe:
 - Sos cu conținut lipidic sporit pe bază de extracte liposolubile din cătină, măceșe și păducel;
 - Mini-checuri cu pudră din cătină, păducel și măceșe;
 - Gogoși cu pudră din cătină, păducel și măceșe;
 - Bomboane cu pudră din cătină, păducel și măceșe;
- A fost elucidat impactul pudrelor vegetale, extractelor liposolubile din fructe de cătină, păducel și măceșe asupra indicatorilor de calitate, parametrilor senzoriali, a duratei de păstrare, activității antioxidante și a stabilității oxidative a alimentelor complexe elaborate.

Aprobarea lucrării la foruri științifice naționale și internaționale. Rezultatele obținute pe parcursul realizării lucrării au fost prezentate și discutate la 17 conferințe naționale și internaționale: Conferința Internațională "Modern Technologies in the Food Industry", Chișinău (2018); Simpozion Internațional "EuroAliment", Galați, România (2019); Conferința studenților, masteranzilor și doctoranzilor, Chișinău (2016, 2019, 2020); Sesiune națională de comunicări științifice studențești, Științe ale naturii și exacte, USM, Chișinău (2017); Conferința internațională "Achievements and perspectives of modern chemistry", Chișinău (2019); Colocviu Franco-Român

de Chimie Aplicată - COFrRoCA, Bacău, România (2018); Conferința internațională "Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry", Chișinău (2019); Conferința internațională " Days of the Academy of Technical Sciences of Romania", Chișinău (2019); Conferința internațională științifică și practică specializată " Resource and Energy Saving Technologies of Production and Packing of Food Products as the Main Fundamentals of Their Competitiveness ", Kiev, Ucraina (2019); Conferința internațională "Prospects and problems of research and education integration into the European area", Cahul (2021); Conferința internațională "Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building", Bacău, România (2021); International Salon of Scientific Research, Innovation and Inventions PRO INVENT, Cluj-Napoca, România (2018); International Salon of Scientific Research, Innovation and Inventions INVENTICA, Iași, România (2018); Exhibition of Innovation and Research – UGAL, Galați, România (2019); International Specialized Exhibition INFOINVENT, Chișinău (2019); European Exhibition of Creativity and Innovation EUROINVENT, Iași, România (2021).

Publicații la tema tezei. Rezultatele cercetării și problemele abordate în teză au fost publicate în 23 lucrări științifice, inclusiv 5 articole științifice, 1 brevet de invenție, 1 cerere de brevet, 16 articole în culegeri și rezumate la manifestări științifice naționale și internaționale.

Sumarul capitolelor tezei. Lucrarea este expusă pe 112 pagini dactilografiate și include următoarele capitole: adnotare în limbile română, rusă și engleză, introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie cu 291 surse și 3 anexe. Lucrarea este ilustrată cu 38 tabele și 41 figuri.

În **Introducere** sunt relevate motivația alegerii subiectului de cercetare, actualitatea și importanța temei abordate, scopul și obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, sinteza metodologiei de cercetare, importanța teoretică și inovația științifică, valoarea aplicativă a rezultatelor obținute și sumarul capitolelor tezei.

În Capitolul 1 **Evoluția stabilității oxidative a uleiurilor vegetale și a fracției lipidice din alimente complexe** – este redată caracteristica generală a uleiurilor vegetale, stabilitatea oxidativă și mecanismul de oxidare a lipidelor; sunt expuși factorii care afectează mecanismul oxidării lipidice; impactul oxidării lipidice asupra proprietăților senzoriale a alimentelor complexe; caracteristica complexului antioxidant din produse horticoale locale.

În Capitolul 2 **Materiale și metode** – sunt descrise materii prime și reactivi utilizați în cadrul cercetărilor realizate; sunt descrise metodele fizico-chimice de analiză a extractelor liposolubile din surse vegetale și de identificare a produșilor oxidării lipidice; este descrisă metodologia de determinare a indicatorilor de calitate a extractelor liposolubile și a produselor complexe elaborate.

În Capitolul 3 **Cercetarea caracteristicilor fizico-chimice și a potențialului antioxidant a extractelor liposolubile** – este descrisă tehnologia de obținere a extractelor liposolubile din surse vegetale regenerabile; sunt determinați indicatorii de calitate, parametrii cromatici, activitatea antioxidantă și stabilitatea oxidativă a extractelor pe parcursul stocării; a fost cercetată intensitatea formării produșilor oxidării lipidice în timp.

În Capitolul 4 **Tehnologii de fabricare a produselor complexe pe bază de pudră vegetală din fructe și extracte liposolubile** - sunt descrise tehnologiile de obținere a produselor alimentare complexe cu potențial antioxidant sporit; s-au studiat indicatorii de calitate, parametrii cromatici, activitatea antioxidantă și stabilitatea oxidativă a alimentelor complexe.

Cuvinte-cheie: ulei vegetal, extract liposolubil, stabilitate oxidativă, alimente complexe, calitate.

1. EVOLUȚIA STABILITĂȚII OXIDATIVE AI ULEIURILOR VEGETALE ȘI A FRAȚIEI LIPIDICE DIN ALIMENTE COMPLEXE

Oxidarea lipidelor este una dintre cauzele majore ale deteriorării calității în alimentele naturale și procesate. Deteriorarea oxidativă este o mare preocupare economică în industria alimentară, deoarece afectează multe caracteristici de calitate, cum ar fi aroma, culoarea, textura și valoarea nutrițională a alimentelor, compuși potențial toxici.

1.1. Stabilitatea oxidativă ai uleiurilor vegetale

Stabilitate oxidativă este rezistența uleiurilor la oxidare în timpul procesării și depozitării (Guillén et al., 2002). Rezistența la oxidare poate fi exprimată ca perioada de timp necesară pentru a atinge punctul critic de oxidare, indiferent dacă este vorba de o schimbare senzorială sau de o accelerare bruscă a procesului oxidativ (Silva et al., 2001). Stabilitatea oxidativă este un indicator important pentru a determina calitatea uleiului și durata de valabilitate (Hamilton 1994) deoarece compușii cu masă moleculară scăzută (LPP) sunt produși în timpul oxidării.

Produșii oxidării fac uleiul mai puțin acceptabil sau inacceptabil pentru consumatori sau pentru uz industrial ca ingredient alimentar. Oxidarea uleiului distruge, de asemenea, acizii grași esențiali și produce compuși toxici și polimeri oxidați. Oxidarea uleiului este foarte importantă în ceea ce privește gustul, calitatea nutrițională și toxicitatea uleiurilor comestibile. Diferite mecanisme chimice, autoxidarea și fotooxidarea, sunt responsabile de oxidarea uleiurilor comestibile în timpul procesării și depozitării, în funcție de tipurile de oxigen. Două tipuri de oxigen pot reacționa cu uleiurile comestibile: oxigenul triplet atmosferic, $^3\text{O}_2$ și oxigenul singlet, $^1\text{O}_2$. $^3\text{O}_2$ atacă catenele hidrocarbonate lipidice și provoacă autooxidarea, care este o reacție în lanț a radicalilor liberi.

Fotooxidarea uleiurilor comestibile are loc în prezența luminii, a sensibilizatorilor și a oxigenului atmosferic, în care este produs $^1\text{O}_2$. Oxigenul electrofil nonradicalic reacționează ușor cu compuși cu densități mari de electroni, cum ar fi legăturile duble ale acizilor grași nesaturați. $^1\text{O}_2$ are o energie de 93,6 kJ deasupra stării fundamentale de $^3\text{O}_2$ (Ayala et al., 2014). $^1\text{O}_2$ cu energie ridicată în soluție este dezactivat prin transferul energiei sale în solvent, iar durata sa de viață depinde de solvent. Durata de viață a oxigenului singlet este de aproximativ 2,17 și 700 μs în apă, hexan și, respectiv, tetraclorură de carbon (Thorning et al., 2020).

Oxidarea uleiurilor comestibile este influențată de un aport de energie, cum ar fi lumina sau căldura, compoziția acizilor grași, tipurile de oxigen și compuși minori, cum ar fi metalele, pigmentii, fosfolipidele, acizi grași, mono- și diacilgliceroli, compușii oxidați termic și

antioxidanții. S-au făcut multe eforturi pentru a îmbunătăți stabilitatea oxidativă a uleiurilor prin studii sistematice asupra efectelor acestor factori (Akoh et al., 2002).

1.2. Mecanismul oxidării lipidelor

Autoxidarea uleiurilor, reacția în lanț a radicalilor liberi, include etapele de inițiere, propagare și întrerupere (terminare) redată în Tabelul 1.1.

Tabelul 1.1 Mecanismul general de oxidare a lipidelor

Etapa de oxidare	Mecanismul
Inițiere	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
Propagare	$R\cdot + {}^3O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
Terminare	$ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR$ $R\cdot + R\cdot \rightarrow RR$ (R : lipid alchil)

*după: (Frankel et al., 2012)

Autoxidarea uleiurilor este condiționată de apariția radicalilor liberi ai acizilor grași sau ai acilglicerolilor. Acizii grași sau acilglicerolii se află în stări singulare nonradicalice, iar reacția acizilor grași cu starea radicală a 3O_2 atmosferic este termodinamic nefavorabilă datorită conservării electronice a spinului (Shahidi, 2005; Zielinski et al., 2017). Atomul de hidrogen din acizii grași sau din acilgliceroli este îndepărtat și radicalii alchil lipidici sunt produși în etapa de inițiere. Căldura, catalizatorii metalici și lumina ultravioletă și vizibilă pot accelera formarea radicalilor liberi de acizi grași sau acilgliceroli. Energia necesară pentru îndepărtarea hidrogenului din acizii grași sau din acilgliceroli depinde de poziția hidrogenului. Atomii de hidrogen din pozițiile alilice sunt scindați cu ușurință.

Tabelul 1.2 Hidroperoxizii acizilor grași la autooxidare*

Acid gras	Hidroperoxizi la	Cantitatea relativă, %
Acid oleic	C8	26-28
	C9	22-25
	C10	22-24
	C11	26-28
Acid linoleic	C9	48-53
	C13	48-53
Acid linolenic	C9	28-35
	C12	8-13
	C13	10-13
	C16	28-35

*după: (Yin et al., 2011; Frankel et al., 2012)

Hidrogenul de la C11 al acidului linoleic este îndepărtat la 50 kcal/mol. Energia necesară pentru îndepărtarea hidrogenului în C8 și C14 a acidului linoleic este de 75 kcal/mol și energia de disociere homolitică între hidrogen și C17 sau C18 este de aproximativ 100 kcal/mol (Akoh et al., 2002). După scindarea hidrogenului din poziția alilică favorabilă C11 se formează radicalul liber stabilizat prin efecte electromere. Hibridii de rezonanță (fig 1.1) explică schimbarea poziției legăturilor duble și formarea sistemelor conjugate. Odată cu schimbarea poziției, are loc și schimbarea configurației geometrice la legătura dublă din *cis*- în *trans*-. Autooxidarea acizilor linoleici și linolenici produce numai produse cu legături duble conjugate. Cantitatea izomerilor poziționali hidroperoxidici formați în autooxidarea acizilor oleici, linoleici și linolenici sunt prezentați în Tabelul 1.2.

Radicalul lipidic alchil format (cu legături duble conjugate) reacționează cu $^3\text{O}_2$ și formează un radical peroxid lipidic, un alt radical reactiv. Reacția dintre radicalul lipidic alchil și $^3\text{O}_2$ are loc foarte rapid la presiunea normală a oxigenului și, în consecință, concentrația radicalului lipidic alchil este mult mai mică decât cea a radicalului lipidic peroxidic (Aidos et al., 2002; Collin, 2019). Radicalul lipidic peroxidic extrage hidrogenul din alte molecule lipidice și reacționează cu hidrogenul pentru a forma hidroperoxid și un alt radical alchil lipidic. Acești radicali catalizează reacția de oxidare, iar autooxidarea este numită reacție în lanț a radicalilor liberi. Fig. 1.1 prezintă formarea hidroperoxidului în autooxidarea acidului linoleic.

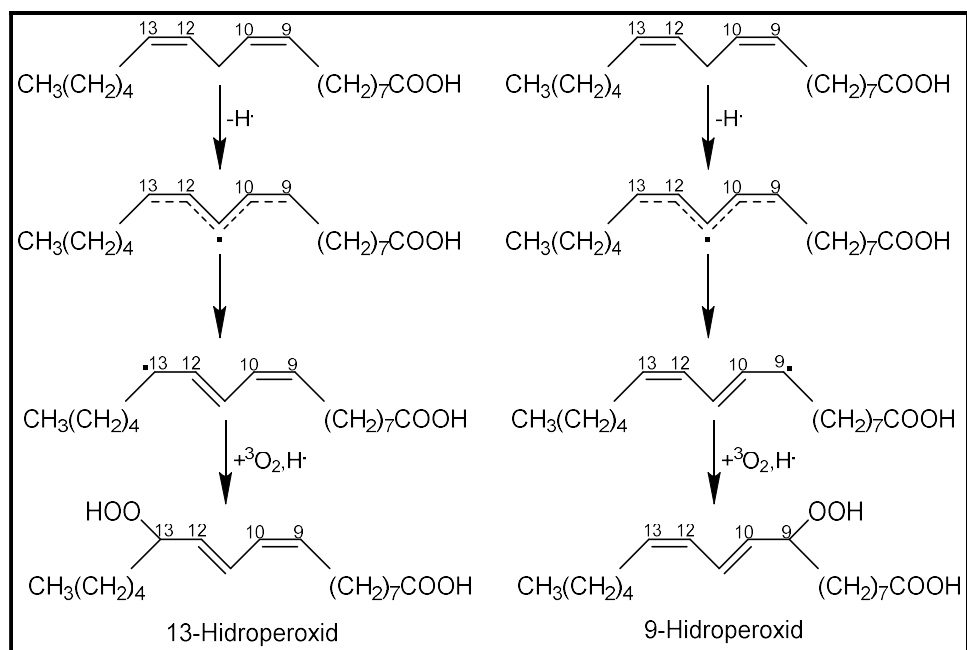


Fig. 1.1. Formarea hidroperoxidilor din acidul linoleic la autooxidare (Gardner, 1989; Frenette et al., 2008; Collin, 2019)

Ratele de formare a radicalului lipidic peroxidic și a hidroperoxidului depind doar de disponibilitatea oxigenului și temperatură (Velasco et al., 2004). Când radicalii reacționează între ei, se produc specii non-radicale și reacția se întrerupe. Produsele primare de oxidare, hidroperoxizii lipidici, sunt relativ stabile la temperatura camerei și în absența metalelor. Cu toate acestea, în prezența metalelor sau la temperaturi ridicate, acestea sunt ușor descompuse în radicali alcoxi și apoi formează aldehide, cetone, acizi, esteri, alcooli și hidrocarburi cu catene scurte. Cea mai probabilă cale de descompunere a hidroperoxidului este un clivaj homolitic a legăturilor dintre atomii de oxigen, în rezultat sunt produși radicali alcoxi și hidroxi. Energia de activare pentru scindarea legăturii oxigen-oxigen este cu 46 kcal/mol mai mică decât cea pentru scindarea legăturii oxigen-hidrogen (Frankel, 2012). Radicalul alcoxi suferă apoi β -scisiunea homolitică a legăturii carbon-carbon și produce compuși oxo și radicali alchil saturați sau nesaturați (Fig. 1.2). După rearanjarea electronică, adăugarea radicalului hidroxil sau transferul de hidrogen, ultimii produși secundari de oxidare a lipidelor sunt în mare parte aldehide cu greutate moleculară mică, cetone, alcooli și hidrocarburi cu lanț scurt, așa cum se arată în Tabelul 1.3. Timpul pentru formarea produsului secundar din produsul principal de oxidare, hidroperoxidul, variază în funcție de diferite uleiuri. Produsele secundare de oxidare se formează imediat după formarea hidroperoxidului în uleiurile de măsline și rapiță. Cu toate acestea, în uleiurile de floarea-soarelui și de sofrănel, se formează produse secundare de oxidare atunci când concentrația de hidroperoxizi este apreciabilă (Guillén et al., 2002).

Tabelul 1.3. Produsele secundare ale oxidării acizilor grași*

Clasa	Acid oleic	Acid linoleic	Acid linolenic
Aldehide	Octanal	Pentanal	Propanal
	Nonanal	Hexanal	Butanal
	Dec-2-enal	Oct-2-enal	But-2-enal
		Non-2-enal	Pent-2-enal
		Deca-2,4-dienal	Hex-2-enal
			Nona-3,6-dienal
			Decatrienal
Derivații acizilor carboxilici	Heptanoat de metil	Heptanoat de metil	Heptanoat de metil
	Octanoat de metil	Octanoat de metil	Octanoat de metil
	8-oxooctanoat de metil	8-oxooctanoat de metil	Nonanoat de metil
	9-oxononanoat de metil	9-oxononanoat de metil	9-oxononanoat de metil
	10-oxodecanoat de metil	10-oxodecanoat de metil	10-oxodecanoat de metil
	10-oxodec-8-enoat de metil		
	11-oxoundec-9-enoat de metil		
Alcooli	Heptan-1-ol	Pentan-1-ol	
		Oct-1-en-3-ol	
Hidrocarburi	Heptan	Pentan	Etan
	Octan		Pentan

*după: (Choe et al., 2006)

Majoritatea produşilor de descompunere ai hidroperoxizilor sunt responsabili pentru aroma rancedă din uleiul comestibil oxidat. Compuşii carbonil alifatici au o influenţă mai mare asupra aromei uleiului oxidat datorită valorilor lor scăzute. Pragul de valori pentru hidrocarburi, alcanal, alca-2-enal și *trans*-alca-2,4-dienal sunt de la 90 la 2150; de la 0,04 la 1; de la 0,04 la 2,5 și respectiv de la 0,04 la 0,3 ppm (Frankel, 1985). Hexanal (23,5%) și dec-2-enal (34,3%) și hept-2-enal (29,5%) și *trans*-oct-2-enal (18,1%), au fost principalii compuși volatili detectați prin metoda microextracției în fază solidă în uleiuri de soia și porumb (valoarea peroxidului de 5 mechiv O₂/kg) (Stenson et al., 2002).

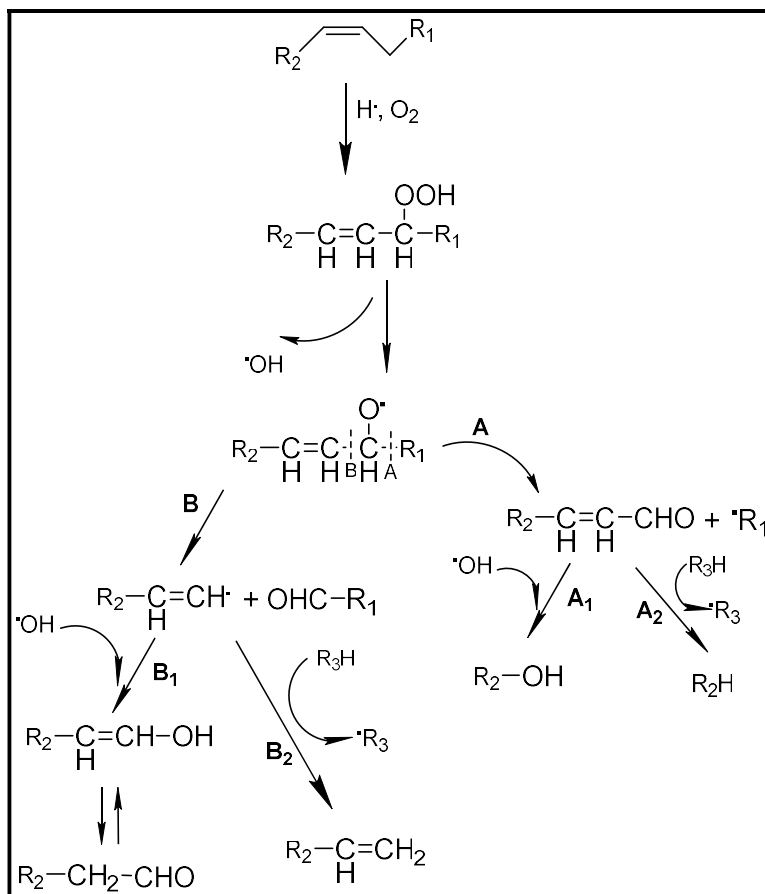


Fig. 1.2. Mecanismul de descompunere a hidroperoxizilor și de formare a produşilor secundari (Choe et al., 2006)

Pentanalul, hexanalul, propenalul și deca-2,4-dienal sunt prezenți în cantități mari în ulei vegetal depozitat neacoperit la 60°C (Gawrysiak-Witulska et al., 2012). Oamenii de știință au raportat că *trans*, *cis*-deca-2,4-dienal a fost cel mai semnificativ compus în determinarea aromei oxidate a uleiului, urmat de *trans*-deca-2,4-dienal, *trans*, *cis*-hepta-2,4-dienal, oct-1-en-3-ol, butanal și hexanal (Frankel, 1985). Indicii de hexanal, pentanal și deca-2,4-dienal au fost utilizați

ca indicatori pentru a determina gradul de oxidare a uleiului (Sionek et al., 2013; Xu et al., 2017). S-a raportat că *trans*-hex-2-enal și *trans*-, *cis*-deca-2,4,7-trienal și oct-1-en-3-ona dau aromă de iarbă și de pește în ulei oxidat (Frankel, 2012). Niciun compus aromatic unic nu este în principal responsabil pentru aroma oxidată a uleiurilor vegetale.

Oxidarea uleiului este accelerată de lumină, în special în prezența sensibilizatorilor precum clorofilele. Sensibilizatorii în stare singlet absorb lumina foarte rapid, în picosecunde și devin excitați. Sensibilizatorii singlet excitați pot reveni la starea lor de bază prin emisie de lumină, conversie internă sau traversare intersistemică. Fluorescența și căldura sunt produse prin emisia de lumină și, respectiv, prin conversie internă. Trecerea intersistemului are ca rezultat starea de triplet excitată a sensibilizatorilor. Sensibilizatorii triplet excitați pot accepta hidrogen sau un electron din substrat și pot produce radicali (tip I). Sensibilizatorii triplet excitați reacționează cu $^3\text{O}_2$ și produc anion superoxid prin transfer de electroni. Anionul superoxid produce peroxid de hidrogen, una dintre speciile reactive de oxigen prin dismutație spontană, iar reacția peroxidului de hidrogen cu superoxizi are ca rezultat formarea oxigenului singlet prin reacția Haber-Weiss în prezența metalelor de tranziție precum fierul sau cuprul (Krumova et al., 2016).

Când se formează hidroperoxidul, se produce migrarea dublei legături și formarea acidului gras *trans*-, producând atât hidroperoxizi conjugați, cât și neconjugați (Tabelul 1.4).

Tabelul 1.4. Hidroperoxizii acizilor grași formați prin oxidarea oxigenului singlet

Acizi grași	Hidroperoxizi la	Cantitatea relativă, %	Tipul de acid
Acid oleic	C9	48	
	C10	52	
Acid linoleic	C9	32	Conjugat
	C10	17	Neconjugat
	C12	17	Neconjugat
	C13	34	Conjugat
Acid linolenic	C9	23	Conjugat
	C10	13	Neconjugat
	C12	12	Conjugat
	C13	14	Conjugat
	C15	13	Neconjugat
	C16	25	Conjugat

*după: (Choe et al., 2006)

Producerea de hidroperoxizi neconjugați nu este observată în autooxidare. Fig. 1.3 prezintă calea de oxidare a acidului linoleic cu $^1\text{O}_2$. Hidroperoxizii formați prin oxidarea $^1\text{O}_2$ sunt descompuși prin aceleași mecanisme ca și pentru hidroperoxizii formați prin $^3\text{O}_2$ în autooxidare.

Oxidarea cu $^1\text{O}_2$ în acidul oleic produce mai mult dec-2-enal și octan, doi dintre produșii de descompunere ai hidroperoxidului, decât o face autooxidarea (Frankel, 2012).

Conținutul de octanal și 10-oxodecanoat în oleatul autooxidat a fost mai mare decât cel al oleatului oxidat de $^1\text{O}_2$. Hept-2-enal și but-2-enal au fost vizibili în acizii linoleici și linolenici $^1\text{O}_2$ -oxidați, în timp ce erau neglijabili în acizii linoleici și linolenici autooxidați. Heptenal s-a format în uleiul vegetal oxidat cu $^1\text{O}_2$ în prezența clorofilei și a luminii (Min et al., 2003). O aromă de fasole, care este o aromă unică și nedorită în uleiul vegetal cu o valoare scăzută a peroxidului, a fost o problemă la nivel internațional (Wszelaki et al., 2005).

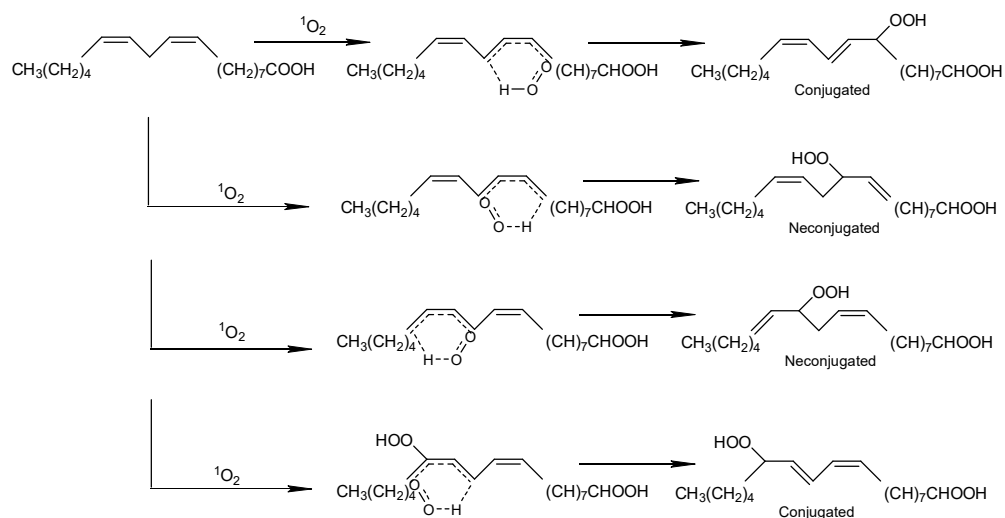


Fig. 1.3. Mecanismul oxidării acidului linoleic cu oxigen singlet (Velasco et al., 2004)

Cercetătorii au indicat cu tărie că aroma neplăcută a uleiului de vegetal poate fi redusă sau eliminată prin îndepărtarea clorofilelor din ulei în timpul procesării. În prezent, industria uleiului de soia îndepărtează eficient clorofilele din uleiul de soia folosind materiale de înălbire în timpul procesului de rafinare, iar aroma de fasole nu mai este o problemă serioasă în uleiul de soia (Min, et al., 2003).

1.3. Influența factorilor chimici asupra stabilității uleiurilor vegetale

Oxidarea uleiului este influențată de compoziția acizilor grași ai uleiului, procesarea uleiului, energia căldurii sau luminii, concentrația și tipul de oxigen și acizii grași liberi, mono- și diacilglicerolii, metalele de tranziție, peroxizi, compuși oxidați termic, pigmenți și antioxidanți.

Acești factori afectează interactiv oxidarea uleiului și nu este ușor să se diferențieze efectul individual al factorilor.

1.3.1. Compoziția acizilor grași din uleiuri vegetale

Uleiurile care sunt mai nesaturate sunt oxidate mai repede decât uleiurile mai puțin nesaturate (Parker et al., 2003). Pe măsură ce crește gradul de nesaturare, crește atât rata de formare, cât și cantitatea de compuși de oxidare primară acumulată la sfârșitul perioadei de inducție (Martín-Polvillo et al., 2004). Uleiul de floarea-soarelui, soia sau șofrănel (valori de iod > 130) depozitate în întuneric a prezentat o perioadă de inducție semnificativ mai scurtă ($P < 0,05$) decât uleiul de cocos sau de palmier a cărui valoare de iod este mai mică de 20 (Tan et al., 2002). Uleiurile cu conținut ridicat de acid oleic și stearic prin suprimarea expresiei genice a semințelor oleaginoase sau ulei de soia hidrogenat au prezentat o stabilitate autooxidativă mai mare (Liu et al., 2002).

Rata de autooxidare depinde în mare măsură de viteza de formare a radicalilor de acizi grași sau de acilglicerol alchil, iar rata de formare a radicalilor liberi depinde în principal de tipul de acid gras sau de tipul acilglicerolilor. Rata relativă de autooxidare a acizilor oleic, linoleic și linolenic a fost raportată de la 1:40 la 50:100 pe baza absorbției de oxigen (Frankel, 2012). Diferența de rată de oxidare cu O_2 dintre acizii grași este mai mică decât cea pentru autooxidare. Tipul acizilor grași polinesaturați, diene sau triene neconjugate sau conjugate, are un efect redus asupra reacției dintre lipide și 1O_2 (Chen et al., 2011).

1.3.2. Acizi grași liberi, mono- și diacilgliceroli

Uleiul brut conține acizi grași liberi, iar prelucrarea uleiului, cum ar fi rafinarea, scade conținutul de acizi grași liberi. Uleiul vegetal brut conține aproximativ 0,7% acizi grași liberi; cu toate acestea, uleiul rafinat conține 0,02% acizi grași liberi (Rakotondramavo et al., 2019). Acizii grași liberi sunt mai susceptibili la autooxidare decât acizii grași esterificați (I. et al., 2016). Acizii grași liberi acționează ca prooxidanți în uleiul comestibil (Yun et al., 2012). Au grupe hidrofile și hidrofobe în aceeași moleculă și preferă să fie concentrate pe suprafața uleiurilor comestibile. Grupările carboxi hidrofile ale acizilor grași liberi nu se vor dizolva cu ușurință în uleiul comestibil hidrofob și sunt prezente pe suprafața uleiului comestibil. Cercetătorii au raportat că acizii grași liberi scad tensiunea superficială a uleiului comestibil și cresc rata de difuzie a oxigenului din ulei pentru a accelera oxidarea uleiului. Mono- și diacilglicerolul, de obicei prezente de la 0,07% până la 0,11% și de la 1,05% la 1,20% în uleiul vegetal, respectiv, au acționat ca prooxidanți pentru a crește oxidarea la 55°C în întuneric (Kim et al., 2012; Yun et al., 2012). Mono- și diacilglicerolii, care au grupări libere hidroxil cu caracter hidrofil și rest hidrocarbonat hidrofob, scad tensiunea superficială a uleiului comestibil și cresc viteza de difuzie a oxigenului spre ulei pentru a accelera oxidarea acestuia. Mono- și diacilglicerolii trebuie eliminați din ulei în timpul procesului de rafinare a uleiului pentru a îmbunătăți stabilitatea oxidativă a uleiurilor comestibile (Kim et al., 2012).

1.3.3. Metalele

Uleiul conține metale de tranziție precum fierul sau cuprul. De exemplu, uleiul de floarea soarelui presat la rece conține cupru–5.2 ppb și respectiv fier–0.26 ppm. Cu toate acestea, rafinarea reduce conținutul lor. Uleiurile comestibile fabricate fără rafinare, precum uleiul de măsline extravirgin și uleiul de susan, conțin cantități relativ mari de metale de tranziție (

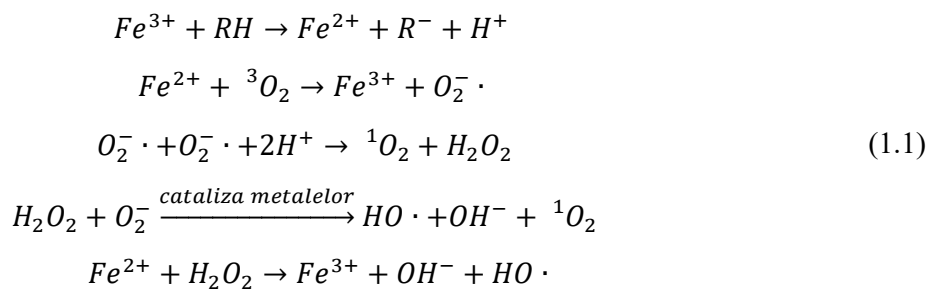
Tabel 1.5). Metalele cresc rata de oxidare a uleiului datorită reducerii energiei de activare a etapei de inițiere în autooxidare până la 63-104 kJ/mol (Zielinski et al., 2017). Metalele reacționează direct cu lipidele pentru a produce radicali alchil lipidici. De asemenea, produc specii de oxigen reactiv, cum ar fi 1O_2 și radical hidroxi din 3O_2 și, respectiv, peroxid de hidrogen (Carvajal et al., 2009).

Tabel 1.5. Conținutul de fier și cupru în uleiurile comestibile*

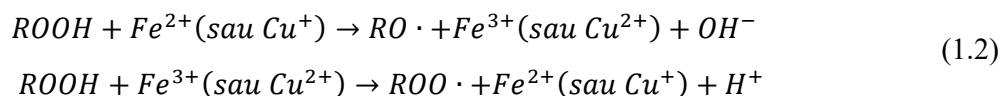
Uleiuri	Conținutul de metale	
	Cupru (ppb)	Fier (ppm)
Ulei de floarea soarelui presat la rece	5,2	0,26
Ulei de măsline rafinat	15	0,08
Ulei de soia rafinat	2,5	0,20
Ulei din semințe de susan presat la rece	16	1,16
Ulei de soia crud	13,2	2,80
Ulei de măsline virgin	9,8	0,73

*după: Choe et al., 2006.

Radicalii alchil lipidici și speciile de oxigen reactiv accelerează oxidarea uleiului. Cuprul accelerează descompunerea peroxidului de hidrogen de 50 de ori mai rapid decât ionul feros (Fe^{2+}), iar ionul feros acționează de 100 de ori mai rapid decât ionul feric (Fe^{3+}) (1.1):



De asemenea, metalele accelerează autooxidarea uleiului prin descompunerea hidroperoxidilor (Bastos et al., 2010; Liu, 2018) (1.2):



Fe^{2+} este mult mai activ cu o rată de $1,5 \times 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Halliwell et al., 2015) decât Fe^{3+} în descompunerea hidroperoxidilor lipidici pentru a cataliza autooxidarea (Liu, 2018; Cengiz et al., 2019). Fe^{3+} provoacă, de asemenea, descompunerea compușilor fenolici precum acidul cafeic în uleiul de măsline și scade stabilitatea oxidativă a uleiului (Keceli et al., 2002). Oamenii de știință au raportat că activitatea prooxidantă a fierului a fost suprimată de lactoferină în oxidarea uleiului vegetal de la 50°C la 120°C , posibil datorită capacității de legare a lactoferinei de către fier. Epuizarea fierului din împrejurimi de către lactoferină poate suprima oxidarea uleiului catalizată de fier (Shiota et al., 2006).

1.3.4. Fosfolipidele

Uleiurile brute conțin fosfolipide precum fosfatidiletanolamină, fosfatidilcolină, fosfatidilinozitol, fosfatidilserină și acid fosfatidic, dar cele mai multe dintre ele sunt îndepărtate prin prelucrare, cum ar fi degumarea. Uleiul vegetal brut conține fosfatidilcolină și fosfatidiletanolamină de la 500,8 și, respectiv, 213,6 ppm. Cu toate acestea, uleiul rafinat, decolorat și dezodorizat conține între 0,86 și 0,12 ppm de fosfatidilcolină și fosfatidiletanolamină, respectiv (Chandran et al., 2017). Fosfolipidele acționează ca antioxidanți și prooxidanți în funcție de concentrația lor și prezența metalelor (Lyberg et al., 2005). Mecanismul efectelor antioxidante ale fosfolipidelor nu a fost încă elucidat în detaliu, dar gruparea polară joacă un rol important, iar fosfolipidele care conțin azot, cum ar fi fosfatidilcolina și fosfatidiletanolamina, sunt antioxidanți eficienți în majoritatea condițiilor (Burri et al., 2012; Cengiz et al., 2019).

Fosfolipidele încetinesc oxidarea uleiului prin sechestrarea metalelor, activitatea antioxidantă maximă a fost între 3 și 60 ppm. Oxidarea uleiului vegetal a scăzut cu adăugarea a 5-10 ppm fosfolipide iar o cantitate mai mare de fosfolipide a acționat ca prooxidanți. A fost raportat că fosfolipidele au acționat ca antioxidanți numai în prezența Fe^{2+} prin chelarea fierului. În uleiul purificat, care nu conținea metale, fosfolipidele au funcționat ca prooxidanți. Fosfolipidele au grupări hidrofile și hidrofobe în aceeași moleculă. Grupurile hidrofile ale fosfolipidelor se află la suprafața uleiului, iar cele hidrofobe se află în uleiul comestibil. Fosfolipidele scad tensiunea superficială a uleiului alimentar și cresc viteza de difuzie a oxigenului în ulei pentru a accelera oxidarea acestuia. Oxidarea uleiului la întuneric la 60°C a fost mai redusă cu acid fosfatidic și fosfatidiletanolamină, urmată de fosfatidilcolină, fosfatidilglicerol și fosfatidilinozitol (Reis et al., 2012; Sousa et al., 2017).

1.4. Influența factorilor fizici asupra stabilității uleiurilor vegetale

Metoda de prelucrare a uleiului afectează stabilitatea oxidativă a acestuia. Uleiul brut a fost cel mai stabil la oxidare, urmat de ulei dezodorizat, degumat, rafinat și decolorat în timpul depozitării de 6 zile la 55°C în întuneric (Zebib et al., 2015). S-a sugerat că stabilitatea oxidativă mai mare a uleiului brut decât uleiul rafinat se datorează parțial concentrațiilor mai mari de tocoferoli din ulei brut (1670 ppm) decât uleiul rafinat (1546 ppm). Timpul de inducție în oxidarea uleiului vegetal extras cu hexan la 90°C a fost de 10,5±1,9 ore comparativ cu un timp de inducție de 8,1±0,7 ore pentru uleiul vegetal presat (Tynek et al., 2012).

Stabilitatea oxidativă a fost semnificativ mai mică în uleiul extras cu dioxid de carbon extracritic decât în uleiul presat (Crowe et al., 2003). Prăjirea semințelor de floarea soarelui înainte de extracția uleiului a îmbunătățit stabilitatea oxidativă a uleiurilor (Lee, 2004; Zebib et al., 2015), parțial datorită produselor Maillard eliberate în timpul prăjirii. Unele produse de reacție Maillard au fost raportate ca fiind antioxidanți. Stabilitatea oxidativă a crescut odată cu creșterea temperaturilor de prăjire și expulzare a semințelor.

Temperatura și lumina. Autoxidarea uleiurilor și descompunerea hidroperoxidilor cresc odată cu creșterea temperaturii (Gharby et al., 2016; Domínguez et al., 2019). Formarea produselor de autoxidare în timpul perioadei de inducție este lentă la temperatură scăzută (Velasco et al., 2004).

Concentrația hidroperoxidilor crește până la stadiile avansate de oxidare. Conținutul de compuși polimerizați crește semnificativ la sfârșitul perioadei de inducție a autoxidării (Lise Halvorsen et al., 2011). Rata de descompunere a hidroperoxidului din ulei stocat la 50°C în întuneric a fost mai mare decât rata de formare a hidroperoxidului. Fenomenele inverse au fost observate în același ulei la 0 sau 20°C în întuneric (Aidos et al., 2002). Temperatura are un efect redus asupra oxidării $^1\text{O}_2$ datorită energiei scăzute de activare de la 0 la 6 kcal/mol (Domínguez et al., 2019). Lumina este mult mai importantă decât temperatura în oxidarea cu $^1\text{O}_2$. Lumina cu lungimi de undă mai mici a avut efecte mai dăunătoare asupra uleiurilor decât lungimile de undă mai mari (Negash et al., 2019). Se pare că efectul luminii asupra oxidării uleiului devine mai mic pe măsură ce temperatura crește (Velasco et al., 2004). Deoarece oxidarea cu $^1\text{O}_2$ are loc în prezența luminii, ambalarea uleiurilor este foarte importantă. Sticlele transparente din plastic cresc oxidarea uleiului. Incorporarea Tinuvin 234 (2-(2-hidroxi-3,5-di(1,1-dimetilbenzil) fenil) benzotriazol) sau Tinuvin 326 (2-(3'-terț-butil-2'-hidroxi-5')-metilfenil)-5-clorobenzo-triazol), care este un absorbant UV, în sticlele transparente din plastic, a îmbunătățit stabilitatea oxidativă și senzorială a uleiului de soia în prezența luminii (Pascall et al., 1995; Azeredo et al., 2004).

Oxigenul. Oxidarea uleiului poate avea loc adesea atunci când uleiul, oxigenul și catalizatorii sunt în contact. Atât concentrația, cât și tipul de oxigen afectează oxidarea uleiurilor.

Concentrația de oxigen din ulei depinde de presiunea parțială a oxigenului din ulei (Carvajal et al., 2009). O cantitate mai mare de oxigen este dizolvată în ulei când presiunea parțială de oxigen este mare. Oxidarea uleiului a crescut odată cu cantitatea de oxigen dizolvat (Kim et al., 2012). Solubilitatea oxigenului este mai mare în petrol decât în apă și, de asemenea, în uleiul crud decât în uleiul rafinat (Johnson, 2017). Un gram de ulei vegetal dizolvă 55 μg oxigen la temperatura camerei (Biglar et al., 2012). Cantitatea de oxigen dizolvată în ulei este suficientă pentru a oxida uleiul la o valoare de peroxid de aproximativ 10 $m_{\text{echiv}} \text{O}_2/\text{kg}$ în întuneric (Frankel, 2012). Cercetătorii au raportat că constantele ratei de dispariție a oxigenului în uleiul de soia conținând 2,5; 4,5; 6,5 și 8,5 ppm oxigen dizolvat în timpul depozitării la 55°C în întuneric au fost 0,049; 0,058; 0,126 și 0,162 ppm/h (Min et al., 1983a). Efectul concentrației de oxigen asupra oxidării uleiului a crescut la temperaturi ridicate, în prezența luminii și a metalelor precum fierul sau cuprul. O dependență mai mare de oxigen la oxidarea uleiului la temperaturi ridicate se datorează solubilității scăzute a oxigenului în ulei la temperatură (Gawrysiak-Witulska et al., 2012). Oxigenul trebuie transportat în ulei prin difuzie atunci când uleiul nu este agitat, cum ar fi în timpul depozitării la temperatură scăzută. Convecția este o altă cale importantă pentru pătrunderea oxigenului în ulei de la suprafață atunci când uleiul este agitat, de exemplu, în timpul procesării la temperatură ridicată.

Rata de oxidare a uleiului este independentă de concentrația de oxigen la concentrații de oxigen suficient de mari, de exemplu, peste 10% în oxidarea linoleatului de metil (Gómez-Alonso et al., 2004). Când conținutul de oxigen este scăzut, rata de oxidare este dependentă de concentrația de oxigen și este independentă de concentrația de lipide (Beutner et al., 2001; Frankel et al., 2012). Rata de autooxidare a uleiului la mai mult de 4% până la 5% oxigen a fost independentă de concentrația de oxigen și a fost direct dependentă de concentrația de lipide (Ghosh et al., 2019). Cu toate acestea, inversul a fost adevărat la o presiune scăzută de oxigen de sub 4% (Gómez-Alonso et al., 2004). Oxidarea uleiului la 50°C pe întuneric, măsurată ca valori ale consumului de oxigen sau ale peroxidului, a devenit mai rapidă pe măsură ce concentrația de oxigen a crescut la mai puțin de 0,5% oxigen în headspace, în timp ce rata de oxidare a scăzut odată cu concentrația de oxigen la peste 1% oxigen (Carvajal et al., 2009; Frankel, 2012).

Oxigenul și uleiul comestibil pot reacționa mai eficient atunci când o dimensiune a probei de ulei este mică sau o probă de ulei are un raport ridicat dintre suprafață și volum (Tan et al., 2002; Kanavouras et al., 2005). Când raportul suprafață-volum crește, rata relativă de oxidare este mai puțin dependentă de oxigen. Suprafața containerului poate acționa ca un catalizator de reducere, iar efectul său s-a dovedit a fi proporțional cu aria containerului în contact cu uleiurile (Brimberg et al., 2003). Interacțiunea dintre temperatură și concentrația de oxigen afectează

formarea compușilor volatili din uleiul de rapiță în întuneric; producția de pent-2-enal și pent-1-en-3-onă corelată pozitiv cu concentrația de oxigen la 50 °C, dar negativ la 35 °C (Carvajal et al., 2009). Viteza de reacție dintre lipide și oxigen este dependentă de tipul de oxigen; viteza de reacție a $^1\text{O}_2$ cu lipide este mult mai mare decât cea a $^3\text{O}_2$ deoarece $^1\text{O}_2$ poate reacționa direct cu lipidele. $^3\text{O}_2$ reacționează cu starea radicalică a lipidelor.

1.5. Influența factorilor tehnologici asupra stabilității uleiurilor vegetale

Acizii grași polinesaturați sunt o clasă de acizi grași care conțin multiple legături duble în catenă (Berton-Carabin et al., 2014). Sunt sensibili la degradarea oxidativă în timpul prelucrării datorită unui grad ridicat de nesaturare, care poate reduce calitatea nutrițională și distruge caracteristicile senzoriale ale alimentelor care conțin acizi grași polinesaturați (PUFA) (Miyashita et al., 2018). De exemplu, datorită conținutului ridicat de PUFA, uleiul de floarea soarelui poate produce miros ranced din cauza deteriorării oxidative (Chen et al., 2014; Wang et al., 2018). PUFA a uleiurilor sunt descompuse în aldehide volatile, cetone și alcooli datorită oxidării, în care hexanal, (Z) hept-4-enal și (E, E) hepta-2,4-dienal au afectat calitatea senzorială a produselor cu conținut lipidic sporit (Czerny et al., 2008; Mahmoud et al., 2018)

Prin urmare, au fost dezvoltate strategii pentru a minimiza oxidarea PUFA, inclusiv adăugarea de antioxidanți (Wang et al., 2018), micro încapsulare (Encina et al., 2016; Vishnu et al., 2017; Yildiz et al., 2018).

Structura emulsiei, cum ar fi gradul de nesaturare a fazei uleioase și vâscozitatea fazei apoase influențează semnificativ rata de oxidare a PUFA în emulsii. Efectul atât al fazei apoase cât și al fazei uleioase asupra protecției PUFA este legat de structura emulsiei ulei/apă în care este inițiată oxidarea PUFA. În timpul procesului de oxidare a lipidelor, lipidele amfifile se agreghează la interfață și reacționează cu pro-oxidanții în faza apoasă (McClements et al., 2000; Chen et al., 2012).

Radicalii liberi generați de reacție pătrund în emulsie și inițiază reacția în lanț a radicalilor liberi PUFA în picăturile de ulei, accelerând astfel oxidarea. Prin urmare, consistența, sarcina și compoziția interfeței sunt considerate a fi cei mai importanți factori care afectează rata de oxidare a PUFA (McClements et al., 2000).

Biscuiții se consideră să aibă o durată îndelungată de depozitare, dar eventual se vor altera din cauza degradării oxidative (Xu et al., 2017). Mecanismele rancezării nu urmează aceeași cale pentru uleiurile și grăsimile în vrac ca și pentru produsele de patiserie datorită compoziției și structurii fizice a produselor de patiserie (Xu et al., 2017). Alimentele cu umiditate redusă, despite chimic conțin de obicei făină, grăsimi, apă, sare și bicarbonat de sodiu și/sau praf de copt. Grăsimile solide sunt, în general, necesare pentru a ajuta la încorporarea aerului și pentru a limita

formarea glutenului pentru a face produsele fragede. Agentul de dospire este un alt factor care afectează calitatea biscuiților (Kweon et al., 2011).

Agenții de afânare utilizați în mod obișnuit includ bicarbonatul de sodiu, bicarbonatul de amoniu și fosfatul monocalic (Decker et al., 2017) iar acești aditivi tind să facă biscuitul alcalin. Pro-oxidanții care descompun hidroperoxizii sunt metalele de tranziție; s-a constatat că adăugarea de fier nu a crescut ratele de oxidare, iar prezența chelatorilor metalici nu a scăzut oxidarea, sugerând că fierul nu este un pro-oxidant major în biscuiții cu afânare chimică (Barden et al., 2016). Un alt factor care afectează oxidarea lipidelor în alimentele cu umiditate scăzută, cum ar fi biscuiții este activitatea apei. S-a studiat comportamentul de oxidare a chipsurilor de cartof, reprezentând alimente sensibile la umiditate și oxigen și au arătat că atunci când un produs a fost uscat prea mult și activitatea apei a devenit prea scăzută, reacțiile de oxidare a lipidelor ar crește (Barden et al., 2015; Almeida et al., 2019).

Un alt factor care a fost mai puțin studiat în alimentele cu umiditate scăzută este modul în care conținutul de grăsimi afectează oxidarea lipidelor. În produsele din carne, concentrația de grăsime are un impact redus asupra ratelor de oxidare. Acest lucru se datorează faptului că oxidarea lipidelor din carne apare inițial în membranele celulare, iar creșterea concentrației de grăsime prin adăugarea lipidelor adipoase (triacilgliceroli) nu crește concentrațiile de lipide ale membranei și, prin urmare, are un impact redus asupra ratelor de oxidare (Min et al., 2008). În emulsiile de ulei în apă, conținutul de grăsime poate crește ratele de oxidare a lipidelor dacă concentrația de grăsime este crescută în timp ce dimensiunea particulelor rămâne constantă, deoarece aceasta va crește suprafața lipidelor (Decker et al., 2017; Laguerre et al., 2017).

1.6. Influența compușilor biologic activi asupra stabilității oxidative a uleiurilor vegetale

Compușii biologic activi sunt constituenți extra nutriționali care apar de obicei în cantități mici în alimente. Acestea sunt studiate intens pentru a evalua efectele asupra sănătății. Cercetările efectuate au arătat efectele protectoare ale dietelor pe bază de plante asupra bolilor cardiovasculare și a cancerului (Kris-Etherton et al., 2002).

Compușii bioactivi sunt capabili să moduleze procesele metabolice și să demonstreze proprietăți pozitive, cum ar fi efectul antioxidant, inhibarea activității receptorilor, inhibarea sau inducerea enzimelor și inducerea și inhibarea expresiei genelor (Carbonell-Capella et al, 2014). Diversitatea structurilor chimice ale compușilor bioactivi influențează biodisponibilitatea și proprietățile biologice, în timp ce factorii anti nutriționali pot scădea biodisponibilitatea anumitor compuși sau pot inhiba enzimele de digestie (Septembre-Malaterre et al, 2018).

1.6.1. Influența antioxidantilor de sinteză asupra procesului oxidării lipidice

Hidroxitoluenul butilat (BHT), hidroxianisolul butilat (BHA), terț-butilhidrochinona (TBHQ) și α -tocoferolul, sunt cei mai des utilizați antioxidanți în industria alimentară pentru a preveni oxidarea PUFA (McClements, 2016). Cu toate acestea, antioxidanții scad treptat din favoarea consumatorilor dacă sunt de natură sintetică (Decker et al., 2017). Incapsularea poate proteja în mod eficient PUFA-urile împotriva oxidării.

Cercetătorii au stabilit faptul că antioxidanții naturali și sintetici oferă o protecție variabilă împotriva oxidării uleiurilor vegetale induse de lumină, unde antioxidanții sintetici oferă o protecție mai bună pe toată perioada de tratament și depozitare. (Ullah et al., 2003).

BHA are o stabilitate puțin mai mare și, prin urmare, este mai eficient în special în protejarea aromei și culorii alimentelor. Mai mult, BHA este mai eficient în conservarea alimentelor care conțin grăsimi animale cu acizi grași cu lanț scurt, cum ar fi cele găsite în uleiurile de nucă, de cocos și de palmier utilizate în produsele de cofetărie. Deoarece, BHT și BHA sunt destul de volatile cu punctele lor de fierbere în jurul valorii de 265°C și respectiv 268°C, ele sunt, de asemenea, utilizate în materialele de ambalare a alimentelor fie prin adăugare directă în căptușelile interioare ceruite, fie indirect ca emulsii, din care migrează în aliment. BHT și BHA s-au dovedit a avea efecte sinergice atunci când sunt utilizate în combinație, în special la nuci și produse din nuci (Rangan et al., 2009).

Terț-butilhidrochinona (TBHQ) este un alt antioxidant important de sinteză cel mai des utilizat în conservarea produselor alimentare care conțin uleiuri pentru prăjit. Din punct de vedere chimic, TBHQ este un difenol și este disponibil comercial sub formă de solid de culoare bej, adică solubil în grăsimi la fel ca BHT și BHA datorită caracteristicilor structurale similare. Având o gamă de puncte de fierbere de aproximativ 271,3-311,3°C, este mai puțin volatil în comparație cu BHT și BHA (Naidu, 2000). TBHQ este un supliment eficient la procesul de hidrogenare a uleiului lichid pentru a oferi stabilitate oxidativă crescută și îmbunătățirea culorii. În plus față de utilizarea sa ca aditiv singular, TBHQ s-a dovedit a avea efecte sinergice bune atunci când este utilizat în combinație cu BHT și/sau BHA. Efectele sale stabilizante asupra lipidelor alimentare pot fi, de asemenea, îmbunătățite atunci când sunt utilizate în combinație cu agenți chelatori, cum ar fi acidul citric, în substanțe precum uleiurile vegetale sau grăsimile animale. Dar, utilizarea TBHQ cu galat de propil (PG) este interzisă (Rangan et al., 2009).

Există doar câțiva antioxidanți sintetici, cum ar fi BHA, BHT, PG și TBHQ permise în prezent pentru utilizarea în alimente ca conservanți, deoarece efectele toxice ale produselor de degradare ale acestora sunt încă în studiu (Pravst et al., 2010). Chiar și pentru antioxidanții sintetici

menționați mai sus, Food and Drug Administration (FDA) cere ca prezența lor să fie menționată pe etichetele alimentelor împreună cu o explicație a intenției lor de utilizare. Nivelurile admise de antioxidanți sintetici din alimente sunt stabilite pe baza conținutului de grăsimi din produsul alimentar destinat și sunt de obicei limitate la 0,02% antioxidanți totali (Poljsak et al., 2021).

1.6.2. Influența unor compuși bioactivi naturali asupra procesului oxidării lipidice

Uleiurile comestibile conțin în mod natural antioxidanți precum tocoferoli, tocotrienoli, carotenoizi, compuși fenolici și steroli. Antioxidanții sunt uneori adăugați în mod intenționat în ulei pentru a îmbunătăți stabilitatea oxidativă. Antioxidanții sunt compuși care prelungesc perioada de inducție a oxidării sau încetinesc rata de oxidare. Antioxidanții elimină radicalii liberi, cum ar fi radicalii lipidici alchil sau radicalii peroxi lipidici, controlul metalelor de tranziție, inhibarea oxigenului singlet și inactivarea sensibilizatorilor. Antioxidanții pot dona atomi de hidrogen radicalilor liberi, convertindu-i în produse non-radicale mai stabile (Decker, 2002).

Principalii antioxidanți donatori de hidrogen sunt compușii monohidroxi sau polihidroxi fenolici cu diferite substituții în inelul aromatic. Orice compus al cărui potențial de reducere este mai mic decât cel al unui radical liber poate dona hidrogen acestui radical, cu excepția cazului în care reacția este cinetic nefavorabilă. Potențialele standard de reducere a electronilor pentru radicali alcoxi, peroxi și alchil ai acizilor grași polinesaturați sunt 1600, 1000 și respectiv 600 mV (Buettner, 1993). Potențialele standard de reducere a antioxidanților sunt în general de 500 mV sau mai mici. Acest lucru arată clar că antioxidanții reacționează cu radicalii peroxi lipidici înainte ca radicalii peroxi să reacționeze cu alte molecule lipidice pentru a produce un alt radical liber. Orice radical fenoxi produs din reacția antioxidantului cu radicalul peroxid lipidic are energie mai mică decât radicalul peroxid lipidic. Radicalii fenoxi sunt stabiliți prin efecte electromere, generatoare de structuri de rezonanță (Fig. 1.4).

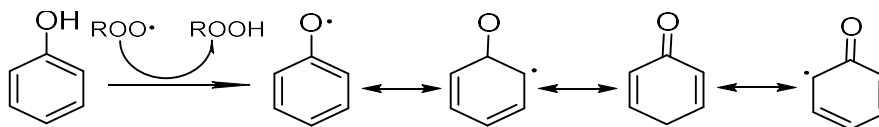


Fig. 1.4. Stabilizarea prin rezonanță a radicalului fenoxi (Choe et al., 2006)

Chelatorii metalici precum acidul fosforic, acidul citric, acidul ascorbic și EDTA (acidul etilendiamintetraacetic) reduc oxidarea uleiului într-un mod indirect. Pot converti ionii de fier sau cupru în complexe insolubile sau pot împiedica formarea complexelor dintre metale și hidroperoxizi lipidici (Poljsak et al., 2021). Acidul citric a îmbunătățit calitatea senzorială a uleiului de soia conținând 1 ppm fier în timpul depozitării la 55°C (Min et al., 1983b). Acidul citric este adesea adăugat la uleiul din industrie pentru a reduce oxidarea acestuia în timpul depozitării

înainte de procesare. (Choe et al., 2006) au raportat că efectele antioxidante ale acidului citric au crescut odată cu creșterea conținutului acestuia; și mai mult de 150 ppm acid citric a fost necesar pentru a depăși efectul catalitic al 1 ppm fier.

Când uleiul vegetal conține 0,1 ppm sau mai puțin fier, cum ar fi în uleiul rafinat dozodorizat, nu este necesară practica obișnuită de a adăuga aproximativ 150 ppm acid citric în ulei pentru îmbunătățirea stabilității oxidative (Choe et al., 2006; Decker et al., 2017). Unii antioxidanți inhibă $^1\text{O}_2$ sau sensibilizatori excitați. $^1\text{O}_2$ este inhibat fizic și chimic. În inhibarea fizică, $^1\text{O}_2$ este transformat în $^3\text{O}_2$ fie prin transfer de energie, fie prin transfer de sarcină și nu există oxidare a antioxidanților. În inhibarea chimică, antioxidanții reacționează cu $^1\text{O}_2$ și produc antioxidanți oxidați (Akoh et al., 2002).

Clorofilele sunt pigmenți obișnuți prezenți în uleiul vegetal comestibil. Uleiul de măsline virgin și uleiul de rapiță conțin clorofilă de la 5 sau 10 ppm până la 35 ppm (Salvador et al., 2001). Uleiul de măsline virgin conține, de asemenea, feofitină de la 4 până la 15 ppm (Psomiadou et al., 2002). Concentrațiile de clorofilă în uleiurile de soia brute și decolorate sunt de 0,30 și 0,08 ppm, respectiv (Decker, 2002; Frankel et al., 2012). Clorofilele sunt în general îndepărtate în timpul procesării uleiului, în special în procesul de albire (Tabelul 1.6).

Tabelul 1.6. Conținutul de clorofile în uleiul vegetal pe parcursul procesării (ppm)*

Ulei	Clorofilă α	Feofitină α	Feofitină β	Pirofeofitină α	Pirofeofitină β
Extract	1,88	3,31	1,34	16,57	3,13
Degumat	0,27	7,16	1,07	9,40	1,84
Rafinat	0,22	6,27	1,12	9,13	1,79
Albit	-	0,56	0,32	0,21	0,25

*după Suzuki et al., 1993.

Clorofilele și derivații de clorofile (feofitine, feoforbide) acționează ca sensibilizatori pentru a produce $^1\text{O}_2$ în prezența luminii și a $^3\text{O}_2$ atmosferice și accelerează oxidarea uleiului (Kashyap et al., 2021). Feofitinele au o activitate sensibilizantă mai mare decât clorofilele, dar mai mică decât cea a feoforbidelor (Psomiadou et al., 2002; Frankel, 2012). Uleiul vegetal purificat prin cromatografie pe coloană cu acid silicic nu conținea clorofile și nu producea substanțe volatile sub lumină la 10 °C, dar uleiul vegetal purificat cu clorofilă adăugată și uleiul vegetal rafinat a produs substanțe volatile în spațiu în aceleași condiții experimentale (Lee, 2004; Mordi et al., 2020). De asemenea, s-au produs cantități apreciabile de substanțe volatile în ulei care conține clorofilă doar la lumină, dar nu și în întuneric. Formarea substanțelor volatile în uleiul vegetal sub lumină la 10°C a crescut odată cu creșterea concentrației de clorofilă. A fost arătat că oxidarea uleiului de măsline virgin care conține feofitină a fost accelerată de iluminarea cu lumină

fluorescentă. Deși clorofilele sunt prooxidanți puternici sub lumină, acționând ca un sensibilizant pentru a produce 1O_2 , aceștia acționează ca antioxidanți în întuneric, posibil donând hidrogen radicalilor liberi (Kanavouras et al., 2005; Kashyap et al., 2021).

Tocoferolii sunt cei mai importanți antioxidanți prezenți în uleiul comestibil. Grăsimile animale conțin și tocoferoli, dar la concentrații mai mici (Tabelul 1.7). Uleiurile vegetale floarea-soarelui, soia, rapiță și uleiurile de porumb conțin cantități relativ mari de tocoferoli.

Uleiul de floarea soarelui conține cea mai mare cantitate de tocoferoli (648,9 ppm) în comparație cu alte uleiuri vegetale. Uleiul de palmier nu conține cantități mari de tocoferoli (118 până la 146 ppm); cu toate acestea, conține o concentrație mai mare de tocotrienoli, adică α -, γ - și δ -tocotrienoli la 211, 353 până la 372 și respectiv 56 până la 67 ppm (Al-Saqer et al., 2004). Uleiul de șofrănel conține, de asemenea, γ - și δ -tocotrienoli în plus față de tocoferoli de la 3,8 la 7,0 și respectiv de la 7,5 la 8,4 ppm (Lee, 2004).

Tabelul 1.7. Conținutul de tocoferol în grăsimi*

Ulei	Tocoferol (ppm)				
	α	β	γ	δ	Total
Floarea-soarelui	613,0	17,0	18,9	-	648,9
Soia	116,0	34,0	737,0	275,0	1162
Rapiță	272,1	0,1	423,2	-	695,4
Porumb	134,0	18,0	412,0	39,0	603
Susan prăjit	4	-	584	9	597
Rapiță (tehnic)	252	-	314	-	566
Șofran	386-520	8,6-12,4	2,4-7,7	-	397-540
Măslina	168-226	-	-	-	168-226
Seu de vită	30,4	-	3,8	-	34,2
Untură	18,0	-	-	-	18,0

*după Lee, 2004; Ergönül et al., 2014.

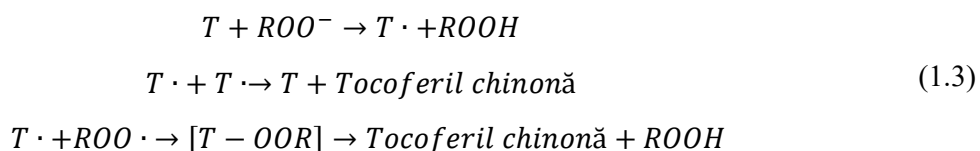
Conținutul de tocoferol al uleiurilor comestibile este afectat de soiul, prelucrarea și depozitarea uleiului (Deiana et al., 2002). Conținutul de tocoferol al uleiului de susan variază între 404 și 540 ppm în funcție de soiuri (Hsu et al., 2017). Conținutul de tocoferol al uleiului de rapiță este de 794 și 749 ppm pentru uleiul extras cu hexan și respectiv uleiul presat (Deiana et al., 2002). Procesul de rafinare, în special dezodorizarea, reduce conținutul de tocoferol (Jung et al., 1989; Reische et al., 2002; Eidhin et al., 2003). Uleiul de soia brut, decolorat și dezodorizat conține tocoferoli la 1670, 1467 și respectiv 1138 ppm (Mordi et al., 2020). În uleiul de măslina virgin, concentrația de α -tocoferol a scăzut odată cu timpul de depozitare a uleiului în întuneric (Deiana et al., 2002).

Nu a mai fost detectat tocoferolul în uleiul de măslina depozitat în întuneric la temperatura camerei timp de 12 luni (Morelló et al., 2004). Tocoferolii concurează cu grăsimile și uleiurile nesaturate pentru radicali peroxi lipidici. Radicalii peroxi lipidici reacționează cu tocoferolii mult

mai repede de la 104 până la 109 M⁻¹s⁻¹ decât cu lipidele (10 la 60 M⁻¹s⁻¹). O moleculă de tocoferol poate proteja aproximativ 103 până la 108 molecule de acizi grași polinesaturați la o valoare scăzută a indicelui de peroxid (Ghosh et al., 2019). Tocofierolii pot transfera un atom de hidrogen la gruparea 6-hidroxi a inelului său croman în lipide radicali peroxi și elimină radicalii peroxi. Tocofierolul (T), cu un potențial de reducere de 500 mV, donează hidrogen radicalilor peroxidici lipidici (ROO·) care au un potențial de reducere de 1000 mV și produce hidroperoxid de lipide (ROOH) și radicali tocoferoxici (T·). Radicalii tocoferoxi sunt mai stabili decât radicalii peroxidici lipidici datorită structurilor de rezonanță. Aceasta în cele din urmă încetinește rata de oxidare a uleiului în etapa de propagare a autoxidării.

Viteza de reacție a radicalilor peroxi în acizii stearici și oleici cu α -tocofierol a fost raportată a fi de $2,8 \times 10^6$ și respectiv $2,5 \times 10^6$ M⁻¹s⁻¹ (Traber et al., 2007). Radicalii tocoferoxi pot interacționa cu alți compuși sau între ei, în funcție de ratele de oxidare a lipidelor. Radicalii tocoferoxi reacționează între ei la rate scăzute de oxidare a lipidelor și produc tocoferil-chinonă și tocoferol.

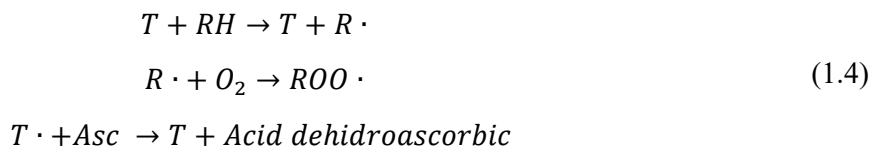
La rate de oxidare mai mari, radicalii tocoferoxi pot reacționa cu radicalii peroxi lipidici și produc complexe tocoferol-peroxi lipidici ([T-OOR]); acestea pot fi hidrolizate în tocoferil-chinonă și hidroperoxid de lipide (Mollica et al., 2020) (1.3):



Eficacitatea tocoferolilor ca antioxidanți depinde de izomeri și de concentrația tocoferolilor. Activitatea antiradicalică a tocoferolilor este cea mai ridicată în δ -tocofierol urmată de γ -, β - și α -tocofierol (Reische et al., 2002). α -Tocofierolul a fost mai eficient în reducerea oxidării uleiului decât γ -tocofierolul până la 200 ppm și mai puțin eficient peste această concentrație (Hira et al., 2019). Concentrația optimă de tocoferoli ca antioxidanți este dependentă de stabilitatea lor oxidativă; cu cât stabilitatea oxidativă a tocoferolului este mai mică, cu atât este mai mică concentrația optimă de tocoferol pentru activitatea antioxidantă maximă. α -Tocofierolul, care este cel mai puțin stabil dintre izomerii tocoferolului, a arătat activitate antioxidantă maximă la 100 ppm în oxidarea uleiului de soia la 55°C în întuneric, dar concentrațiile optime de γ - și δ -tocofieroli ca antioxidant au fost 250 ppm și respectiv 500 ppm (Biglar et al., 2012). Tocofierolii, în special α -tocofierolul, acționează ca pro-oxidanți atunci când sunt prezenți în concentrații mari în uleiuri vegetale prin propagarea radicalilor liberi, în funcție de concentrația de hidroperoxid (Bakır et al., 2013).

Când concentrația radicalului peroxid lipidic este foarte scăzută, radicalul tocoferoxi sustrage hidrogenul din lipide și produce radical tocoferol și lipid alchil; cu toate acestea, viteza de reacție

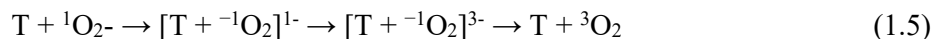
este foarte mică. Formarea radicalilor alchil lipidici de către tocoferoli accelerează oxidarea lipidelor, care se numește peroxidare mediată de tocoferol (Yamamoto, 2001; Jerzykiewicz et al., 2013). Cea mai mare activitate prooxidantă a fost prezentată de α -tocoferol, urmată de γ - și δ -tocoferol în autooxidarea uleiului de soia (Javidipour et al., 2017). Adăugarea de 100 ppm α -tocoferol a crescut oxidarea uleiului de măsline rafinat într-un stadiu incipient de autooxidare; cu toate acestea, α -tocoferol adăugat la uleiul de măsline rafinat sau untura de porc moderat oxidată a scăzut semnificativ oxidarea uleiului (Nieva-Echevarría et al., 2020). Valoarea limită pentru α -tocoferol ca prooxidant în oxidarea uleiului de măsline virgin a fost de 60 până la 70 ppm. Când inițial era mai puțin α -tocoferol prezent în ulei, valoarea limită pentru activitatea prooxidantă a fost atinsă mai rapid (Deiana et al., 2002). Activitatea prooxidantă a α -tocoferolului a scăzut odată cu creșterea temperaturii chiar și la o concentrație mare (Hira et al., 2019). Acidul ascorbic (Asc) poate reduce radicalul tocoferoxi și poate preveni peroxidarea mediată de tocoferol (Yamamoto, 2001) (1.4):



Tocoferolii oxidați cresc oxidarea uleiului de soia, iar activitatea prooxidantă a fost cea mai mare în α -tocoferol oxidat, urmată de γ - și δ -tocoferol oxidat (Altemimi et al., 2017). Prevenirea oxidării tocoferolului și îndepărtarea tocoferolilor oxidați în timpul procesării uleiului sunt recomandate pentru a îmbunătăți stabilitatea oxidativă a uleiului.

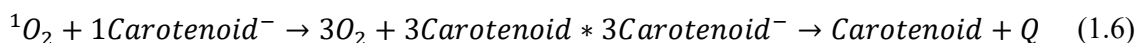
În plus față de activitatea de inhibare a radicalilor liberi, tocoferolii scad oxidarea uleiului de soia sub lumină doar cu inhibarea 1O_2 (Kashyap et al., 2021). Rata de inhibare a 1O_2 cu α -tocoferol a fost raportat a fi $2,7 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ (Mordi et al., 2020). Efectul de inhibare a 1O_2 în oxidarea uleiului de soia sub lumină depinde de concentrația tocoferolului și de tipul acestuia; la $1 \times 10^{-3} M$, activitatea prooxidantă a fost în ordinea descrescătoare a α -, γ - și δ - tocoferol; totuși, nu a existat nicio diferență semnificativă în activitatea de inhibare a 1O_2 în rândul tocoferolilor la $4 \times 10^{-3} M$ (Rastogi et al., 2014). Tocoferolii pot forma un complex de transfer de sarcină ($[T + ^1O_2]^1$) cu 1O_2 prin donarea de electroni la 1O_2 . Starea singlet a complexului tocoferol – 1O_2 suferă o intersecție intersistemică în starea triplet ($[T + ^1O_2]^3$) și produce 3O_2 și tocoferol mai puțin reactivi (Rastogi et al., 2014).

Deoarece aceasta nu implică reacții chimice între tocoferol și 1O_2 , se numește inhibare fizică (1.5):



Carotenoizii sunt un grup de tetraterpenoizi constând din unități izoprenoide. Legăturile duble în carotenoizi sunt conjugate și de obicei sunt toate forme *trans*-. β -Carotenul este unul dintre cel mai studiat carotenoid. Uleiurile comestibile, în special uleiurile nerafinate, conțin β -caroten. Uleiul de palmier brut și oleina de palmier roșie conțin de la 500 până la 700 ppm de carotenoizi (Bonnie et al., 2000). Uleiul de măsline virgin conține de la 1,0 până la 2,7 ppm β -caroten, precum și de la 0,9 până la 2,3 ppm luteină (Psomiadou et al., 2002). β -Carotenul poate încetini oxidarea uleiului prin filtrare ușoară, inhibarea $^1\text{O}_2$, inactivarea sensibilizatorului și eliminarea radicalilor liberi. A fost raportat că oxidarea uleiului de măsline care conține numai β -caroten sub acțiunea luminii la 25°C a fost redusă prin filtrarea unei anumite energii luminoase, în principal între 400 și 500 nm (Fakourelis et al., 1987). În co-prezența clorofilelor, β -carotenul a scăzut oxidarea uleiului vegetal depozitat sub lumină prin inhibarea $^1\text{O}_2$ (Rastogi et al., 2014; Mordi et al., 2020).

Inhibarea $^1\text{O}_2$ de către carotenoizi se face în principal prin transferul de energie de la $^1\text{O}_2$ la carotenoizi, fără a genera produse oxidate. Carotenoizii excitați revin la starea fundamentală prin degajarea căldurii (1.6):

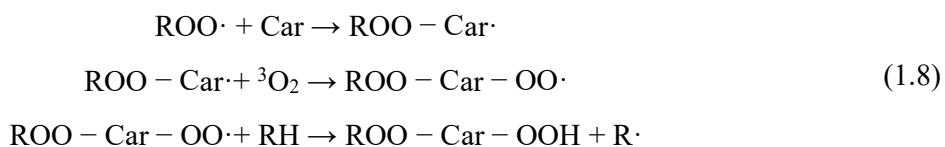


Un mol de β -caroten poate inhiba 250 până la 1000 de molecule de $^1\text{O}_2$ la o rată de $1,3 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Van Dyck, 2010). Inhibarea $^1\text{O}_2$ a carotenoizilor depinde de numărul de legături duble conjugate (Beutner et al., 2001). Carotenoizii având cel puțin 9 legături duble conjugate acționează ca un agent de inhibare eficient al $^1\text{O}_2$; β -carotenul, licopenul și luteina sunt buni inhibitori a $^1\text{O}_2$; cu toate acestea, fitoena, fitofluena și ζ -carotenul, care sunt precursori compuși ai licopenului, nu sunt. Activitatea de inhibare a $^1\text{O}_2$ a carotenoizilor crește odată cu creșterea numărului de legături duble conjugate (Foss et al., 2004). Licopenul și α -carotenul demonstrează o capacitate mai mare de inhibare a $^1\text{O}_2$ decât β -caroten (Young et al., 2018). Carotenoizii inactivează sensibilizatorii excitați fizic absorbând energia din sensibilizatori. Carotenoizii excitați revin la starea fundamentală prin transferarea energiei în ulei (Lee, 2004; Heymann et al., 2015) au raportat că β -carotenul cu un potențial ridicat de reducere a unui electron de 1060 mV a avut mari dificultăți în donarea hidrogenului la radicalul alchil ($E^\circ = 600 \text{ mV}$) sau radical peroxi ($E^\circ = 770$ până la 1440 mV) al acidului gras polinesaturat.. Studiul de rezonanță magnetică nucleară a arătat că β -carotenul nu a donat un atom de hidrogen pentru a inhiba acești radicali liberi (Lee, 2004). Cu toate acestea, β -carotenul poate dona hidrogen la radicalul hidroxi, care are un potențial ridicat de reducere (2310 mV), și produce un radical caroten ($\text{Car}\cdot$). Un caroten radical este o

specie destul de stabilă datorită delocalizării electronilor nepereche prin sistemul său polienic conjugat. La o concentrație scăzută de oxigen, un caroten radical poate reacționa cu alți radicali, cum ar fi radicalii lipoxi peroxi și poate forma produse neradicalice (Beutner et al., 2001) (1.7):



Un radical peroxi lipidic poate interacționa cu β -caroten și produce radical caroten peroxi (ROO-Car \cdot), în special la o cantitate mai mare de 150 mm Hg de oxigen (Heymann et al., 2015). Radicalul caroten peroxi reacționează cu $^3\text{O}_2$ și apoi cu moleculele lipidice și produce radicali alchil lipidici, care propagă reacția în lanț a oxidării lipidelor (Kim, H. J. et al., 2007; Petrou et al., 2018) (1.8):



Activitatea antioxidantă a β -carotenului nu a fost detectată în uleiul vegetal depozitat în întuneric (Lee, 2004). În timpul fotooxidării uleiului în vase deschise, β -carotenul a intensificat oxidarea uleiului, dar co-prezența tocoferolilor a scăzut oxidarea uleiului (Jerzykiewicz et al., 2013). Activitățile antioxidante ale carotenoizilor prin donarea de hidrogen rămân controversate. β -Carotenul poate dona, de asemenea, electroni radicalilor liberi și poate deveni un radical cation de β -caroten, $\text{Car}\cdot^+$ (Mortensen et al., 2001). Transferul de hidrogen sau electroni de la carotenoizi la radicalii liberi depind de potențialele de reducere ale radicalilor liberi și ale structurilor chimice ale carotenoizilor, în special de prezența grupărilor funcționale care conțin oxigen (Che et al., 2016). Radical cationul de β -caroten are potențial relativ ridicat standard de 1-electron de reducere (1060 mV) și nu reacționează ușor cu oxigenul pentru a forma peroxid (Edge et al., 2000). Radical cationul de β -caroten poate interacționa cu radicalii alchil, alcoxi sau peroxi formați în uleiul vegetal în timpul oxidării. A fost raportat că β -carotenul a fost un prooxidant în oxidarea uleiului vegetal în întuneric datorită mecanismului de transfer de electroni, mecanism studiat pe 2, 2-difenil-1-picrilhidrazil prin spectroscopia RMN (Min et al., 2003). Carotenoizii sunt degradați de hidroperoxizi în hidroxil- sau epoxi-caroten, iar degradarea încetinește la o concentrație mai mare; rata de degradare a carotenilor este $\text{licopen} > \beta\text{-caroten} \approx \alpha\text{-caroten}$ (Anguelova et al., 2000).

Compuși fenolici. Alți compuși fenolici decât tocoferolii din uleiurile comestibile exercită, de asemenea, activitate antioxidantă. Uleiul de susan, care conține o cantitate mare de acizi grași nesaturați (Indice de Iod=109), are o bună stabilitate oxidativă (Tan et al., 2002). Rata de autooxidare a uleiurilor de susan la 60°C a fost mult mai mică decât cea a uleiului de porumb, a uleiului de șofran și a unui amestec de uleiuri de soia și rapiță (Prescha et al., 2014). Uleiul de

susan prăjit a fost mai stabil pentru oxidare decât uleiul de susan neprăjit (Elleuch et al., 2007). Stabilitatea oxidativă remarcabilă a uleiului de susan se datorează prezenței compușilor lignanici, precum și a tocoferolilor (Bhat et al., 2014; Prescha et al., 2014).

Compușii lignanici din uleiul de susan includ sesamin, sesamol, sesamolin, sesaminol și sesamolinol. Sesaminul este compusul lignanic predominant în uleiul de susan neprăjit (474 ppm) urmat de sesamolin (159 ppm). Concentrația de sesamol în uleiul de susan neprăjit a fost mai mică de 7 ppm (Dachtler et al., 2003; Bhat et al., 2014), cu toate acestea, uleiul de susan prăjit conține o concentrație mai mare de sesamol (36 ppm) decât uleiul neprăjit (Kim et al., 2003).

Tabelul 1.8. Compușii fenolici în uleiul vegetal*

Alcooli fenolici	3,4-dihidroxifeniletanol (3,4-DHPEA, hidroxitirozol), <i>p</i> -hidroxifeniletanol (<i>p</i> -HPEA, tirozol), 3,4-dihidroxifeniletanol glucozidă
Acid fenolic și derivații acestuia	Acid vanilic, acid siringic, acid <i>p</i> -cumaric, acid <i>o</i> -cumaric, acid galic, acid protocatehuic, acid <i>p</i> -hidroxibenzoic, acid ferulic, acid cinamic, 4-(acetoxietil)-1,2-dihidroxibenzen, acid benzoic
Secoiridozi	Forma dialdehidică a acidului elenoic legat la 3,4-DHPEA, Forma dialdehidică a acidului elenoic legat la <i>p</i> -HPEA, derivați ai <i>p</i> -HPEA
Lignani	1-acetoxipinoresinol, 1-hidroxipinoresinol
Flavonoide	Apigenină, luteolină

*după: Servili, M. et al., 2002

Sesamolul este produs prin hidroliza sesamolului în timpul procesării uleiului, cum ar fi încălzirea și albirea (Kim et al., 2005; Prescha et al., 2014). Sesamolul este transformat în dimer de sesamol și apoi în dimer de quinamon de sesamol (Hsu et al., 2007; Kumar et al., 2009). Sesamolul și sesaminolul au prezentat o activitate antioxidantă mai mare decât sesaminul în autoxidarea uleiului de floarea-soarelui prin eliminarea radicalilor (Dachtler et al., 2003). Sesamolul acționează ca un antioxidant în oxidarea în prezența luminii cât și în întuneric.

Uleiul de măsline, care este foarte stabil la autoxidare (Guillén et al., 2002), conține compuși fenolici și tocoferoli. Compușii fenolici din uleiul de măsline includ tirozolul (4-hidroxifeniletanol), hidroxitirozol (3,4-dihidroxifeniletanol), acizi hidroxibenzoici, oleuropeină, acid cafeic, acid vanilic, acid *p*-cumaric și derivați ai tirozului și hidroxitirozolului (Javidipour et al., 2017; Nieva-Echevarría et al., 2020), prezentate în

Tabelul 1.8. Conținutul de tirozol, hidroxitirozol și acizi fenolici în uleiul de măsline a fost de 34,9; 37,8 și respectiv 36,3 ppm (Keceli et al., 2002). Compușii fenolici din uleiul de măsline au acționat ca antioxidanți în principal în stadiul inițial al autoxidării (Deiana et al., 2002) prin eliminarea radicalilor liberi și chelarea metalelor (Bektaşoğlu et al., 2006). Hidroxitirozolul a fost

cel mai eficient antioxidant în oxidarea uleiului de măsline (Bendini et al., 2007; Lanza et al., 2020; Nguyen et al., 2020).

Dintre compușii fenolici, *o*-difenolii, cum ar fi acidul cafeic, sunt oxidați în chinone de către ioni ferici și devin ineficienți în inhibarea reacțiilor în lanț ale radicalilor liberi dependenți de fier în ulei (Keceli et al., 2002). Cu toate acestea, hidroxitirozolul, tirozolul, acizii vanilici și acidul *p*-cumaric nu au fost oxidați de ionii ferici. (Fki et al., 2005) au raportat efecte de inhibare ale acidului 3,4-dihidroxifenilacetic prezent în apele uzate după obținerea uleiului de măsline asupra oxidării uleiurilor rafinate de măsline. Acidul clorogenic și acidul cafeic sunt principalii acizi-fenoli găsiți în uleiul de floarea-soarelui (De Leonardis et al., 2003). S-a raportat efecte prooxidante ale acizilor fenolici polari precum quercetina și acidul galic asupra uleiului de rapiță în prezența fierului la pH=3,0, datorită capacității crescute de reducere a fierului (Osborne et al., 2003).

1.7. Stabilitatea oxidativă a uleiurilor vegetale în alimente complexe și impactul lor asupra calității

Calitatea produsului alimentar este foarte important care influențează comportamentul consumătorului, în special cand vine să procure și să consume acest produs. Din punctul de vedere a consumătorului de produse alimentare, aroma reprezintă una dintre cei mai importanți indicatori ai calității produsului alimentar. Statisticile de consum a țărilor cu un nivel înalt de dezvoltare ferm demonstrează acest lucru. Aroma diferitor produse alimentare poate suferi modificări majore în timpul prelucrării materiei prime, procesării și obținerii produsului finit, cât și în timpul depozitării. Componentele care formează aroma primară pot fi distruse, și altele secundare pot fi formate, de obicei în beneficiul produsului final obținut, ca exemplu, putem menționa procesele de măturare. Oricum, destul de des astfel de modificări conduc la pierderea unor calități senzoriale importante a alimentului. Aceasta se referă în special produselor cu conținut ridicat de grăsimi, care sunt predispușe oxidării. Oxidarea lipidelor este urmată de aromă și miros neplăcut de alterat care indică calitatea proastă a alimentului. Acizii grași nesaturați, care sunt predispuși autooxidării, predomină în uleiurile comerciale, ceea ce afectează calitatea și termenul de valabilitate a acestora.

Uleiul este ușor perisabil datorită factorilor de mediu, prezența metalelor. În formă pură, uleiurile pot fi protejate prin utilizarea antioxidantilor. Mai complicată este problema uleiului din matricea alimentului, unde are loc intensificarea proceselor oxidative datorită enzimelor (lipooxigenaza, lipaza), factori tehnologici etc.

Oxidarea acizilor grași în alimente duce la formarea compușilor volatili, dintre care majoritatea au un miros neplăcut și sunt responsabili de modificarea aromei în industria alimentară.

Din acest motiv, este important de determinat nu doar starea inițială a uleiului dar și stabilitatea oxidativă a acestuia. Mai multe teste au fost elaborate pentru a determina perioada de inducție a uleiurilor, potrivit lui Coppin și Pike senzația de rânced sesizată prin examenul organoleptic realizat de om este ultimul test pentru a determina perioada de inducție. Această „perioadă de inducție” poate fi definită ca timpul necesar unei grăsimi sau ulei de a deveni ușor rânced determinat de un panou senzorial (Wąsowicz et al., 2004).

Ca rezultat a autooxidării acizilor grași, se formează monohidroperoxizii care inițial sunt fără miros, care mai târziu se descompun în compuși volatili. Acest grup cuprinde: aldehide, cetone, alcooli, acizi, hidrocarburi etc. Din cauza rezistenței scăzute la apariția mirosului pentru majoritatea componentelor, prezența produșilor de degradare a hidroperoxizilor volatili chiar și într-o cantitate mică influențează proprietățile senzoriale a uleiurilor și a produselor cu conținut ridicat de grăsimi. Creșterea concentrației de carbonili în prezența cuprului pro-oxidant, mirosul original al uleiului este înlocuit cu un miros alterat, de stricat, neplăcut.

Potrivit lui Lawless, capacitatea omului de a mirosi este considerată de bază în stabilirea calității alimentului din punct de vedere a aromei și mirosului (Lawless et al., 2010). Analiza compușilor volatili, deseori fiind situată pe locul doi după analiza senzorială, utilizată pentru a evalua oxidarea lipidică în ceea ce privește utilitatea lor. Orice metodă chimică utilizată pentru a determina termenul lor de valabilitate trebuie strict corelate cu analiza senzorială. Doar analiza senzorială poate detecta aromele și mirosul care ne arată sau nu prezența proceselor de degradare oxidativă sau non-oxidativă (Wąsowicz et al., 2004).

Emulsiile sunt sisteme termodinamice instabile care necesită stabilizatori, cum ar fi emulgatori sau modificatori de textură, pentru a preveni separarea gravitațională, floclularea, coalescența, și maturarea Oswald (Homma et al., 2015; McClements, 2016). Emulsiile convenționale ulei/apă se prepară adesea prin omogenizarea uleiului și a unei soluții de emulgator solubil în apă. Omogenizatoarele pot fi agitatoare cu forfecare mare, omogenizatori de înaltă presiune, mori coloidale, omogenizatori cu ultrasunete și omogenizatori cu membrană. Caracteristicile picăturilor dorite pot fi manipulate prin modificări ale tipului de omogenizator, condițiile de funcționare ale omogenizatorului, precum și tipul și concentrația emulgatorului. De exemplu, dimensiunea picăturilor de ulei-în-apă.

Este important de a asigura stabilitatea oxidativă a alimentelor prin utilizarea antioxidanților. Antioxidanții sintetici sunt utilizați în locul celor naturali deoarece au un preț redus, sunt pe larg răspândite și accesibile (Saad et al., 2007). Există mai multe studii publicate care indică o relație între aportul pe termen lung de antioxidanți sintetici și unele probleme de sănătate, cum ar fi alergiile cutanate, problemele tractului gastro-intestinal și, în unele cazuri, a

crescut riscul de cancer (Jeong et al., 2005; Randhawa et al., 2009; Engin et al., 2011). O alternativă ar fi utilizarea antioxidanților naturali din surse regenerabile. Antioxidanții naturali sunt compuși derivați de plante și alte organisme vii cu un potențial puternic de a inhiba stresul oxidativ prin controlul formării radicalilor liberi, eliminarea radicalilor liberi, întreruperea reacțiilor în lanț mediate de radicalii liberi și prevenirea procesului de peroxidare a lipidelor (Ramana et al., 2018).

Uleiul comestibil conține adesea antioxidanți multicompenți și demonstrează interacțiunile dintre aceștia. Chelatorul de metale și un agent de eliminare a radicalilor liberi demonstrează activități antioxidante mai bune în autooxidarea uleiului atunci când sunt prezenți împreună decât atunci când sunt folosiți separat.

Capacitatea antioxidantă îmbunătățită a uleiului printr-o combinație de chelator metalic și antioxidant care elimină radicalii liberi este cauzată în principal de acțiunea chelatorului la etapa de inițiere a oxidării și cea de inhibare a radicalilor liberi la etapa de propagare. Deoarece tocoferolii sunt cei mai comuni antioxidanți din uleiul comestibil, aceștia au fost folosiți în cercetarea interacțiunilor dintre antioxidanți. α -Tocoferolul a prezentat efecte sinergice cu β -caroten pentru scăderea autoxidării (Ergönül et al., 2014) și oxidarea fotosensibilizată a uleiului de soia (Azeredo et al., 2004; Frankel et al., 2012). Efectele sinergice ale tocoferolului și β -carotenului au sugerat că se datorează protecției β -carotenului împotriva degradării de către tocoferoli (Shibasaki-Kitakawa et al., 2004). α -Tocoferolul prezintă synergism cu acidul ascorbic și fosfolipide. Acidul ascorbic donează hidrogen radicalului tocoferoxi produs din reacția dintre radicalul lipoxic peroxic și tocoferol și apoi regenerează tocoferolul. Partea azotată a fosfatidiletanolaminei și fosfatidilcolinei sau zahăruri reducătoare de fosfatidilinozitol, donează hidrogen sau electroni către tocoferoli și întârzie oxidarea tocoferolilor la tocoferil-chinonă (Hsu et al., 2007; Bhat et al., 2014). Sesamol și sesaminol au prezentat activități antioxidante sinergice cu γ -tocoferolul în autooxidarea uleiului de floarea-soarelui (Dachtler et al., 2003). O combinație de 11 ppm β -caroten, 30 ppm acid citric, 3 la 4 ppm Tinuvin P și 150 până la 200 ppm TBHQ au scăzut rata de oxidare a uleiului de soia în timpul depozitării la 25 °C sub lumină timp de 6 luni (Azeredo et al., 2004).

Sinergismul dintre antioxidanți este afectat de concentrația de hidroperoxid. Autooxidarea uleiului de măsline a fost mai mică atunci când α -tocoferolul și compușii fenolici au fost folosiți împreună decât atunci când este utilizat separat (Velasco et al., 2004); cu toate acestea, α -tocoferolul a exercitat un efect negativ asupra antioxidării uleiului de măsline de către compușii fenolici precum tirozolu sau oleuropeinul în perioada de formare scăzută a hidroperoxidului, de exemplu, mai puțin de 20 meq (Saad et al., 2007).

Dezvoltarea de noi produse alimentare pare a fi din ce în ce mai dificilă, deoarece trebuie să respecte satisfacția consumatorilor, în special în ceea ce privește alimentele sănătoase. În această preocupare, alimentele complexe care au beneficii pentru sănătate în plus față de conținutul

nutrițional și în special alimentele cu grăsimi reduse sunt de mare importanță (Miele et al., 2010; Razavi, 2014). Din punct de vedere al marketingului, este vital să știm despre importanța afirmației de sănătate a alimentelor complexe (Flamminii et al., 2020).

În ultimele decenii, numărul studiilor, referitoare la produsele comestibile cu conținut scăzut de grăsimi, a crescut, având în vedere considerabil bolile precum obezitatea, bolile cardiovasculare și cancerul (Chang et al., 2017). Grăsimile, ca un component substanțial al alimentelor, au fost de multă vreme remarcate ca fiind principala sursă de energie și sățietate. Treptat, au fost recunoscute și alte beneficii ale produselor comestibile ca purtători de vitamine liposolubile și surse majore de acizi grași esențiali (Emadzadeh et al., 2015). Cu toate acestea, din cauza schimbărilor stilului de viață și a lipsei unui echilibru între aportul și cheltuielile de energie, obezitatea a crescut la nivel global (Aganovic et al., 2018). Având în vedere consumul excesiv de grăsimi ca factor decisiv în obezitate, producția de alimente cu conținut scăzut de grăsimi a stimulat multe interese de cercetare (Ma et al., 2013). În acest sens, s-au dezvoltat mezeluri, smântână, iaurt și maioneză fără grăsimi și cu conținut scăzut de grăsimi (Sun et al., 2018). În acest sens, producătorii de maioneză tind acum să producă maioneză cu conținut scăzut de grăsimi, deoarece uleiul este de obicei cel mai scump ingredient al maionezei (Depre et al., 2001).

1.8. Concluzii la capitolul I

Studiul bibliografic realizat cu privire la analiza stabilității oxidative a uleiurilor vegetale și a impactului surselor vegetale cu potențial antioxidant asupra încetinerii proceselor oxidative a produselor alimentare au permis formularea următoarelor concluzii:

- Fabricarea produselor alimentare sigure, inofensive și bogate în nutrienți și substanțe minerale reprezintă una din preocupările de bază a întreprinderilor din domeniu și a cercetătorilor.
- Utilizarea materiilor prime autohtone reprezintă un avantaj deosebit pentru a reduce considerabil prețurile de producere, astfel încât și prețul pe piață a produsului finit să fie accesibil.
- Procesul de oxidare reprezintă unul dintre cele mai răspândite cauze de alterare a produselor alimentare, în special cele cu conținut lipidic sporit. Procesul poate fi încetinit cu ajutorul compușilor biologic activi cu caracter antioxidant, care se găsesc din belșug în fructele și pomușoarele autohtone.
- Posibilitatea de elaborare a tehnologiei de obținere a extractelor liposolubile din pudre vegetale cu capacitate antioxidantă reprezintă o posibilitate bună de a înlocui aditivii sintetici cu cei naturali în vederea obținerii produselor alimentare complexe sigure și cu un termen de valabilitate sporit.

2. MATERIALE ȘI METODE

În acest capitol sunt descrise materiile prime și reactivi utilizate în cadrul cercetărilor realizate; sunt descrise metodele fizico-chimice de analiză a extractelor liposolubile din surse vegetale și de identificare a produșilor oxidării lipidice; este descrisă metodologia de determinare a indicatorilor de calitate a extractelor liposolubile și a produselor alimentare complexe elaborate.

2.1. Materiale utilizate pentru cercetare

2.1.1. Caracteristica materiei prime vegetale

Ulei vegetal de floarea soarelui. Ca sursă de ulei vegetal, pe plan mondial, floarea soarelui ocupă locul patru, după soia, palmier și rapiță. Uleiul de floarea soarelui este un amestec de:

- 95% trigliceride;
- 5% acizi grași liberi;

Este un ulei semnificativ caracterizat printr-un indice de iod de 132 g I₂/100g și un indice de aciditate de 0.05 mg KOH/g, el nu conține poluanți periculoși cum sunt: benzen, plumb sau metale grele. Semințele de floarea-soarelui conțin 33-56% ulei, cu valoare alimentară ridicată, conferită de prezența acizilor grași nesaturați, reprezentați în cea mai mare parte de:

- acidul linoleic (44-75%, conținut ridicat)
- Acid oleic (14-43%, nivel mediu)
- Acizi grași nesaturați (palmitic și stearic) – mai puțin de 15%
- Acidul linolenic (urme, 0,2%) (HG 434, 2010).

Uleiul de floarea-soarelui se obține din semințe de floarea-soarelui curățite, prin presare sau extracție. El se utilizează: rafinat dezodorizat, rafinat nedeodorizat (obținut prin presare), hidratat de calitate superioară și calitate întâi (obținut prin presare), nerafinat de calitate superioară și calitate întâi (obținut prin presare) (HG, 434, 2010). Capacitatea energetică (8,8 kcal/g ulei) și gradul de asimilare ridicat, situează uleiul de floarea-soarelui aproape de nivelul nutritiv al untului.

Este de culoare galbenă, gust dulce, fin, foarte prețios, cu un bogat conținut de vitamina E, mai mare decât în orice alt ulei vegetal, o combinație de acizi monosaturați și polisaturați cu un nivel scăzut de grăsimi. Se utilizează în alimentația umană (ulei rafinat) pentru prepararea bucatelor, hrana animalelor (șroturi rezultate în urma procesării), domeniul industrial (uleiuri, combustibil) etc. Semințele presate la rece ne oferă un ulei bun în scop culinar, în cosmetică și industrial.

Uleiul de floarea-soarelui poate fi folosit după reesterificare, sub formă de biocombustibil (biodiesel), având un indice de evaporare aproape zero, siguranță în păstrare (punctul de aprindere

este de 215°C, comparativ cu 770°C pentru motorină) și conține între 10-15% oxigen, ceea ce duce la ameliorarea combustiei și la diminuarea nivelului poluării (Tabelul 2.1) (HG 434, 2010).

Tabelul 2.1. Indicatori fizico-chimici ai uleiului rafinat deodorizat de floarea-soarelui*

Nr.	Denumirea caracteristicii	Norma pentru ulei
		<i>nerafinat</i>
1.	Culoarea de iod, mg I ₂ , max	15
2.	Indicele de aciditate, mg KOH /g, max	4,0
3.	Indice de peroxid, m _{echiv} O ₂ activ/kg	10,0
4.	Fracția masică a impurităților neprovenite din grăsimi (sediment la masă), %, max	0,05
5.	Fracția masică de substanțe cu conținut de fosfor, %, max: recalculate la stearooleocitină recalculate la P ₂ O ₅	0,40 0,035
6.	Fracția masică de apă și substanțele volatile, %, max	0,20
7.	Săpun, %, max	-
8.	Indice de iod, g I ₂ /100g	125-145
9.	Fracția masică a substanțelor nesaponificate, %, max	1,2
10.	Temperatura de inflamare a uleiului extractiv, °C	225
11.	Densitatea relativă, (x°C/apă la 20°C)	0,918-0,923 x=20°C
12.	Indicele de refracție (ND 40°C)	1,461-1,468
13.	Indicele de saponificare, mg KOH/g ulei	188-194

*conform HG nr. 434, 2010 - „Uleiuri vegetale comestibile”

Pentru a efectua cercetările experimentale propuse, în calitate de materie primă a fost utilizat uleiul vegetal din semințe de floarea soarelui nerafinat, presat la rece, achiziționat din comerț.

Fructe de pădure. De asemenea, drept sursă de antioxidanți naturali a fost utilizată materia primă vegetală autohtonă, recoltată în nordul Republicii Moldova, Complexul natural Rudi-Arionești în anii 2017-2019, și anume:

- cătină (*Hippophae rhamnoides L.*), ISO 4125:1991
- păducel (*Crataegus*), HG 1523, 2007
- măceșe (*Rosa Canina L.*), ISO 23391:2006

Datele privind caracteristica fizico-chimică a materiei vegetale sunt redată în Tabelul 2.2.

Tabelul 2.2 Date privind conținutul de proteine, lipide, glucide și substanțe minerale în materia vegetală utilizată pentru obținerea extractelor liposolubile

Materie vegetală	Proteine, g	Lipide, g	Glucide, g		Substanțe minerale, mg				Referințe
			Total	Mono-dizaharide	K	Ca	Mg	Fe	
Cătină	0,9	-	5,5	5,0	-	-	-	-	Dupouy et al., 2011; Ghendov-Moșanu, 2018; Ghendov-Moșanu et al., 2020b
Păducel	1,1	-	14,0	-	13,1	3,0	1,0	0,04	Özcan et al., 2005; Dupouy et al., 2011; Alirezalu et al., 2020
Măceșe	1,6	-	24,0	20,0	23,0	26,0	8,0	11,5	Ilyasoğlu, 2014; Paunović et al., 2018; Ghendov-Moșanu et al., 2020a

Fructele de măceșe se caracterizează prin conținut sporit de proteine (0,9 g), glucide (24,0 g) și substanțe minerale ca potasiu (23,0 mg), calciu (26,0 mg), magneziu (8,0 mg) și fier (11,5 mg). Fructele de păducel se caracterizează prin cantități semnificative de proteine (1,1 g), glucide (14,0 g) și substanțe minerale ca potasiu (13,1 mg), calciu (3,0 mg), magneziu (1,0 mg) și fier (0,04 mg). Fructele de cătină conțin cantități semnificative de proteine (0,9 g) și glucide (5,5 g).

Tabelul 2.3 Date privind conținutul vitamine în materia vegetală utilizată pentru obținerea extractelor liposolubile

Materie vegetală	Vitamine, mg					Referințe
	β -caroten	B ₁	B ₂	PP	C	
Cătină	10,0	0,10	0,05	0,60	200,0	Dupouy et al., 2011; Ghendov-Moșanu, 2018; Ghendov-Moșanu et al., 2020b
Păducel	2,75	-	-	-	108,0	Özcan et al., 2005; Dupouy et al., 2011; Alirezalu et al., 2020
Măceșe	2,3	0,05	0,33	0,60	470	Ilyasoğlu, 2014; Paunović et al., 2018; Ghendov-Moșanu et al., 2020a

Măceșul conține cantități semnificative de acid ascorbic (470,0 mg). De asemenea, măceșul conține cantități importante de β -caroten (2,3 mg), vitamina B₁ (0,05 mg), vitamina B₂ (0,33 mg) și vitamina PP (0,60 mg). Cățina conține cantități esențiale de β -caroten (10,0 mg), vitamina B₁ (0,10 mg), vitamina B₂ (0,05 mg), vitamina PP (0,60 mg) și vitamina C (200,0 mg). Păducelul este bogat în β -caroten (2,75 mg) și acid ascorbic (108,0 mg).

2.1.2. Reagenți și consumabile

Pentru efectuarea cercetărilor experimentale s-au utilizat metode fizico-chimice și analitice care au necesitat un șir de reagenți indicați în Tabelul 2.4:

Tabelul 2.4 Reagenți chimici

Nr.	Denumire reagent	Caracteristică/Producător	Formula	Destinație
1.	Acid L-ascorbic	≥ 99.0 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	C ₆ H ₈ O ₆	Analize LC-MS
2.	Tampon Fosfat	≥ 99.5 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)		Analize LC-MS
3.	Metanol	≥ 99.9 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	CH ₃ OH	Analize LC-MS
4.	Acid Clorhidric	37% Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	HCl	Analize fizico-chimice
5.	DPPH (1,1-Difenil-2-picrilhidrazil-hidrat)	Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆	Analize fizico-chimice
6.	Tripsină	≥ 95 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)		Analize fizico-chimice
7.	Pepsină	≥ 95 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)		Analize fizico-chimice
8.	Hexan	≥ 95 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Analize fizico-chimice
9.	Alcool etilic	LC-MS grade Carl Roth (Karlsruhe, Germany)	C ₂ H ₅ OH	Analize LC-MS
10.	Fenolftaleină	Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Analize fizico-chimice
11.	Hidroxid de potasiu	≥ 99.95 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	KOH	Analize fizico-chimice
12.	Tiosulfat de sodiu	≥ 99.0 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	Na ₂ S ₂ O ₃	Analize fizico-chimice
13.	Acid acetic glacial	≥ 99.0 % Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	CH ₃ COOH	Analize fizico-chimice
14.	Iodură de potasiu	ACS reagent, ≥99% Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	KI	Analize fizico-chimice
15.	Reactiv Folin-Ciocalteu	2 N, Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)		Analize fizico-chimice
16.	Acid Galic	97.5-102.5%, Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	(HO) ₃ C ₆ H ₂ CO ₂ H	Analize LC-MS
17.	Peroxid de hidrogen	30 %, Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	H ₂ O ₂	Analize fizico-chimice
18.	Molibdat de amoniu	99.0 % Carl Roth (Karlsruhe, Germany)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	Analize fizico-chimice
19.	Acid sulfuric	99,999%, Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	H ₂ SO ₄	Analize fizico-chimice

Continuarea tabelului 2.4.

Nr.	Denumire reagent	Caracteristică/Producător	Formula	Destinație
20.	Acid azotic concentrat	70%, Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)	HNO ₃	Analize fizico-chimice
21.	Soluție tampon ABC	≥ 99.5 % Sigma-Aldrich (Merck KgaA, Darmstadt, Germany)		Analize LC-MS/MS
22.	Sulfat de cupru pentahidrat	ReagentPlus®, ≥98.0%, Sigma-Aldrich (Merck KgaA, Darmstadt, Germany)	CuSO ₄ ×5H ₂ O	Analize LC-MS/MS
23.	CHH (7-(Dietilamino)-cumarin-3-carbohidrazidă)	BioReagent, ≥95%, Sigma-Aldrich (Merck KgaA, Darmstadt, Germany)	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	Analize LC-MS/MS
24.	Acetonitril	≥ 99.9 %, Sigma-Aldrich (Merck KgaA, Darmstadt, Germany)	CH ₃ CN	Analize LC-MS/MS
25.	Alcool izopropilic	ACS reagent, ≥99.5%, Sigma-Aldrich (Merck KgaA, Darmstadt, Germany)	CH ₃ CHOHCH ₃	Analize LC-MS/MS
26.	Format de amoniu	≥99.995%, ACS reagent, ≥99.5%, Sigma-Aldrich (Merck KgaA, Darmstadt, Germany)	NH ₄ HCO ₂	Analize LC-MS/MS

2.2. Metodologia de obținere a extractelor din fructe de pădure

Pentru experimente a fost folosită pudra, obținută din fructe de pădure (cătină, păducel, măceșe), uscate la temperatura de 55±1°C până la umiditatea finală de 6,8±0,5% și măcinate până la pudră fină.

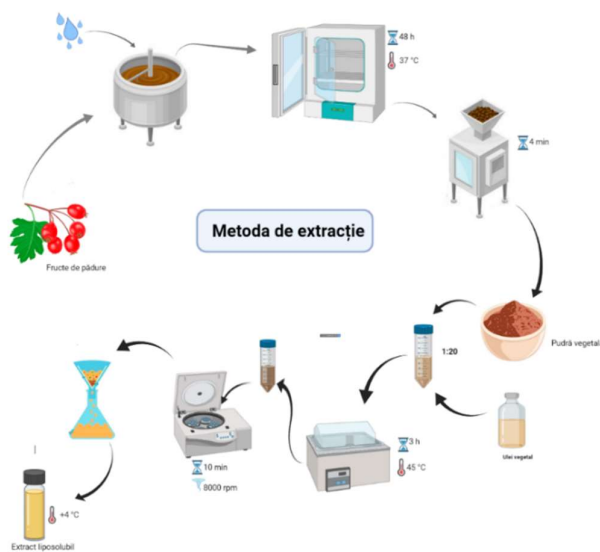


Fig. 2.1 Schema de obținere a extractelor din pudră vegetală

În cadrul cercetărilor au fost obținute extracte liposolubile. Pentru obținerea extractelor liposolubile s-a dozat diferită cantitate de solvent în dependență de materia primă după următorul

raport: pentru pudra de cătină–1:12; măceșul–1:15; păducelul–1:20. În calitate de solvent a fost utilizat uleiul rafinat-dezodorizat de floarea-soarelui. Extracția s-a efectuat în baia de apă la $t=45^{\circ}\text{C}$ și $\tau=180$ min, sub agitare mecanică 80 min⁻¹. Extractele liposolubile au fost centrifugate la 8000 rpm timp de 10 minute, filtrate și stocate la temperatura de $4\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Pentru cercetarea stabilității oxidative a uleiurilor vegetale s-a folosit ulei de floarea-soarelui nerafinat, procurat din comerț.

2.3. Metode fizico-chimice pentru determinări analitice

2.3.1. Conținutul de acid *L*-ascorbic

Pentru analiza acidului *L*-ascorbic din extractele de plante studiate, prin metoda HPLC, s-a utilizat un sistem HPLC Shimadzu 2010, echipat cu detector cu șir de fotodiode (DAD) și o coloană tip Grace Alltima C18 (100 x 3 mm, 3 μm). Eluția s-a realizat cu gradient, utilizând o fază mobilă alcătuită din: tampon fosfat 15mM la pH=2,7 (A) și metanol (B), cu un debit de 0,4 mL/min. Gradientul a fost realizat astfel: min 0: 10% B, min 5: 20% B, min 10: 10% B. Temperatura coloanei a fost de 30 $^{\circ}\text{C}$, iar volumul injectat a fost de 20 μL . Lungimea de undă UV pentru detecția acidului *L*-ascorbic a fost 244 nm, iar timpul de retenție determinat a fost de 1,85 min.

Analiza cantitativă a acidului *L*-ascorbic s-a realizat prin metoda adaosului standard. Soluțiile standard de acid *L*-ascorbic au fost preparate prin diluții succesive pornind de la o concentrație de 1 mg/mL în apă ultrapură care s-a stocat în frigider la temperatura de 4 $^{\circ}\text{C}$, la întuneric. Pentru a obține curba de calibrare s-au preparat soluții standard de lucru având concentrații în intervalul 0,0008-0,1 mg/mL. Curba de calibrare s-a obținut prin reprezentarea ariei în funcție de concentrația corespunzătoare ($y=5E+0,7x-62453$, $R^2=0,999$). Limita de detecție a fost de 0,0023 mg/mL, în timp ce limita de cuantificare a fost 0,0034 mg/mL.

2.3.2. Identificarea produșilor oxidării lipidice

Identificarea produșilor oxidării lipidice s-a realizat prin spectrometria de masă tandem LC-MS/MS. Schema de lucru a experimentului este prezentată în Fig. 2.2 care v-a permite identificarea produselor oxidării lipidice atât cu masă moleculară mare cât și a produselor oxidării lipidice cu masă moleculară mică.

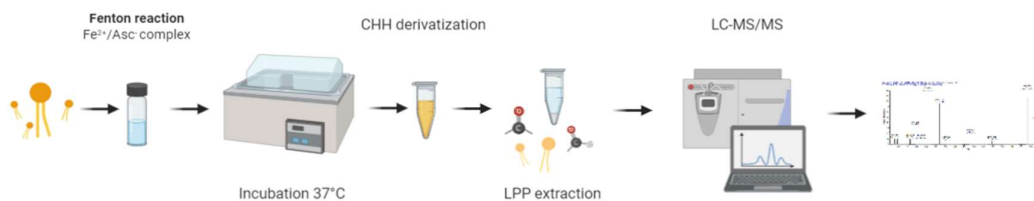


Fig. 2.2 Schema de lucru

- **Prepararea probelor de lipide**

Pentru cercetări au fost selectate lipide standard oferite de către AVANTI Polar Lipids Inc., și anume fosfatidilcolina - PC(P-18:0/20:4(5Z,8Z,11Z,14Z)) și fosfatidiletanolamina - PE(P-18:0/20:4(5Z,8Z,11Z,14Z)). Lipidele utilizate pentru cercetări au fost depozitate în stare deshidratată la congelator la $-20\pm 1^{\circ}\text{C}$. Soluție tampon ABC (3mmol/L; 500 μL) a fost adăugată în proba de lipide PC(P-18:0/20:4) deshidratată (0,5 mg) și PE(P-18:0/20:4) deshidratată (0,5 mg); au fost agitate pe Vortex-Genie 2 și sonicate pentru 45 minute pe Bandilin Sonorex (Akbarzadeh et al., 2013).

- *Simularea oxidării lipidice prin mecanismul Fenton*

Pentru a obține producții oxidării lipidice a fost simulat procesul de oxidare forțat prin mecanismul Fenton. $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (1,2 mmol/L; 250 μL) și Na-L-Ascorbat (2,4 mmol/L, 250 μL) au fost adăugate la probele de PC(P-18:0/20:4) și PE(P-18:0/20:4) respectiv (Kucharski et al., 2009; Liu, 2018; Timoshnikov et al., 2020; Zhang et al., 2021). Probele PC și PE au fost incubate pentru 30h la $+37^{\circ}\text{C}$. Două alicote au fost extrase pe parcursul perioadei de incubare la 0h, 3h, 6h, 24h și 30h. O alicotă de 100 μL a fost extrasă pentru derivatizarea cu CHH. O altă alicotă de 100 μL a fost extrasă pentru analize LC-MS, și depozitate în congelator la -20°C .

- *Derivatizarea produsilor oxidării lipidice cu masa moleculară joasă cu CHH*

Etapă de derivatizare cu CHH va permite de a identifica prin spectrometria de masă tandem producții oxidării lipidice cu masa moleculară mică.

Prepararea soluției CHH (C = 7mM)

7-(Dietilamino)-cumarin-3-carbohidrazida (1,93 mg) a fost dizolvată în soluție apoasă de acetonitril ACN (50%, 1 mL) și agitată pentru 20 sec. Soluția CHH (7mM, 1mL) a fost depozitată în frigider la $+ 4^{\circ}\text{C}$. Pentru derivatizare, soluția CHH (7 mM, 10 μL) a fost adăugată la o alicotă de probă PC și PE, agitate pentru 20 sec și incubate pentru o oră la 37°C . Probele derivatizate au fost utilizate imediat sau depozitate în congelator la -20°C (Milic et al., 2013).

- *Extracția produselor oxidării lipidice*

Soluție de Cloroform/Metanol (1:1, 200 μL) a fost adăugat la probele de PC și PE, agitate pentru 20 sec. și centrifugate pe centrifuga Mini Spin Plus pentru 10 minute la $4000 \times g$. Faza inferioară de cloroform a fost izolată și uscată. Alcoolul izopropilic (100 μL) cu conținut de Format de amoniu (5mmol/L) a fost adăugat la probele oxidate de PC și PE (oxPC, oxPE), și agitate pentru 20sec.

Probele au fost analizate prin infuzie directă utilizând emițătoare Nanospray TYP II (BioMedical Instruments, Zöllnitz, Germania) pe un analizator ESI-LTQ-Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific GmbH, Bremen, Germania) care funcționează în modul ion pozitiv. Temperatura capilarei de transfer a fost de 200°C , tensiunea lentilei tubului a fost de 120 V, iar tensiunea de pulverizare a

ionilor a fost de 1,7 kV. Spectrele MS au fost înregistrate în modul de scanare cu spectrometrie de masă transformată Fourier (FT-MS) cu o rezoluție de masă țintă de 100 000 la m/z 400. Experimentele de fragmentare CID au folosit o lățime de izolare de 1-1,5 u (Coliva et al., 2020; Ni et al., 2019).

Disocierea indusă de coliziune (CID) cu energia de coliziune normalizată (nCE) a fost optimizată cu HNE-CHH și CHH-1-palmitoil-2-(9-oxo)-nonanoil-GPC în intervalul 0-100%. Valoarea nCE optimizată (35%) a fost utilizată pentru toate celelalte experimente. Un ciclu de înregistrare dependent de date (DDA) a constat dintr-o scanare a spectrelor prin FT-MS urmată de fragmentări consecutive prin disocierea indusă de coliziune (CID) ale celor mai abundenți cinci ioni din LTQ utilizând un interval m/z de la 300 la 800 nm pentru acizii grași nesăturați (PUFA) derivatizați. Valorile m/z analizate au fost excluse din DDA pentru o perioadă de 300 s folosind dimensiunea maximă a listei de excludere dinamică (valori 500 m/z). Perioada de achiziție a fost de 15 min (Milic et al., 2013; Neta et al., 2014).

- **Identificarea produselor oxidării lipidice**

Spectrele înregistrate au fost analizate utilizând aplicația software XCalibur. Pe parcurs au fost luate în calcul următoarele etape:

1. Toleranța de masă a fost setată la 5ppm și precizia masei de 4 zecimale.
2. Compoziția elementelor a fost setată. (C, H, O, P, N)
3. A fost selectat ionul precursor (MS1)
4. A fost obținută cromatograma extrasă.
5. Spectrul MS2 a fost analizat (Ha et al., 2011; Li et al., 2014; Wang et al., 2015; Tsugawa et al., 2016).

2.4. Indicatori de calitate a uleiurilor vegetale

Metodele utilizate pentru a determina indicii de calitate a uleiurilor vegetale sunt prezentate în Tabelul 2.5:

Tabelul 2.5 Indicatori de calitate ai uleiurilor vegetale

Nr.	Denumirea metodei	Veselă/Reactive	Principiul metodei	Referințe
1.	Indice de aciditate	Balon conic Cântar analitic sol. Fenolftaleină (1%) Hexan Alcool etilic KOH (0,1 moli/dm ³)	Principiul metodei de determinare a indicelui de aciditate constă în neutralizarea acizilor grași liberi, care se conțin în proba de ulei vegetal/emulsie alimentară analizată cu ajutorul soluției etanolice de hidroxid de potasiu în prezența indicatorului fenolftaleina.	AOCS Official Method Cd 3d-63 1999

Nr.	Denumirea metodei	Veselă/Reactive	Principiul metodei	Referințe
2.	Indice de peroxid	Balon conic Balanță analitică sol. amidon (1%) Hexan Acid acetic glacial Tiosulfat de sodiu (0,1n) KI (50%)	Principiul metodei de determinare a indicelui de peroxid se bazează pe reacția de interacțiune a produselor de oxidare a uleiurilor vegetale sau a emulsiilor (peroxizi și hidroperoxizi) și iodura de potasiu în soluție de acid acetic și determinarea cantității de iod eliminat la titrarea cu soluție de tiosulfat de natriu prin metoda titrimetrică. Indicele de peroxid exprimă numărul de moli echivalenți de peroxid la 1 kg de materie grasă.	AOCS Official Method 8-53 2003
3.	Indice de <i>p</i>-anisidină	Balon cotelat 50 mL Spectrofometru LLG uniSPEC -2 Cuvetă de cuarț 10x10 Izoctan <i>p</i> -anisidină Acid acetic glacial	Principiul metodei de determinare a indicelui de <i>p</i> -anisidină constă în determinarea aldehydelor nesaturate (2,4-dienale, 2-alchenale) în uleiuri vegetale/emulsii alimentare prin reacția cu <i>p</i> -anisidină	(Irwin et al., 2004)
4.	Diene și triene conjugate	Balon cotelat 25 mL Spectrofometru LLG uniSPEC -2 Cuvetă de cuarț 10x10 Hexan	Metoda se bazează pe măsurarea schimbării absorbției la o lungime de undă fixă în regiunea UV pentru o masă constantă a probei. O creștere a absorbției sugerează că produsul este oxidat.	(Javidipour et al., 2017)

2.5. Metode de cercetare a extractelor liposolubile

Metodele analitice utilizate pentru caracterizarea extractelor liposolubile sunt prezentate în Tabelul 2.6:

Tabelul 2.6. Metode de analiză utilizate pentru caracterizarea extractelor liposolubile

Nr.	Denumirea metodei	Vesela/Reactive	Principiul metodei	Referințe
1.	Conținutul total de polifenoli	Balon cotelat 10mL Baie de apă (45°C) Spectrofometru LLG uniSPEC -2 reactiv Folin-Ciocalteu, Carbonat de Sodiu (10%), Acid Galic, apă distilată, balon cotelat (10 mL), cuvă de cuarț (10 mm).	Determinarea conținutului de polifenoli din surse vegetale prin măsurarea densității optice a unui extract primar care prin complexare a reactivului Folin-Ciocalteu absoarbe în domeniul vizibil la lungimea de undă la $\lambda=765$ nm.	Sarolić et al., 2014
	Activitatea antiradicalică	Flacon de sticla intunecată Cântar analitic Spectrofometru LLG uniSPEC -2 Pipetă mecanică DPPH (60 μ M) Metanol	Principiul metodei presupune înregistrarea descreșterii în absorbție la 515 nm pentru soluția metanolică de DPPH în urma adăugării unor concentrații variate de antioxidant până la atingerea stării de echilibru. Determinarea concentrației inițiale de DPPH este realizată cu ajutorul curbei de calibrare.	Sarolić et al., 2014

Nr.	Denumirea metodei	Vesela/Reactive	Principiul metodei	Referințe
2.	Capacitatea de inhibare a peroxidului de hidrogen	H ₂ O ₂ (0,1 M (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O (3%); H ₂ SO ₄ (2M); KI (1,8 M), N ₂ S ₂ O ₃ (5,09 mM), HNO ₃ . baloane pentru titrare, pipete de 1mL, pipete gradate 10 mL	Principiul metodei constă în faptul că capacitatea de inhibare a peroxidului de hidrogen se estimează prin titrarea prin substituție (soluția de analizat nu reacționează direct, de aceea se transformă într-o combinație chimică care poate fi apoi titrată cu soluția de concentrație cunoscută).	Sroka et al., 2003

Conținutul total de carotenoide a fost determinată prin metoda spectrofotometrică. (Sarolić et al., 2014). Pentru determinări fiecare din extracte au fost dozate cu ajutorul unei pipete automate câte 10 mL de probă în cuva de cuarț. Determinările s-au efectuat în prezența probei martor, pentru extractele liposolubile cercetate drept probă martor fiind utilizat uleiul rafinat dezodorizat. Pentru fiecare probă analizată se citește absorbanta spectrofotometrică la lungimile de undă: 663 nm, 647 nm și 470 nm (TESFAYE et al., 2017).

Pentru exprimarea matematică a rezultatelor și determinării conținutului de carotenoizi se utilizează următoarele relații matematice:

$$\begin{aligned}
 C_a(mgL^{-1}) &= (12,25 \times A_{663,2}) - (2,79 \times A_{646,8}) \\
 C_b(mgL^{-1}) &= (21,5 \times A_{646,8}) - (5,1 \times A_{663,2}) \\
 C_{a+b}(mgL^{-1}) &= (1000 \times A_{470} - 1,82 \times C_a - 85,02 \times C_b)/198
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

unde: C_a – conținut clorofila α ; [mg/L]

C_b – conținut clorofila β ; [mg/L]

$C_{\alpha+\beta}$ – conținut total de carotenoizi. [mg/L]

Pentru determinarea conținutului de β -caroten, licopen și zeaxantină se utilizează următoarele relații matematice:

$$C_{mol/L} = \frac{A_\lambda \times F \times d}{\epsilon} ,
 \tag{2.2}$$

unde: A_λ – Absorbanta la lungimea de undă corespunzătoare carotenoidului cercetat, nm;

F – factor de diluție pentru procesele de extracție, uscare și reconstituire

d – dimensiunea cuvei de cuarț, d= 1 cm

ϵ - coeficientul absorbției molare pentru o lungime de undă specifică, [Lmol⁻¹cm⁻¹]

(Biehler et al., 2010).

Parametrii din formula de calcul specifici pentru carotenoizii studiați sunt prezentați în

Tabelul 2.7:

Tabelul 2.7 Determinarea conținutului de β -caroten, licopen și zeaxantină*

Parametru	β -caroten	Licopen	Zeaxantină
Lungimea de undă, nm	470	448	452
ϵ - coeficientul absorbției molare pentru o lungime de undă specifică, $L \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$	140663	120600	133118
Factor de diluție pentru procesele de extracție, uscare și reconstituire	F = 5		
Dimensiunea cuvei de cuarț	d=1 cm		
Masa molară, $g \times \text{mol}^{-1}$	537	537	569

*după Biehler et al., 2010

Pentru a exprima rezultatele obținute în mg/L a fost aplicată următoarea relație matematică:

$$C_{mg/L} = C_{mol/L} \times M \times 1000 \quad (2.3)$$

unde: $C_{mol/L}$ – concentrația carotenoizilor, mol/L

M - Masa molară corespunzătoare carotenoidului cercetat, $g \times \text{mol}^{-1}$ (Sarolić et al., 2014).

2.6. Metode de determinare a calității produselor alimentare complexe

Metodele utilizate pentru a determina parametrii de calitate a produselor alimentare complexe sunt prezentate în tabelul 2.8.:

Tabelul 2.8 Parametri de calitate a produselor alimentare complexe

Nr.	Denumirea metodei	Veselă/Reactive	Principiul metodei	Referințe
1.	Conținut de substanță uscată	Fiolă cu capac, Cântar analitic, Baghetă de sticlă, Etuvă (102±2 °C), Exicator	Principiul metodei: Proba analizată se expune la o sursă de căldură pentru a evapora apa din produs, pînă la o masă constantă.	ISO 1026:1982
2.	Evaluarea parametrilor de culoare cu ajutorul spațiului de culoare CIELab	Veselă cu suprafață monocromatică, Aparat foto, Photoshop CC2018	Principiul metodei se bazează pe valorile tristimulilor de culoare X, Y, Z care pot fi reprezentate în coordonate carteziene sau cilindrice.	TESFAYE et al., 2017
3.	Creșterea în volum și masă a prepartaelor culinare	Cilindru gradat; Vas emailat, Pahar Berzelius, Clește, Cântar analitic	Principiul metodei constă în prelucrarea termică a produselor, măsurarea cu un cilindru gradat a volumului produselor înainte și după prelucrarea termică.	Ciumac et al., 2019
4.	Determinarea conținutului de grăsimi prin metoda Soxhlet	Aparatul soxhlet, Baie de aburi cu termostat, Etuvă (102±2 °C), Exicator, Cântar analitic, Hârtie de filtru, Hexan,	Principiul metodei constă în extragerea substanțelor grase libere din produs cu ajutorul unui solvent organic, solventul din probă se elimină prin evaporare, se usucă și se cântăresc substanțele grase.	ISO 659:2009

Nr.	Denumirea metodei	Veselă/Reactive	Principiul metodei	Referințe
5.	Determinarea porozității	Scanner cu captare imagine RGB Soft ImageJ	Principiul metodei constă în prelucrarea imaginii de tip RGB, separarea canalelor cu cel mai înalt indice de contrast și calitate. Separarea prin meniul pragului a spațiilor caracteristice a zonelor cu porozitate sporită. Imaginea prelucrată se convertește în imagine binară a porozității. Funcția de analiză a particulelor v-a genera raportul privind porozitatea probei și dimensiunea porilor inclusiv.	Saraf et al., 2019

2.6.1. Determinarea activității antioxidante a compușilor biologic activi în condițiile digestiei gastro-intestinale *in vitro*

Determinarea biodisponibilității a fost realizată în 2 faze, care constă în faza gastrică și faza intestinală. La etapa gastrică, probele a câte 10 g produs se dizolvă în 100 mL soluție de HCl cu pH=1,5 - 2,0, se adaugă 15 mg pepsină. La etapa intestinală, probe similare a câte 10 g produs se dizolvă în 100 mL soluție de NaHCO₃ cu pH=8,2±0,1, se adaugă 15 mg tripsină. Probele sunt termostatare la 37±0,1°C prin agitare continuă la 95 rpm timp de 120 minute. Din probele inițiale (0 minute de termostatare) cât și după 60 minute și 120 minute se prelevează alicote în vederea determinării spectrofotometrice a activității antioxidante cu ajutorul radicalului liber DPPH. Fiecare alicotă a fost centrifugată timp de 10 min (6000 rot/min), apoi filtratul (câte 1 mL) a fost supus analizei.

Determinarea activității antioxidante a aliquotelor a fost efectuată prin reacția directă: s-au introdus 3,9 mL de soluție DPPH și 0,1 mL de probă analizată. În calitate de probă de referință s-a utilizat metanolul. Reacția a avut loc timp de 30 min într-un loc întunecat. Apoi a fost citită absorbanta la spectrofotometrul "LLG uniSPEC -2" (Pavan et al., 2014).

2.6.2. Analiza senzorială a produselor alimentare

Examenul organoleptic presupune verificarea aspectului, culorii, mirosului și gustului conform standardului ISO 6658:2017.

Aspectul. Se urmăresc limpiditatea, turbureala, dacă uleiul este emulsionat, sunt prezente/absente impurități etc.

Culoarea. Culoarea grăsimilor se datorează pigmentilor materiei prime. Ea variază de la galben deschis la brun sau verzui pentru uleiuri vegetale. Uleiurile obținute prin extracție sau la rece și rafinate ulterior au o culoare mai deschisă decât cele obținute prin presare la cald și nerafinate.

Pentru examinarea culorii ne folosim de un pahar de laborator și se examinează uleiurile în strat de 50 mm înălțime.

Mirosul și gustul. Pentru miros proba se încălzește la $60\pm 1^{\circ}\text{C}$ pe o baie de apă. Pentru stabilirea gustului proba se gustă la temperaturi de $25\pm 1^{\circ}\text{C}$. Se va specifica dacă are miros și gust de alterare. Pentru toate grăsimile gustul și mirosul trebuie să fie plăcute, caracteristice materiei prime (Mărieș, 2010).

2.7. Prelucrarea statistică a datelor experimentale

Toate experiențele au fost realizate în trei repetări, iar rezultatele experimentale obținute au fost supuse analizei statistice uzuale cu aplicarea instrumentelor statisticii descriptive (calculul mediilor aritmetice, abaterii standard, coeficientului de variație și coeficientului de corelare). În calitate de test de semnificație – testul Student, fiind admise ca diferențe statistic veridice cele, pentru care $P < 0,05$.

Prelucrarea statistică a rezultatelor a fost efectuată la calculator în programul MS Excel. Pragul semnificației statistice ales: $P < 0,05$. Pentru stabilirea gradului de conformitate a rezultatelor experimentale a fost folosit testul Q (Baerle et al., 2014).

2.8. Concluzii la capitolul II

Obiectele principale de cercetare sunt uleiurile vegetale și fructele de pădure: cătină, păducel și măceșe, recoltate în perioada anilor 2016-2019; extractele liposolubile și produsele alimentare complexe elaborate cu adaos de extracte și/sau pudre din fructe de pădure.

A fost determinată metodologia de obținere a extractelor liposolubile din surse vegetale autohtone și caracterizarea potențialului antioxidant prin utilizarea metodelor analitice și fizico-chimice de analiză.

A fost stabilită metodologia de cercetare a produselor alimentare complexe elaborate în baza extractelor liposolubile și materiei prime vegetale din punct de vedere a calității (indicatori de calitate, parametri cromatici, activitatea antioxidantă).

3. CERCETAREA CARACTERISTICILOR FIZICO-CHIMICE ȘI A POTENȚIALULUI ANTIOXIDANT A EXTRACTELOR LIPOSOLUBILE

În acest capitol este descrisă tehnologia de obținere a extractelor liposolubile din surse vegetale regenerabile; sunt determinați indicatorii de calitate, parametrii cromatici, activitatea antioxidantă și stabilitatea oxidativă a extractelor pe parcursul stocării; a fost cercetată intensitatea formării produșilor oxidării lipidice în timp.

3.1. Caracteristici fizico-chimice a extractelor liposolubile

În extractele liposolubile de măceșe, cătină, păducel analizate a fost determinat spectrofotometric conținutul de clorofila α și β , β -caroten, licopen și zeaxantină. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Evoluția conținutului de carotenoide în extracte liposolubile din fructe de pădure

Nr.	Conținut carotenoide	Durata de păstrare	ELM	ELC	ELP
1.	β -caroten, mg/L	0 luni	17,04±0,09	6,41±0,06	10,55 ±0,02
		3 luni	14,64±0,15	6,11±0,02	7,36± 0,26
2.	Licopen, mg/L	0 luni	18,09±0,15	7,37±0,22	9,47±0,26
		3 luni	16,08±0,02	6,55±0,24	8,43±0,02
3.	Zeaxantină, mg/L	0 luni	19,08±0,15	7,18±0,39	8,24±0,02
		3 luni	16,39±0,33	6,84±0,15	8,15±0,15
4.	Clorofila α , mg/L	0 luni	1,81±0,01	3,30±0,04	0,85±0,01
		3 luni	1,21±0,01	3,09±0,04	0,64±0,01
5.	Clorofila β , mg/L	0 luni	3,01±0,04	4,82±0,04	1,12±0,01
		3 luni	2,24±0,03	3,77±0,03	1,03±0,01

Notă: rezultatele sunt prezentate ca medie \pm abatere standard; Notă: ELM – Extract liposolubil de măceșe; ELP – extract liposolubil de păducel; ELC – extract liposolubil de cătină;

Datele prezentate (Tabelul 3.1) denotă că extractele liposolubile de măceșe, păducel și cătină cercetate se caracterizează printr-un conținut bogat de carotenoide. ELM conține o cantitate esențială de β -caroten (17,04 mg/L), pe când ELP conține de 1,6 ori mai puțin și ELC de 2,6 ori mai puțin. După o durată de păstrare de 3 luni conținutul de β -caroten a scăzut pentru ELM cu 15%, ELC cu 5% și ELP cu 30%. După 3 luni de stocare a extractelor liposolubile cantitatea de carotenoide s-a modificat neesențial datorită condițiilor de păstrare. Modificările cantitative de carotenoide pot avea loc datorită proceselor oxidative ce au loc pe parcurs, dar sunt încetinite în cazul în care extractele sunt păstrate în vase ermetice închise pentru a exclude accesul de oxigen, la temperaturi joase și în spații întunecate (Popovici, 2018; Popovici et al., 2018c; 2019b). Conținutul

de clorofila β a scăzut pentru ELM cu 30%, ELC cu 6% și ELP cu 25%. După o durată de păstrare de 3 luni conținutul de clorofila α a scăzut pentru ELM cu 25%, ELC cu 22% și ELP cu 8%.

Conținutul de acid *L*-ascorbic în extractele liposolubile de cătină, păducel și măceșe au fost determinate prin metoda RP-HPLC. Pentru toate cele trei tipuri de extracte, valorile pentru acid *L*-ascorbic (Fig. 3.1) au fost apropiate, de rezultatele raportate anterior de la alți cercetători și aceste diferențe pot fi atribuite condițiilor de cultivare, stării de maturitate, metodelor de extracție și determinare a acidului ascorbic (Hernández et al., 2006). Valorile obținute sunt pentru ELC–19,32±0,70 mg/100g plantă ; ELP-12,04±0,70 mg/100g plantă ; ELM–10,75±0,70 mg/100g plantă.

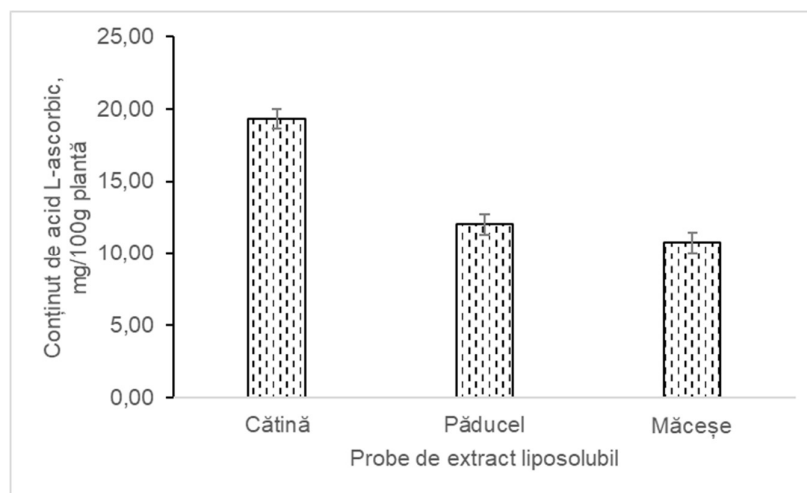


Fig. 3.1. Conținutul de acid *L*-ascorbic în extracte vegetale cercetate

Polifenolii reprezintă metaboliți secundari caracterizați prin una sau mai multe grupări hidroxil care se leagă de unul sau mai multe inele aromatice (Stagos, 2019). Cantități impunătoare de compuși polifenolici au fost identificați în sursele horticole, inclusiv în fructele de cătină, păducel, măceșe. După (Wani et al., 2016; Ghendov-Moșanu et al., 2020; Ghendov-Moșanu et al., 2020b) concentrația totală de polifenoli determinată în fructele de cătină variază între 270,50 și 477,00 mg GAE/100 g plantă. Pentru fructele de păducel, conținutul total de polifenoli variază între 21,19 și 69,12 mg GAE/g (Alirezalu et al., 2020). Fructele de măceșe sunt caracterizate printr-un conținut de polifenoli ce variază între 534,5 și 575,0 mg GAE/100 g plantă (Roman et al., 2013).

În Fig. 3.2 sunt prezentate rezultatele obținute pentru extractele din cătină, măceșe și păducel cercetate. Pentru ELC valorile obținute constituie 947,14 ± 12,0 mg AG/100 g plantă; ELP: 888,92±12,0 mg GAE/100 g plantă; ELM: 305,35±12,0 mg GAE/100 g plantă. Conținutul compușilor fenolici arată că fructele de pădure cercetate (cătină, păducel și măceșe) ar putea fi considerate o sursă foarte bună de compuși biologic activi în comparație cu alte specii de fructe.

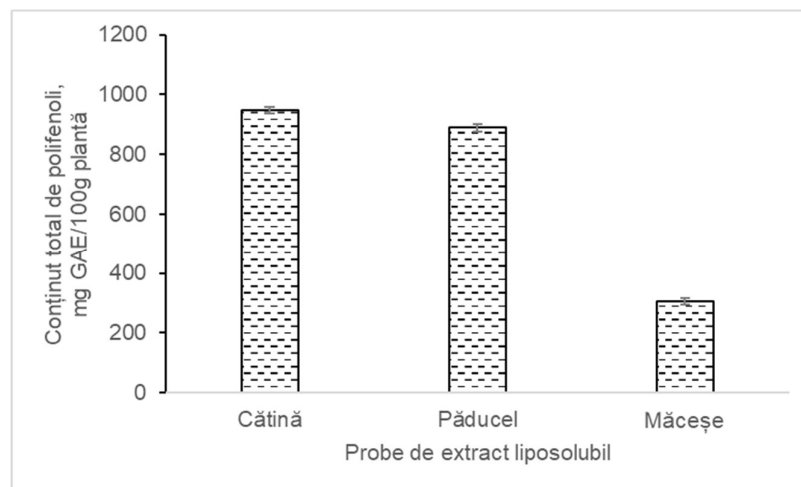


Fig. 3.2. Conținutul total de polifenoli în extracte vegetale cercetate

Antioxidanții reprezintă substanțe care încetinesc sau opresc acțiunea dăunătoare a oxidanților. Principala caracteristică a substanțelor antioxidante reprezintă abilitatea de a capta radicalii liberi. Compușii cu caracter antioxidant așa ca compușii fenolici, polifenolii, carotenoidele, flavonoidele inhibă radicalii liberi (peroxizi, hidroperoxizi) și respectiv inhibă și mecanismul oxidării propriu-zise (Biehler et al., 2010). Pomușoarele de pădure se consideră foarte bogate în compuși cu caracter antioxidant.

În vederea estimării potențialului antioxidant a extractelor liposolubile din surse vegetale studiate a fost efectuată analiza activității antioxidante cu ajutorul radicalului liber DPPH, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 3.3:

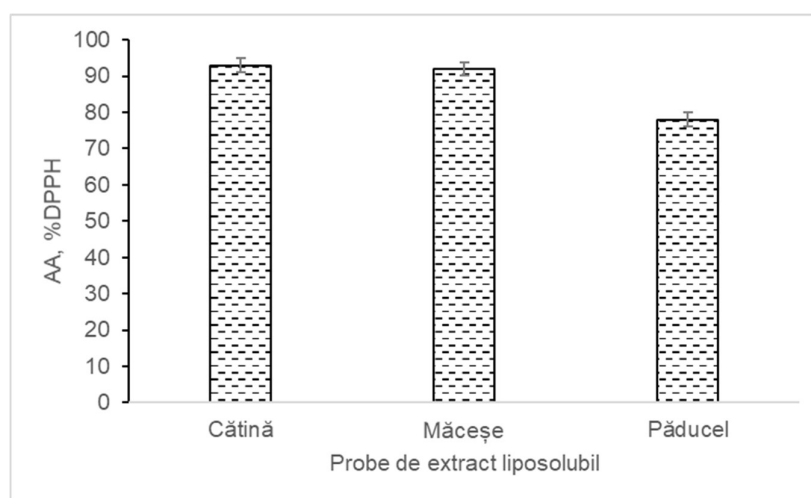


Fig. 3.3. Activitatea antioxidantă în extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe.





Unele studii au arătat că activitatea antioxidantă a extractelor horticoale este corelată cu substanțele fenolice totale mai degrabă decât cu compusul fenolic individual (Wenzig et al., 2008).

Este important de menționat că diferiți fenoli dezvoltă activități diferite, în funcție de structura lor chimică (acizi fenolici, flavonoli, antocianidine, stilbeni) și de capacitatea de eliminare a radicalilor liberi din aceste clase de compuși diferă.

În urma analizei rezultatelor din Fig. 3.3 s-a stabilit că extractele liposolubile din pudre de măceșe, cătină și păducel se caracterizează prin capacitate antioxidantă ridicată, și anume că valoarea capacității de inhibare a radicalului liber DPPH variază de la $72,05 \pm 1,90\%$ până la $90,84 \pm 1,90\%$. Acest fapt se explică prin conținutul bogat a compușilor biologic activi cu caracter antioxidant din extractele analizate și respectiv nemijlocit în pudrele vegetale din fructe de pădure autohtone (Popovici et al., 2018b; 2018a).

Cercetarea parametrilor de culoare CIELab a extractelor liposolubile. Culoarea extractelor liposolubile horticoale reprezintă o caracteristică importantă care poate influența calitatea produsului finit, dar și percepția consumătorului. Pentru ca ochiul uman să poată percepe o oarecare modificare a culorii, structura carotinoidei trebuie să conțină cel puțin 7 legături duble conjugate. Au fost analizate modificările de culoare în toate probele de extracte liposolubile. Parametrii cromatici determinați sunt prezentați în Tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Parametri de culoare CIELab ai extractelor liposolubile**

Indicator	Denumirea probei***			
	PM	ELM	ELP	ELC
				
L*	$74,00 \pm 0,56$	$49,00 \pm 0,42$	$72,00 \pm 0,09$	$64,00 \pm 0,26$
a*	$0 \pm 0,13$	$53,00 \pm 0,52$	$4,00 \pm 0,56$	$26,00 \pm 0,46$
b*	$17,00 \pm 0,34$	$47,00 \pm 0,56$	$61,00 \pm 0,98$	$58,00 \pm 0,71$
ΔE	-	$12,41 \pm 0,32$	$11,75 \pm 0,51$	$9,06 \pm 0,56$

*Noiță: rezultatele sunt prezentate ca medie \pm abatere standard; **PM – proba martor; ELM – Extract liposolubil de măceșe; ELP – extract liposolubil de păducel; ELC – extract liposolubil de cătină; ***t de extracție 45°C; τ de extracție 180 min.*

Parametrul L* indică intensitatea luminii sau întinericului. Analizând valorile obținute pentru parametrul L*, observăm că probele de extract (ELC, ELP și ELM) se caracterizează prin valori mai mici, constituind ELM- ($49,00 \pm 0,42$); ELP- $72,00 \pm 0,09$ și respectiv ELC- $64,00 \pm 0,26$, în comparație cu PM: 74,00, ceea ce ne indică că în PM prevalează culoarea albă, ceea ce se datorează etapei de decolorare în procesul de fabricare a uleiului vegetal. Micșorarea valorii parametrului L* va indica că extractele vor căpăta culori mai închise, astfel cum putem observa în cazul ELM ($49,00 \pm 0,42$). Parametrul a* indică prezența nuanței de roșu sau verde. Analizând

valorile obținute pentru parametrul a^* observăm că extractul de măceșe este caracterizat prin cea mai ridicată valoare ELM: $53,00 \pm 0,52$, demonstrând prezența nuanței roșii în extract. Extractul de cătină, de păducel au valori considerabil mai scăzute a parametrului a^* . În cazul extractelor de cătină observăm că parametrul a^* constituie $26,00 \pm 0,46$, iar pentru extractul de păducel se atestă valori de $4,00 \pm 0,56$, dar esențial mai reduse în comparație cu ELM, ceea ce ne indică că parametrii cromatici în cazul fructelor de cătină și păducel tind să varieze spre culoarea verde. Culorile de roșu caracteristic fructelor de pădure poate fi explicat prin conținutul sporit de carotenoide de culoare roșie/portocalie așa ca licopenul sau β -carotenul. Valorile parametrului b^* ne arată prezența nuanțelor galbene în extractele cercetate. Cea mai ridicată valoare a parametrului b^* este caracteristică extractului de păducel ($61,00 \pm 0,98$), urmat de extractul de cătină ($58,00 \pm 0,71$) și respective de măceșe ($47,00 \pm 0,56$). Valorile crescute pentru extractele vegetale demonstrează prezența carotenoizilor, ceea ce în comparație cu PM ($17,00 \pm 0,34$) observăm că conținutul acestora este considerabil mai scăzut.

Aceste rezultate denotă, că extractele liposolubile de cătină, păducel și măceșe conțin pigmenți de culoare roșie, galbenă și portocalie, în special β -caroten, licopen și zeaxantină.

3.2. Cercetarea stabilității oxidative a uleiurilor cu extracte liposolubile pe parcursul stocării

Lipidele sunt supuse diferitor reacții de degradare, care pot produce deteriorarea prematură a produselor alimentare. În cazul rânțezirii hidrolitice, trigliceridele sunt scindate și are loc eliberarea acizilor grași, deci aciditatea materiei grase crește. Drept consecință scade considerabil calitatea produsului alimentar și se modifică esențial proprietățile senzoriale și fizico-chimice. Dinamica oxidării lipidice depinde în mare parte de structura și tipul acizilor grași, de acțiunea antioxidantilor și a compușilor cu caracter prooxidant (oxigen, acid ascorbic, lumină).

Aceste procese pot fi evaluate cu ajutorul unor indicatori de calitate ai lipidelor, care caracterizează starea materiei grase. Din acest motiv, este important de a studia evoluția indicatorilor fizico-chimici și de calitate a uleiului cu extracte liposolubile pe parcursul stocării timp de 3 luni. În acest sens au fost analizate un șir de indicatori de calitate printre care: indicele de aciditate, indice de peroxid, conținut de diene și triene conjugate, indice de *p*-anisidină. S-a studiat stabilitatea uleiului vegetal cu extract liposolubil din fructe de pădure adăugat în cantitate de 10%. Rezultatele cărora sunt prezentate în Tabelul 3.3:

Indicele de aciditate (IA) pentru PM se află în limitele admisibile ($0,6$ mg KOH/g) pentru uleiul vegetal. În cazul uleiului cu ELM ($0,17 \pm 0,01$ mg KOH/g) și ELC ($0,21 \pm 0,01$ mg KOH/g), indicele de aciditate depășește valoarea PM, iar pentru uleiul cu ELP ($0,13 \pm 0,01$ mg KOH/g) se

atestă o scădere neesențială. Această variație se datorează acumulării acizilor grași liberi din pulpa fructelor de cătină, păducel și măceșe. După o perioadă de 3 luni de stocare se atestă a creștere a valorilor IA pentru toate probele cercetate de ulei și extracte liposolubile, dar care nu depășesc valoarea maximă de 0,6 mgKOH/g ulei, prevăzut conform reglementărilor tehnice în vigoare pentru uleiul vegetal de floarea-soarelui (Popovici, 2017; 2019a; 2020).

Tabelul 3.3. Indicatori de calitate și inofensivitate a uleiurilor cu extracte liposolubile din fructe de pădure***

Nr.	Indice de calitate**	Durata de păstrare	PM	ELM	ELC	ELP
1	Indice de aciditate, mg KOH/g	0 luni	0,07±0,01	0,17±0,01	0,21±0,01	0,13±0,01
		3 luni	0,48±0,04	0,58±0,04	0,55±0,04	0,42±0,04
2	Indice de peroxid, $m_{echiv} O_2$ activ/kg	0 luni	2,30±0,05	1,70±0,04	1,30±0,05	1,70±0,05
		3 luni	4,68±0,13	4,13±0,13	3,66±0,13	3,68±0,13
3	Conținut de diene conjugate – DC μ mol/g	0 luni	13,81 ±0,11	6,13±0,11	7,66±0,11	9,76±0,11
		3 luni	18,96±0,11	14,22±0,11	14,30±0,11	15,03±0,11
4	Conținut de triene conjugate – TC μ mol/g	0 luni	4,63±0,11	4,68±0,11	4,33±0,11	7,50±0,11
		3 luni	8,39±0,11	5,34±0,11	4,96±0,11	6,42±0,11
5	Indice de <i>p</i> -anisidină, u.c.	0 luni	9,65±0,12	9,93±0,13	8,49±0,13	9,32±0,13
		3 luni	13,97 ±0,13	10,61±0,13	9,83±0,13	10,94±0,13

Notă: rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **PM – proba martor; ELM – Extract liposolubil de măceșe; ELP – extract liposolubil de păducel; ELC – extract liposolubil de cătină; *** t de extracție 45°C; τ de extracție 180 min.

Primii produși de oxidare ai lipidelor sunt peroxizii, care ulterior scindează în produse secundare de oxidare: aldehide, cetone, acizi organici oxidați și hidrocarburi. De asemenea, peroxizii generează apariția radicalilor liberi (particule extrem de ofensive, care pun în pericol sănătatea consumatorului). Este bine cunoscut faptul că radicalii liberi provoacă autooxidarea lipidelor nesaturate din uleiuri. Moleculele antioxidante previn sau inhibă aceste reacții dăunătoare (Wang et al., 2016). Deoarece peroxizii sunt primele substanțe formate la degradarea lipidelor, determinarea cantității lor este metoda utilizată pentru determinarea gradului de oxidare a materiei grase (Jaarin et al., 2012).

Indicele de peroxid pentru PM se află în limitele admisibile (max. 10 $m_{echiv} O_2/kg$). În uleiurile îmbogățite cu extracte IP este considerabil mai redus – în cazul ELM - cu 0,5 $m_{echiv} O_2/kg$, iar în cazul ELC și ELP – cu aproximativ 1,0 $m_{echiv} O_2/kg$ în raport cu indicele de peroxid pentru PM.

S-a constatat că la momentul obținerii extractelor liposolubile din surse horticoale, acestea se caracterizează printr-o valoare a IP mai mic comparativ cu IP al PM de ulei vegetal, ceea ce indică că compușii biologic activi din sursele horticoale încetinesc considerabil formarea

peroxizilor, respectiv are loc încetinirea procesului de oxidare a produsului cercetat. Uleiul cu ELC indică cea mai scăzută valoare a IP ($3,66 \pm 0,13$ mechivO₂/kg), uleiurile cu ELP și ELM la fel prezintă o valoare scăzută comparativ cu proba martor, ceea ce demonstrează că atestă o activitate de încetinire a procesului de oxidare (Popovici et al., 2016).

După o durată de stocare de 3 luni, se observă că valorile IP pentru uleiurile cu ELP, ELC și ELM este mai redus în comparație cu PM. Pentru uleiurile cu extracte liposolubile IP a crescut pentru ELM cu 40%; pentru ELC cu 35%; pentru EPC cu 46% și pentru PM cu 49%.

Valorile pentru uleiurile îmbogățite sunt considerabil mai reduse în comparație cu PM, fapt ce se datorează compușilor biologic activi liposolubili extrași din pulpa fructelor cercetate de cătină, păducel și măceșe, care au caracter antioxidant și inhibă acțiunea radicalilor liberi, respectiv încetinind reacțiile de peroxidare din produs.

Determinarea conținutului dienei și trienei conjugate prezintă o tehnică utilă în studierea oxidării lipidelor, anume pentru caracterizarea procesului de autooxidare a acizilor grași polinesaturați, care este asociată de conjugarea legăturilor duble. Astfel, hidroperoxizii acidului linoleic și alte sisteme diene conjugate formate prin autooxidare prezintă o bandă de absorbție specifică la 232-237 nm. Producții secundare ai oxidării, în particular α -dicetonele și α -cetonele nesaturate prezintă un maximum de absorbție la lungimile de undă de 268-274 nm (Javidipour et al., 2017). În consecință, cu cât absorbția la 237 nm este mai intensă, cu atât mediul lipidic (ulei, sos) este mai oxidat (DC), cu cât absorbția la 274 nm este mai înaltă, cu atât conținutul produselor secundare ale oxidării (TC) este mai mare. Variația absorbției în domeniul UV reflectă formarea produșilor primari de oxidare a uleiurilor și grăsimilor și prezintă una dintre cele mai importante caracteristici ale materiei grase.

În urma cercetării conținutului de diene și triene conjugate în uleiurile vegetale și extractele liposolubile studiate s-a stabilit că pe parcursul a 3 luni de stocare PM atestă o variație considerabilă a conținutului de diene ($13,81-18,96$ $\mu\text{mol/g}$) și triene conjugate ($4,63-8,39$ $\mu\text{mol/g}$) comparativ cu probele de ulei cu extract de cătină, de păducel și măceșe. Cea mai scăzută valoare a conținutului de diene conjugate îl are uleiul cu ELP: diene conjugate - $9,76-15,03$ $\mu\text{mol/g}$; triene conjugate - $6,42-7,50$ $\mu\text{mol/g}$; urmat de ulei cu ELC: diene conjugate - $7,66-14,30$ $\mu\text{mol/g}$; triene conjugate - $4,33-4,96$ $\mu\text{mol/g}$ și respectiv ulei cu ELM: diene conjugate - $6,13-14,22$ $\mu\text{mol/g}$; triene conjugate - $4,68-5,34$ $\mu\text{mol/g}$.

Pe baza datelor obținute s-a stabilit că PM atestă valori maxime atât pentru diene conjugate cât și triene conjugate și considerabil mai ridicate decât a uleiurilor îmbogățite cu extracte liposolubile cercetate. Probele de ulei îmbogățite cu extract se caracterizează prin valori mult mai

mici, care între ele variază nesemnificativ și exprimă faptul că procesul de formare a produșilor primari ai oxidării este încetinit.

Indicele de p -anisidină indică cantitatea produselor secundare ale oxidării lipidice (aldehide, cetone și derivații acestora), care afectează negativ caracteristicile organoleptice a uleiurilor vegetale așa ca gustul sau mirosul. Acești compuși sunt capabili să interacționeze cu reagentul p -anisidină. Acest reagent este în particular predestinat pentru uleiurile tratate termic, deoarece majoritatea peroxizilor sunt distruși în timpul oxidării termice la temperaturi ridicate (Andina, L et al., 2014). Analizând valorile obținute pentru PM și uleiurilor îmbogățite cu extracte liposolubile (Tabelul 3.3) se observă că pe durata stocării de 3 luni valorile indicelui de p -anisidină au crescut neesențial în comparație cu PM. Astfel pentru proba de ulei vegetal se atestă o creștere ce variază de la 9,65–13,97u.c.; pe când valoarea indicelui de p -anisidină pentru uleiurile îmbogățite cu extracte liposolubile variază între 10,61–10,94 uc.

Rezultatele obținute demonstrează, că extractele liposolubile de măceșe, cătină și păducel pot fi utilizate pentru obținerea produselor alimentare cu conținut lipidic sporit.

Activitatea antioxidantă a uleiului cu extracte liposolubile în condițiile digestiei gastro-intestinale *in vitro*. Utilizarea pudrelor vegetale cu caracter antioxidant la obținerea extractelor liposolubile vor manifesta AA. Astfel a fost determinată AA în condițiile digestiei gastrice și intestinale *in vitro*. Digestia gastrică și intestinală a fost simulată *in vitro* timp de 2h. Pe parcursul simulării au fost extrase alicote 2h de digestie, care ulterior au fost supuse cercetărilor și determinării AA prin reacția cu radicalul liber DPPH, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 3.4.

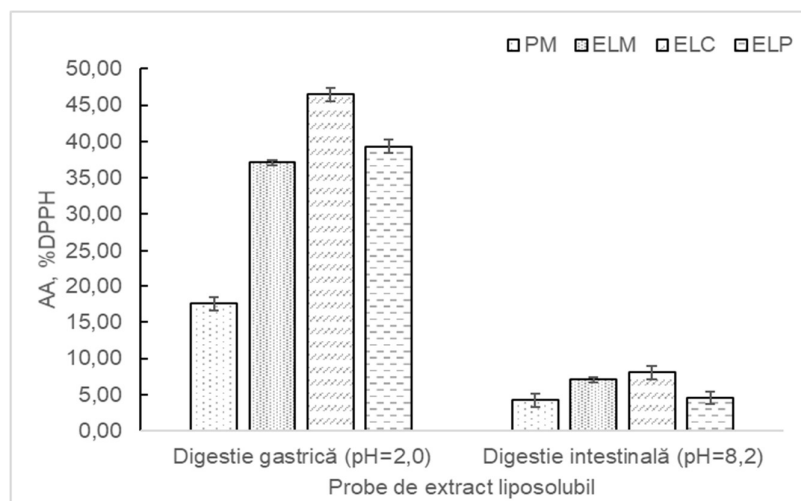


Fig. 3.4. Activitatea antioxidantă a uleiului cu extracte liposolubile *in vitro*: PM – proba martor; ELC – extract liposolubil de cătină ; ELM – extract liposolubil de măceșe ; ELP – extract liposolubil de păducel.

Evaluarea activității antioxidante în urma digestiei gastrice induse (mediu acid) atestă o creștere esențială pentru uleiurile cu extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe în comparație cu PM a cărui valori constituie $17,58 \pm 0,90$ %. Pentru uleiurile îmbogățite cu extracte liposolubile valorile constituie: pentru ELC – $46,43 \pm 0,90\%$; pentru ELM - $37,08 \pm 0,90$ % pentru ELP- $39,29 \pm 0,90\%$.

Valorile ridicate a activității antioxidante pentru uleiurile cu extracte liposolubile în comparație cu PM după 2 ore de digestie se explică prin eliberarea treptată a compușilor biologic activi în procesul de digestie gastrică. Un alt factor important ar fi influența pH-ului din soluție și interacțiunilor enzimatică din produsul cercetat. În urma cercetărilor efectuate (Baker et al., 2013) a fost stabilit că modificările în conținutul substanțelor biologic active cu caracter antioxidant printre care polifenolii, flavonoidele pot spori capacitatea antioxidantă a probelor analizate. Acest fapt ne explică variația esențială a activității probelor îmbogățite extracte liposolubile cu pudră de fructe în comparație cu proba de ulei vegetal (PM). Acest fenomen se explică prin prezența în extractele cercetate a altor substanțe care măresc capacitatea antioxidantă a produsului în urma procesului de digestie *in vitro* a produsului studiat. Acești compuși biologic activi așa ca aminoacizii, peptidele sunt eliberate în timpul digestiei sau au suferit modificări care ulterior pot afecta capacitatea de a capta radicalii liberi. O altă ipoteză ar putea fi pierderea substanțelor volatile în timpul digestiei gastrice datorită capacității antioxidante sporite din produs.

Datele studiate ne arată că digestia gastrică nu modifică esențial compoziția calitativă și cantitativă a compușilor biologic activi cu caracter antioxidant din produsul analizat. Acest fapt ne sugerează că acești compuși atestă o stabilitate ridicată în condiții cu pH scăzut ($\text{pH}=2,0 \pm 0,1$). Mediul acid împreună cu enzimele digestive favorizează eliberarea compușilor biologic activi respectiv ceea ce influențează și capacitatea antioxidantă în creștere a produselor cu adaos de pudre vegetale de cătină, păducel și măceșe studiate (Pavan et al., 2014).

În continuarea procesului de digestie gastrointestinală a fost efectuată simularea fazei de digestie intestinală indusă prin incubarea probelor în mediu alcalin ($\text{pH}=8,2 \pm 0,1$) și determinarea activității antioxidante după 2 ore de digestie.

Datele obținute (Fig. 3.4) ne arată că activitatea antioxidantă a uleiului cu extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe este mai ridicată în comparație cu PM. AA a uleiului de floarea-soarelui PM constituie $4,26 \pm 0,3\%$, pe când pentru uleiurile îmbogățite cu extracte liposolubile, valorile AA constituie: pentru ELC – $8,09 \pm 0,3\%$; pentru ELM – $7,06 \pm 0,3$ % pentru ELP $4,56 \pm 0,3$ %. În urma efectuării digestiei intestinale se observă o scădere treptată a activității antioxidante în decurs de 2 ore atât pentru probele cu adaos de extract liposolubil cât și pentru PM. Acest fapt poate fi explicat prin stabilitatea scăzută a compușilor biologic activi în condițiile

mediului alcalin ($\text{pH}=8,2\pm 0,1$) și formarea metaboliților care inhibă activitatea antioxidantă a compușilor biologic activi din produsele studiate.

A fost stabilit de (Bermudezsoto et al., 2007; Mihaylova et al., 2021) că polifenolii sunt extrem de sensibili la condiții ușor alcaline, cum ar fi în intestin, unde o proporție a compușilor biologic activi este transformată în diferite forme structurale cu proprietăți chimice diferite. În plus, în timpul digestiei, compușii fenolici sunt susceptibili la interacțiunea cu alte componente alimentare eliberate, cum ar fi fierul, alte minerale, fibrele dietetice sau proteinele care pot duce la pierderea fitochimicalelor (Bouayed et al., 2012).

3.3. Cercetarea intensității de formare a produselor oxidării lipidice

Oxidarea lipidelor constituie principala cauză a deteriorii produselor alimentare în procesul de depozitare a acestora. Acest proces influențează negativ asupra calității produsului, parametrilor senzoriali cât și a siguranței acestuia. Procesul de oxidare a produselor alimentare nu poate fi în totalitate evitat datorită influenței oxigenului, luminii sau altor specii de oxigen reactiv. Prima etapă de oxidare a lipidelor este de formare a radicalilor liberi. Ratele de formare a radicalului lipidic peroxidic și a hidroperoxidului depind doar de disponibilitatea oxigenului și temperatură (Velasco et al., 2003). Primii produși ai oxidării lipidice sunt peroxizii, produși primari ai oxidării care sunt instabili și rapid scindează în produși secundari.

Cea mai probabilă cale de descompunere a hidroperoxidului este un clivaj homolitic a legăturii dintre atomii de oxigen, în care sunt produși radicali alcoxi și hidroxi. Radicalul alcoxi suferă apoi β -scisiunea homolitică a legăturii carbon-carbon și produce compuși oxo și radicali alchil saturați sau nesaturați. După rearanjarea electronică, adăugarea radicalului hidroxil sau transferul de hidrogen, ultimii produși secundari de oxidare a lipidelor sunt în mare parte aldehide cu greutate moleculară mică, cetone, alcooli și hidrocarburi cu lanț scurt etc.

Majoritatea produșilor de descompunere ai hidroperoxidizilor sunt responsabili pentru aroma rancedă din uleiul comestibil oxidat. Compușii carbonil alifatici au o influență mai mare asupra aromei uleiului oxidat datorită valorilor lor scăzute.

Produșii secundari ai oxidării au fost analizați prin spectroscopia de masă. Au fost identificați atât produși cu masă moleculară mare cât și cu masă moleculară mică. Așa cum produșii secundari ai oxidării sunt extrem de volatili și imposibil de detectat, s-a efectuat o etapă suplimentară de derivatizare a produșilor cu CHH. Totalitatea produșilor oxidării lipidice identificați sunt prezentați în Tabelul 3.4.

Tabelul 3.4 Produși ai oxidării lipidice identificați*

Nr.	LPP	Capul grupării	m/z +CHH	RT, min
<i>LPP cu masa moleculară mică</i>				
1	Pentanal	PC	344,1970	3,11
		PE	344,1970	3,13
2	Hexanal	PC	358,2129	3,73
		PE	358,1759	3,67
3	Hidroxi-hexanal	PC	374,2072	2,62
		PE	374,2075	2,60
4	Hidroxi-hexenal	PC	372,1919	2,05
		PE	372,1918	2,00
5	Heptanal	PC	372,2282	4,54
		PE	372,2281	4,56
6	Hidroxi-heptanal	PC	388,2231	3,11
		PE	388,2229	3,12
7	Heptenal	PC	370,2126	4,30
		PE	370,2126	4,32
8	Octanal	PC	386,2438	5,35
		PE	386,2440	5,35
9	Hidroxi-octanal	PC	402,2389	3,71
		PE	402,2389	3,64
10	Octenal	PC	384,2282	5,09
		PE	384,2283	5,07
11	Hidroxi-octenal	PC	400,2232	2,57
		PE	400,2234	2,27
12	Nonanal	PC	400,2598	6,21
		PE	400,2596	6,20
13	Nonenal	PC	398,2442	5,68
		PE	398,2441	5,55
14	Hidroxi- nonenal	PC	414,2390	3,73
		PE	414,2386	3,69
15	Epoxi-nonenal	PC	412,2231	4,32
		PE	412,2232	4,13
16	Hidroxi-nonadienal	PC	412,2232	3,93
		PE	412,2232	4,13
17	Decadienal	PC	410,2442	6,27
		PE	410,2436	6,24
18	Hidroxi-decadienal	PC	426,2388	4,39
		PE	426,2386	4,57
19	Hidroxi-undecadienal	PC	440,2544	4,52
		PE	440,2546	4,06
20	Epoxi-undecadienal	PC	438,2389	4,42
		PE	438,2390	4,36
21	Dodecadienal	PC	438,2389	4,42
		PE	438,2388	4,36

Continuarea tabelului 3.4.

Nr	LPP	Capul grupării	m/z +CHH	RT, min
22	Hydroxi-dodecatrienal	PC	452,2543	4,36
		PE	452,2540	3,87
23	Heptadecanal	PC	512,3848	12,08
		PE	512,3484	12,14
24	Hidroxi - octadecanal	PC	542,3955	12,59
		PE	542,3953	12,87
<i>LPP cu masa moleculară mare</i>				
25	PC(1:0/20:4 <oxo@C1>)	PC	829,668	25,54
26	PE(1:0/20:4 <oxo@C1>)	PE	787,6218	25,45
27	PC(P-18:0/11:2 OH@C5>)	PC	959,5877	11,41
28	PE(P-18:0/11:2 <OH@C5>)	PE	917,5405	11,61
29	PC(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	PC	919,5553	10,62
30	PC(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	PE	877,5089	10,61
31	PC(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	PC	863,5298	11,19
32	PE(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	PE	821,4828	11,10
<i>LPP fără derivatizare cu CHH</i>				
33	1-LizoPC	PC	588,3312	4,75
34	1-LizoPE	PE	500,2791	4,88
35	2-LizoPC	PC	552,3672	9,69
36	2-LizoPE	PE	464,3150	9,55
37	PC(P-18:0/20:4 <epoxi@sn2>)	PC	854,5930	16,75
38	PE(P-18:0/20:4 <epoxi@sn2>)	PE	766,5405	16,72
39	PE(P-18:0/20:4 <epoxi@C1,C2>)	PE	766,5404	18,79
40	PC(P-18:0/20:4 <OH@C11>)	PC	854,5928	17,21
41	PE(P-18:0/20:4 <OH@C11>)	PE	766,5406	17,27
42	PE(P-18:0/20:4 <OH@C5>)	PE	766,5406	17,27
43	PC(1:0/20:4 <oxo@C1>)	PC	616,3256	5,62
44	PE(1:0/20:4 <oxo@C1>)	PE	528,2739	5,66
45	PC(P-18:0/13:3 <oxo@C13>)	PC	756,4829	12,24
46	PE(P-18:0/13:3 <oxo@C13>)	PE	668,4305	12,00
47	PC(P-18:0/10:2 <oxo@C10>)	PC	716,4510	10,93
48	PE(P-18:0/10:2 <oxo@C10>)	PE	628,3992	10,76
49	PC(P-18:0/10:2 <epoxy@C5>)	PC	732,4459	9,82
50	PC(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	PC	706,4302	9,07
51	PE(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	PE	618,3785	10,08
52	PC(P-18:0/7:0 <oxo@C7>)	PC	678,4354	10,34
53	PE(P-18:0/7:0 <oxo@C7>)	PE	590,3837	10,32
54	PC(P-18:0/7:1 <oxo@C7>)	PC	676,4197	10,14
55	PE(P-18:0/7:1 <oxo@C7>)	PE	588,3679	9,96
56	PC(P-18:0/7:1 <OH@C5>)	PC	694,4305	9,39
57	PE(P-18:0/7:1 <OH@C5>)	PE	606,3777	9,29
58	PC(P-18:0/6:1 <oxo@C6>)	PC	662,4039	9,79
59	PE(P-18:0/6:1 <oxo@C6>)	PE	574,3521	9,66
60	PC(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	PC	650,4048	9,99
61	PE(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	PE	562,2522	9,77
62	PC(P-18:0/4:0 <oxo@C4>)	PC	696,4461	9,70
63	PE(P-18:0/4:0 <oxo@C4>)	PE	548,3364	9,57

Noiță: rezultate obținute de către autor; *LC-MS/MS

Toate produsele oxidării lipidice au fost identificate manual prin analiza detaliată a spectrelor MS2 generate prin softul XCalibur. În fig. 3.5 - 3.14 sunt exemplificate câteva spectre de identificare a produselor de reacție atât cu masă moleculară mică cât și masă moleculară mare.

Spectrul de masă tandem (Fig. 3.5) al pentanalului derivatizat cu CHH ($m/z = 344.1970$) a arătat un semnal intens la $m/z = 244.0968$ și un alt semnal minor la $m/z = 262.1073$ care confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 84.0812$ reprezintă ionul fragment pentru pentanal ($C_5H_{10}O$).

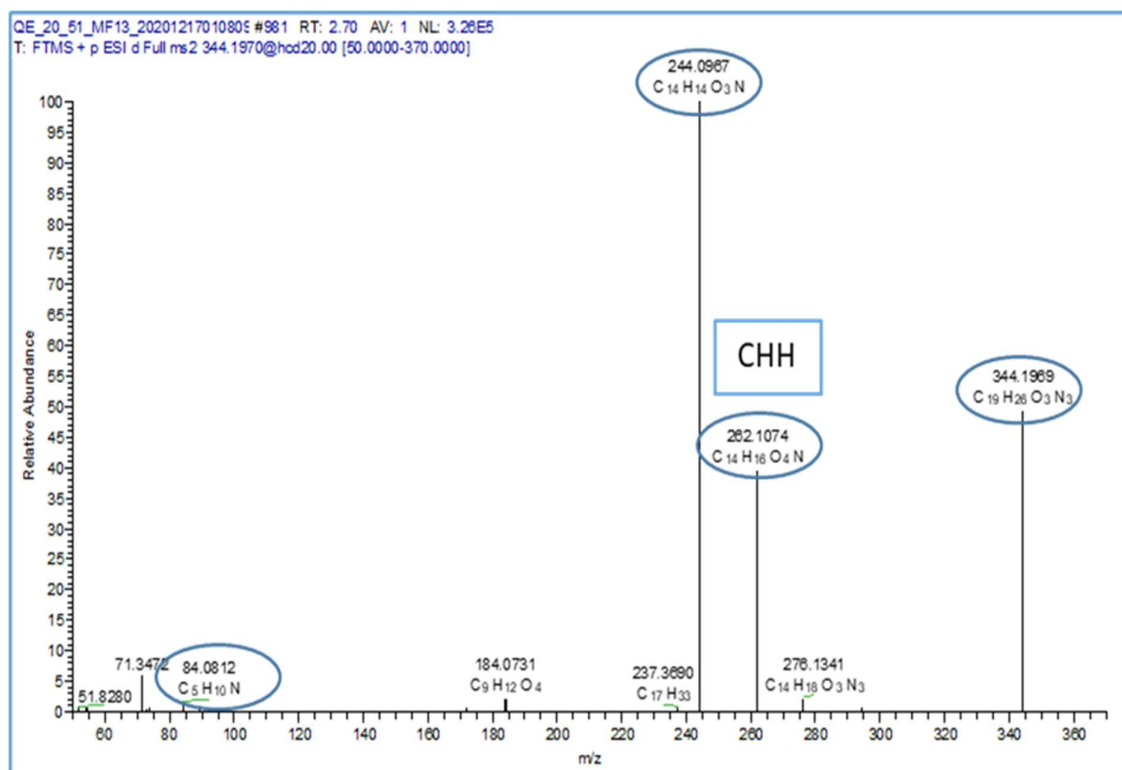


Fig. 3.5. Spectrul MS2 al pentanalului

Spectrul de masă tandem (Fig. 3.6) al hidroxi-hexanalului derivat cu CHH ($m/z = 374.2077$) a prezentat un semnal la $m/z = 366.1966$ indicând pierderea de apă (-18 Da) corespunzătoare grupului OH. Semnalul intens la $m/z = 244.0966$; un alt semnal la $m/z = 262.1072$ și $m/z = 276.1339$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 114.0916$ reprezintă fragmentul ion pentru hidroxi-hexanal ($C_6H_{12}O_2$). Acumularea pentanalului în probele cercetate imprimă probelor analizate miros neplăcut a ranced, amar și cu note de lemn (Sarolić et al., 2014).

Spectrul de masă tandem (Fig. 3.7) al hidroxi-hexenalului derivat cu CHH ($m/z = 372.1910$) a prezentat un semnal la $m/z = 354.1812$ indicând pierderea de apă (-18 Da) corespunzătoare grupului OH. Semnalul intens la $m/z = 244.0968$; un alt semnal la $m/z = 262.1073$ și $m/z = 276.1342$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 112.0760$ reprezintă fragmentul ion pentru hidroxi-hexenal ($C_6H_{10}O_2$). Acumularea hidroxi-hexenalului în probele

cercetate imprimă probelor analizate miros neplăcut a iarbă, a ranced, și vopsea (Sarolić et al., 2014).

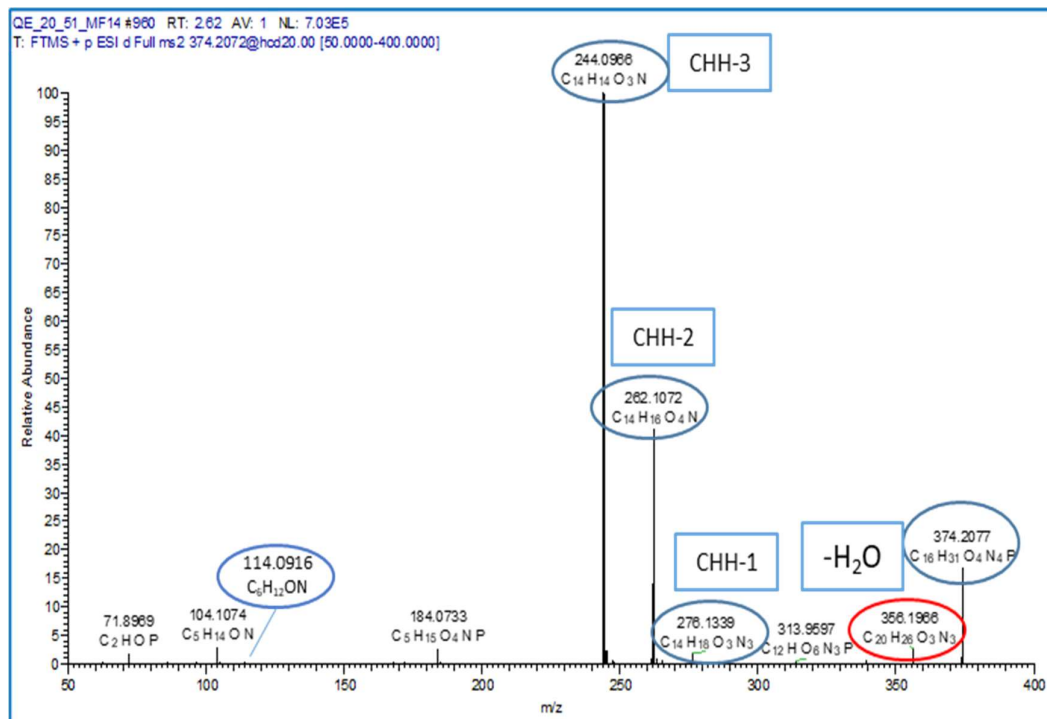


Fig. 3.6 Spectrul MS2 pentru hidroxi-hexanal

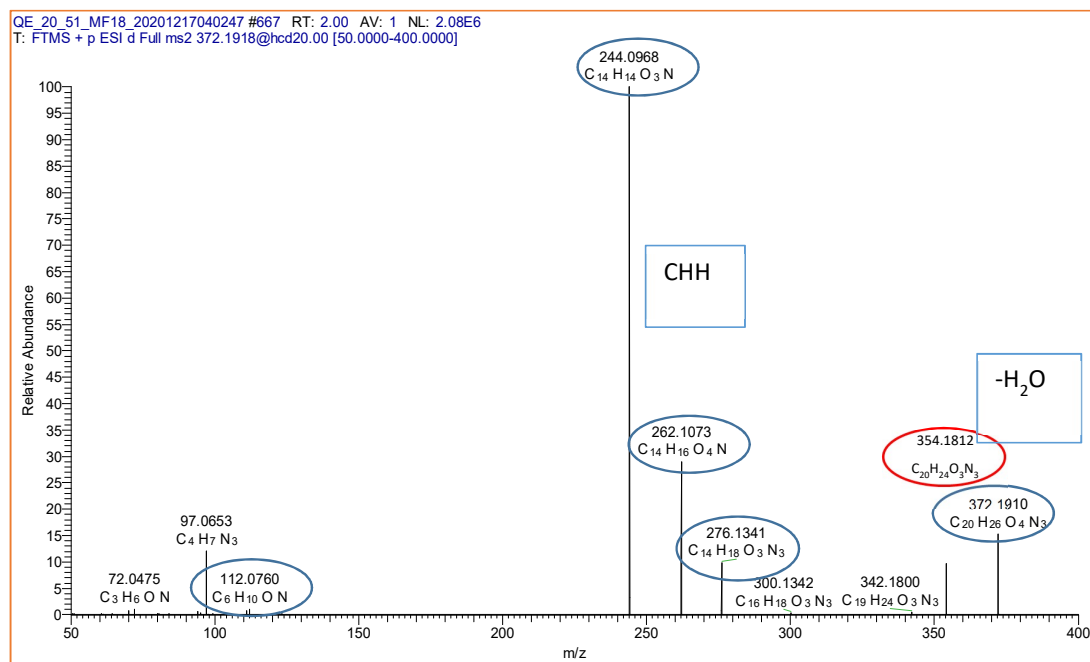


Fig. 3.7 Spectrul MS2 pentru hidroxi-hexanal

Spectrul de masă tandem (Fig. 3.8) al hidroxi-heptanalului derivat cu CHH ($m/z = 388.2229$) a prezentat un semnal la $m/z=370.2126$ indicând pierderea de apă (-18 Da) corespunzătoare grupului OH. Semnalul intens la $m/z = 244.0968$; un alt semnal la $m/z=262.1074$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 128.1071$ reprezintă fragmentul ion pentru hidroxi-heptanal ($C_7H_{14}O_2$).

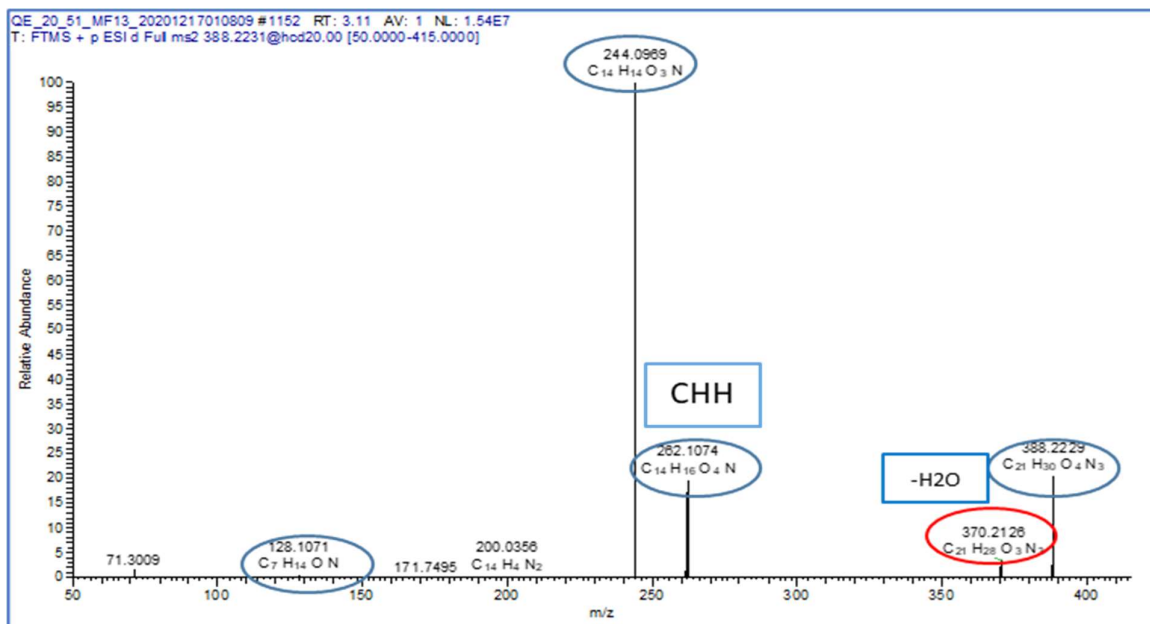


Fig. 3.8 Spectrul MS2 pentru hidroxi-heptanal

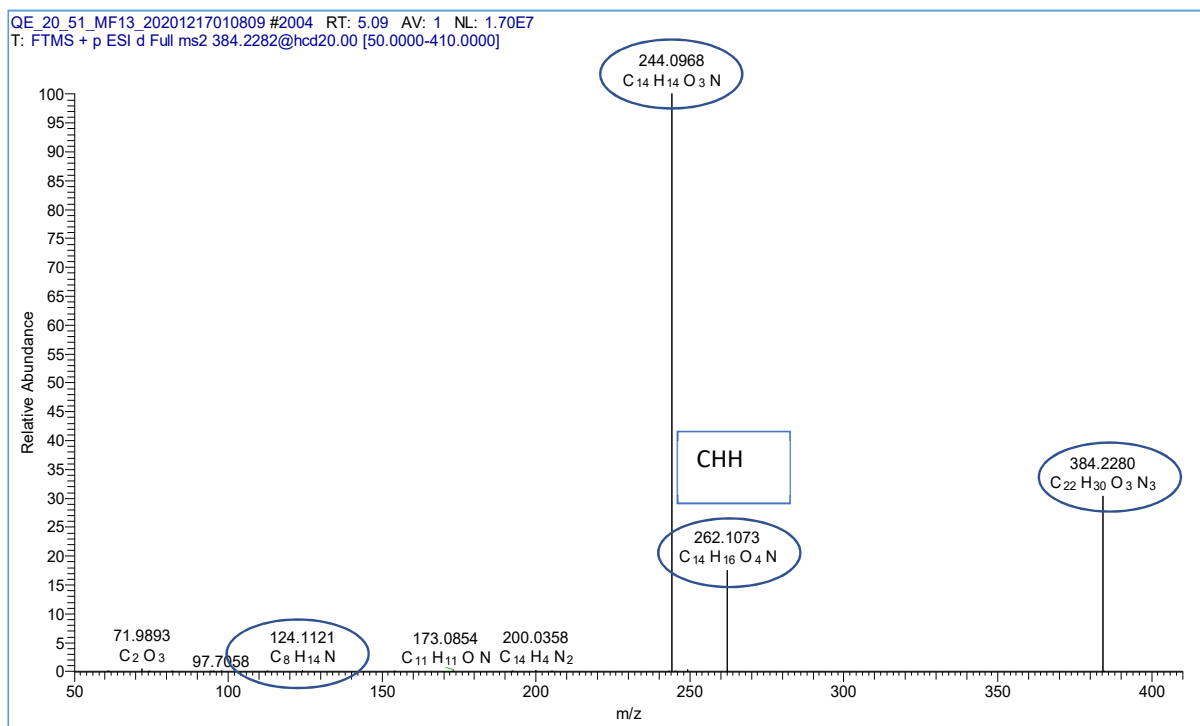


Fig. 3.9 Spectrul MS2 pentru octenal

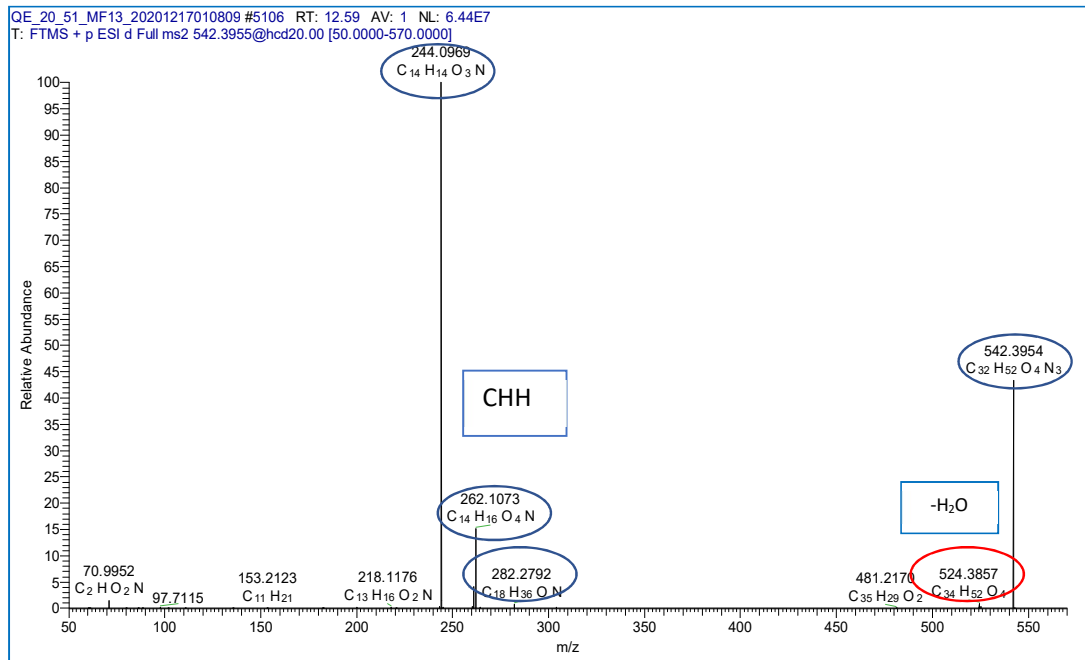


Fig. 3.10 Spectrul MS2 pentru hidroxi-octadecanal

Spectrul de masă tandem (Fig. 3.9.) al octenaliului derivatizat cu CHH ($m/z = 384.2280$) a arătat un semnal intens la $m/z = 244.0968$ și un alt semnal minor la $m/z = 262.1073$ care confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 124.1121$ reprezintă ionul fragment pentru octenal ($C_8H_{14}O$).

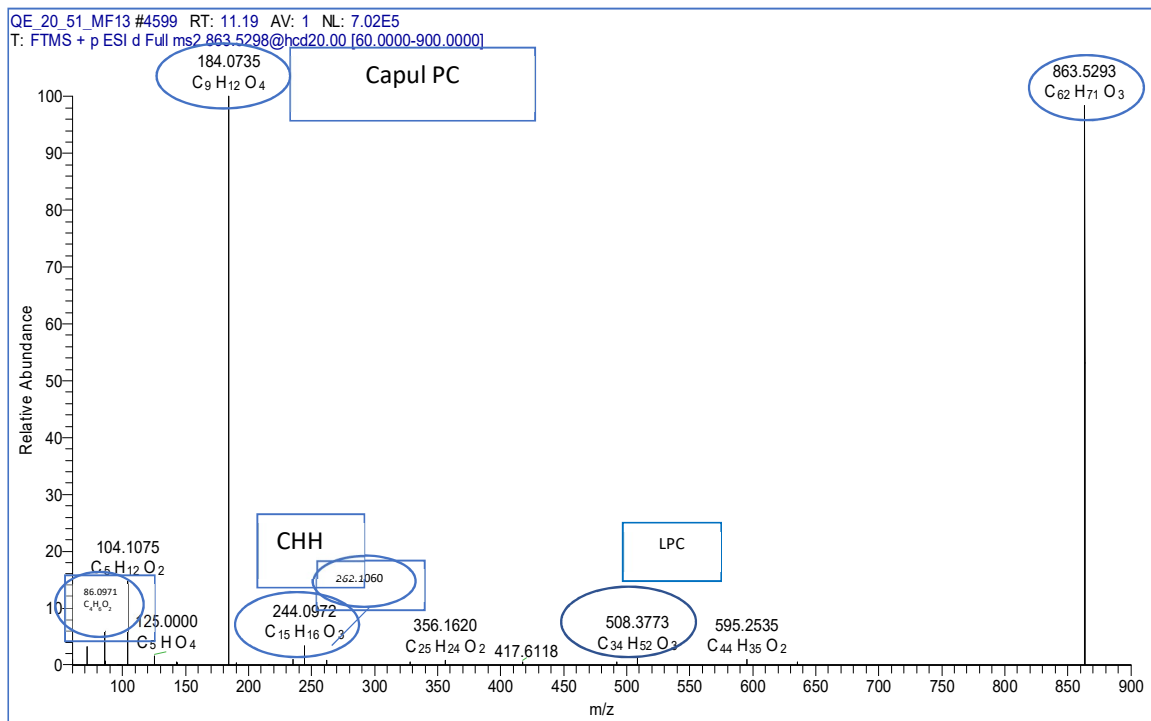


Fig. 3.11 Spectrul MS2 pentru PC(P-18:1/5:0 <oxo@C5>)

Spectrul de masă tandem (Fig. 3.10) al hidroxi-octadecanalului derivat cu CHH ($m/z = 542.3954$) a prezentat un semnal la $m/z=524.3857$ indicând pierderea de apă (-18 Da) corespunzătoare grupului OH. Semnalul intens la $m/z = 244.0968$ și un alt semnal minor la $m/z = 262.1073$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z = 282.2792$ reprezintă fragmentul ion pentru hidroxi-octadecanal ($C_{18}H_{36}O_2$).

Spectrul de masă tandem (Fig. 3.11) al PC-ului derivatizat cu CHH (P-18:1/5: 0 <oxo@C5> ($m/z = 863.5293$) a prezentat un semnal relativ intens la $m/z=184.0735$ care reprezintă capul PC. Semnalul intens la $m/z=244.0972$ și un alt semnal minor $m/z=262.1060$ confirmă derivatizarea cu CHH. Semnalul la $m/z=508.3773$ reprezintă ionul fragment pentru 2-LizoPC ($C_{25}H_{51}NO_6P$). Fragmentul ionul la $m/z=86.0972$ indică structura sn-2 5C-carbonilului.

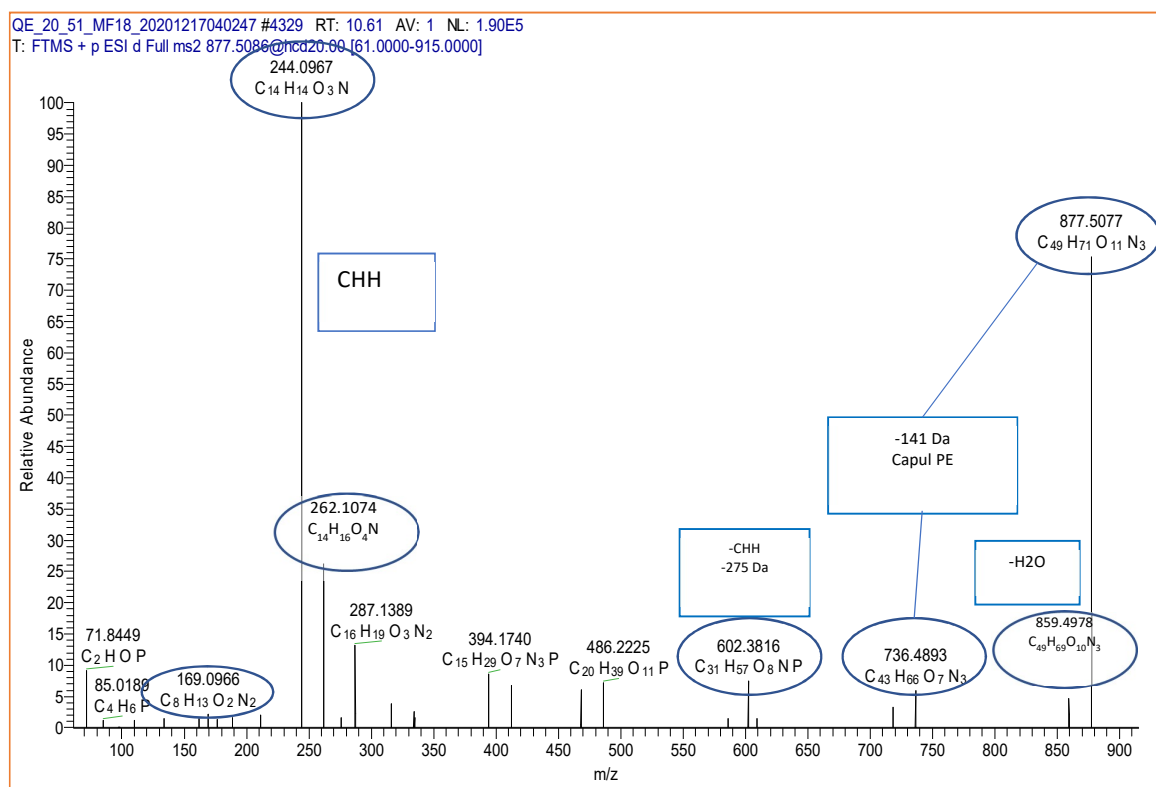


Fig. 3.12. Spectrul MS2 pentru PE(P-18:0/8:1 <OH@C5>)

Spectrul de masă tandem (fig.3.12) al PE derivatizat cu CHH (P-18:0/8:1<OH@C5>) ($m/z = 877.5077$) a prezentat un semnal la $m/z = 859.4978$ indicând pierderea de apă de 18 Da care corespunde prezenței grupului OH. Semnalul la $m/z = 736.4893$ care indică o pierdere neutră de 141 Da corespunde pierderii grupului de cap PE. Semnalul intens la $m/z = 602,3816$ indică o pierdere neutră de -275Da caracteristică pentru pierderea CHH-1. Celelalte două semnale la $m/z = 244.0967$ (CHH-3) și un alt semnal minor $m/z = 262.1074$ (CHH-2) confirmă derivatizarea CHH. Semnalul la $m/z = 169.0966$ indică structura ionului sn-2 fragment.

Spectrele de masă în mod negativ în tandem (Fig. 3.13) ale PC-ului (P-18:0/7:1 oxo@C7) ($m/z = 676.4197$) au arătat un semnal la $m/z = 616.3969$ indicând pierderea neutră de 60 Da indicând pierderea de formiat și a unui metil. Semnalul la $m/z = 492.3477$ indică fragmentul ion pentru 2-LizoPC-CH₃. Cel mai intens semnal la $m/z = 141.0556$ indică ionul fragment pentru compusul sn-2 carbonilic (C₇H₉O₃) și un alt semnal minor la $m/z = 97.0656$ care indică pierderea de 44Da corespunzătoare pierderii grupării COO.

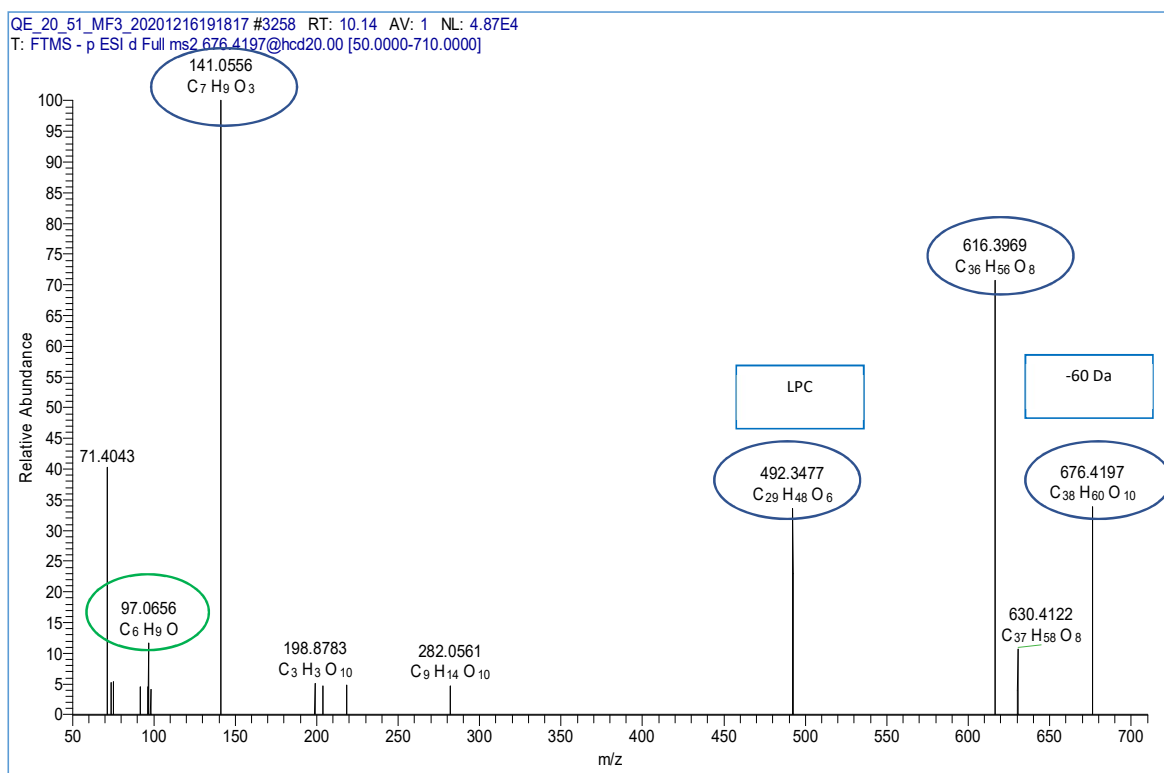


Fig. 3.13. Spectrul MS2 pentru PC(P-18:0/7:1 oxo@C7)

Spectrele de masă în tandem cu mod negativ (Fig. 3.14) ale PE (P-18:0/20:4<OH>) ($m/z = 766.5382$) au arătat un semnal la $m/z = 464.3144$ indicând fragmentul ion pentru 2- LizoPE. Semnalul la $m/z=319.2282$ indică fragmentul ion la $m/z=319.2282$ indicând acidul gras arahidonic cu adăugarea grupării OH. Semnalul la $m/z=301.2177$ indică o pierdere de -18 Da corespunzătoare pierderii de apă din sn-2 FA. Pe baza semnalului la $m/z = 167.1075$ au fost identificate poziția grupului OH la caracteristica C11 pentru PE (P-18:0/20:4<OH@C11>) și prin semnal la $m/z=115.0398$ au fost identificate poziția grupului OH la caracteristicile C5 pentru al doilea oxoPE isomeric - PE(P-18:0/20:4<OH@C5>).

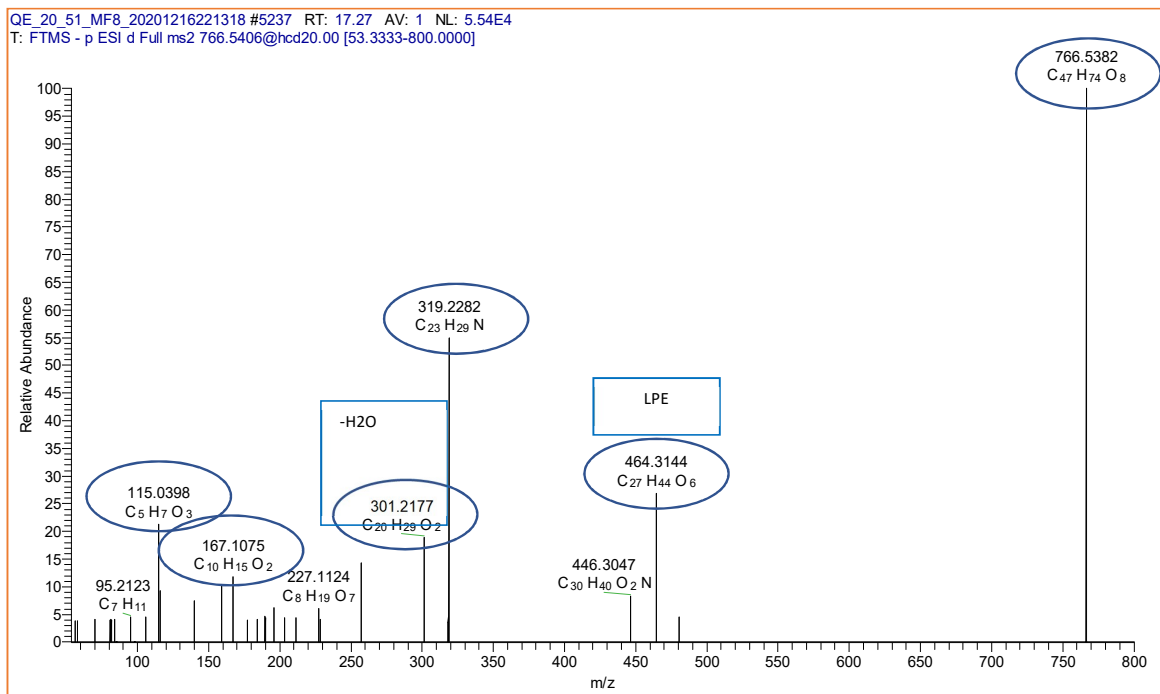


Fig. 3.14. Spectrul MS2 pentru PE(P-18:0/20:4 <OH>)

Datorită diversității și complexității compușilor lipidici în natură, încă nici un protocol de analiză nu a fost capabil să extragă toate clasele de lipide cu aceeași eficiență (Lange et al., 2019). Separarea LPP-urilor de lipide oxidate a fost efectuată prin cromatografie lichidă în fază inversă pe coloana C18. Evaluarea plasmalogenilor oxoPE și oxoPC a fost realizată cu succes, atât cu ionizare ESI în modul ion-negativ, cât și cu ionizare ESI în modul ion-pozitiv.

În modul ion-pozitiv, ionii „cvasi-moleculari” protonați ($[M+H]^+$) sunt în general observați pe cromatogramă. În modul ion negativ, peak-urile corespund ionilor "cvasi-moleculari" deprotonați ($[M-H]^-$) sau cu aducți de format ($[M+HCOO]^-$).

LPP-urile separate din coloană sunt transferate către sursa de ioni MS. Sursa de ioni convertește și fragmentează moleculele neutre ale probei în ioni care sunt trimiși la analizatorul de masă. Semnalele observate corespund cu LPP-ul eluat la un timp de retenție specific (RT, min). Timpul de retenție al semnalelor LLP depinde de numărul și lungimea lanțurilor de carbon, configurația și poziția legăturilor duble.

Prima treime a semnalelor sunt reprezentate de produsele de oxidare cu lanț scurt și, respectiv, un timp de retenție mai scurt. A doua treime a semnalelor va fi pentru produșii de oxidare cu lanț lung și până la sfârșit vor elua lipidele native și standardul intern dacă a fost injectat la început.

Tabelul 3.5 Modificările produșilor oxidării lipidice cu masa moleculară mică derivatizat cu CHH (mod pozitiv)*

Modificare	PC/PE/ oxoLPP	Tipul ionizării	Precursor	Formula chimică (neutră)	Formula chimică (ion)	m/z	Produsul MS2	Formula chimică (ion)	m/z
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	C ₁₉ H ₂₆ N ₃ O ₃	344,1970	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0967
							Fragment ionic	C ₅ H ₁₀ N	84,0812
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	C ₂₀ H ₂₈ N ₃ O ₃	358,2126	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0970
							Fragment ionic	C ₆ H ₁₂ N	98,0969
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi-hexanal	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₂₀ H ₂₈ N ₃ O ₄	374,2072	Pierdere H ₂ O	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O ₃	356,1966
							CHH-1	C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₃	276,1339
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1072
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0966
							Fragment ionic	C ₆ H ₁₂ NO	114,0916
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi-hexenal	C ₆ H ₁₀ O ₂	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O ₄	372,1919	Pierdere H ₂ O	C ₂₀ H ₂₄ N ₃ O ₃	354,1812
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic 1(PC)	C ₆ H ₁₁ N ₂	111,0923
							Fragment ionic 2(PE)	C ₆ H ₁₀ NO	112,0760
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	C ₂₁ H ₃₀ N ₃ O ₃	372,2280	CHH-1	C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₃	276,1335
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₇ H ₁₄ N	112,1124
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi-heptanal	C ₇ H ₁₄ O ₂	C ₂₁ H ₃₀ N ₃ O ₄	388,2231	Pierdere H ₂ O	C ₂₁ H ₂₈ N ₃ O ₃	370,2126
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0969
							Fragment ionic	C ₇ H ₁₄ NO	128,1071
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	C ₂₁ H ₂₈ N ₃ O ₃	370,2126	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₇ H ₁₂ N	110,0970
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	C ₂₂ H ₃₂ N ₃ O ₃	386,2438	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₈ H ₁₆ N	126,1277
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi-octanal	C ₈ H ₁₆ O ₂	C ₂₂ H ₃₂ N ₃ O ₄	402,2380	Pierdere H ₂ O	C ₂₂ H ₃₀ N ₃ O ₃	384,2279
							CHH-1	C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₃	276,1335
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1070
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0965

Continuarea tabelului 3.5.

Modificare	PC/PE/ oxoLPP	Tipul ionizării	Precursor	Formula chimică (neutră)	Formula chimică (ion)	m/z	Produsul MS2	Formula chimică (ion)	m/z
							Fragment ionic	C ₈ H ₁₆ NO	142.1226
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Octenal	C ₈ H ₁₄ O	C ₂₂ H ₃₀ N ₃ O ₃	384,2282	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₈ H ₁₄ N	124,1121
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi-octenal	C ₈ H ₁₄ O ₂	C ₂₂ H ₃₀ N ₃ O ₄	400,2233	Pierdere H ₂ O	C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O ₃	382,2125
							CHH-1	C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₃	276,1342
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1072
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0967
							Pierdere CHH (- 275 Da)	C ₈ H ₁₃ O	125,0963
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	C ₂₃ H ₃₄ N ₃ O ₃	400,2598	CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0969
							Fragment ionic	C ₉ H ₁₈ N	140,1434
							CHH-1	C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₃	276,1340
Trunchiere,	oxoLPP	[M+H] ⁺	Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	C ₂₃ H ₃₂ N ₃ O ₃	398,2441	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic -1	C ₉ H ₁₆ N	138,1278
							Pierdere H ₂ O	C ₂₃ H ₃₀ N ₃ O ₃	396,2282
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi-nonenal	C ₉ H ₁₆ O ₂	C ₂₃ H ₃₂ N ₃ O ₄	414,2390	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0969
							Fragment ionic	C ₉ H ₁₇ N	139,1118
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
Trunchiere, epoxidare	oxoLPP	[M+H] ⁺	Epoxi-nonenal	C ₉ H ₁₄ O ₂	C ₂₃ H ₃₀ N ₃ O ₄	412,2223	CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₉ H ₁₄ NO	152,1067
							Pierdere H ₂ O	C ₂₃ H ₂₈ N ₃ O ₃	394,2201
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi-nonadienal (PC)	C ₉ H ₁₄ O ₂	C ₂₃ H ₃₀ N ₃ O ₄	412,2232	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0969
							Fragment ionic	C ₉ H ₁₇ N	152,1100
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi-nonadienal (PE)	C ₉ H ₁₄ O ₂	C ₂₃ H ₃₀ N ₃ O ₄	412,2232	CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₉ H ₁₄ NO	152,1070
							Pierdere H ₂ O	C ₉ H ₁₂ N	134,0968
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
Trunchiere,	oxoLPP	[M+H] ⁺	Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	C ₂₄ H ₃₂ N ₃ O ₃	410,2440	CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₁₀ H ₁₆ N	150,1278
							Pierdere COO	C ₅ H ₁₁	71,1457
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074

Continuarea tabelului 3.5.

Modificare	PC/PE/ oxoLPP	Tipul ionizării	Precursor	Formula chimică (neutră)	Formula chimică (ion)	m/z	Produsul MS2	Formula chimică (ion)	m/z
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	C ₂₄ H ₃₂ N ₃ O ₄	426,2388	Pierdere H ₂ O	C ₂₄ H ₃₀ N ₃ O ₃	408,2294
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₃	244,0968
							Fragment ionic-1	C ₁₀ H ₁₆ NO	166,1229
							Fragment ionic-2	C ₉ H ₁₅ O	139,1118
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi undecadienal	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	C ₂₅ H ₃₄ N ₃ O ₄	440,2543	Pierdere H ₂ O	C ₂₅ H ₃₂ N ₃ O ₃	422,2450
							CHH-1	C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₃	276,1335
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₃	244,0968
							Pierdere CHH (- 275 Da)	C ₁₁ H ₁₇ O	165,1270
Trunchiere, Epoxidare	oxoLPP	[M+H] ⁺	Epoxi undecadienal	C ₁₁ H ₁₆ NO ₂	C ₂₅ H ₃₂ N ₃ O ₄	438,2389	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₁₁ H ₁₆ ON	178,1225
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Dodecadienal	C ₁₂ H ₂₀ O	C ₂₆ H ₃₆ N ₃ O ₃	438,2386	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1073
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₁₂ H ₂₀ N	178,1225
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi dodecatrienal	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	C ₂₆ H ₃₄ N ₃ O ₄	452,2571	Pierdere H ₂ O	C ₂₆ H ₃₂ N ₃ O ₃	434,2478
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1072
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₃	244,0968
							Fragment ionic	C ₁₂ H ₁₈ ON	192,1390
							Fragmentare în locul modificării (OH@C3)	C ₁₀ H ₁₅ O	151,1118
Trunchiere	oxoLPP	[M+H] ⁺	Heptadecanal	C ₁₇ H ₃₄ O	C ₃₁ H ₅₀ N ₃ O ₃	512,3848	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1071
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₃	244,0964
							Fragment ionic	C ₁₆ H ₃₄	226,7829
Trunchiere, OH adiție	oxoLPP	[M+H] ⁺	Hidroxi octadecanal	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C ₃₂ H ₅₂ N ₃ O ₄	542,3955	Pierdere H ₂ O	C ₃₂ H ₅₀ N ₃ O ₃	524,3857
							Fragment ionic	C ₁₈ H ₃₆ NO	282,2792
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,2792
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₃	244,0969

Drept standard intern, în general, se utilizează un compus lipidic complet saturat, care este adăugat ca o cantitate fixă de standard la toate probele înainte de analiză.

În cazul spectrometriei de masă în tandem MS/MS, avem două etape de MS. În prima etapă, ionii de m/z dorit sunt izolați de restul ionilor de la sursa de ioni. Ionii separați sunt numiți ioni precursori. Ionii precursori selectați sunt apoi supuși fragmentării care rezultă în fragmente de ioni.

Tehnicile de ionizare moale sunt utilizate împreună cu celulele de coliziune unde este indusă fragmentarea prin disociere indusă de coliziune (CID) a ionilor precursori. În rezultat, fragmentele ionizate vor fi detectate pe al doilea spectru de MS/MS.

Derivatizarea cu CHH permite identificarea atât a LPP cu greutate moleculară mică, cât și a LPP cu greutate moleculară mare. În tabelul 3.5. sunt redate totalitatea modificărilor produșilor oxidării lipidice cu masă moleculară mică derivatizate cu CHH și identificate prin ionizare ESI în mod pozitiv.

În urma testărilor au fost identificați produși ai oxidării lipidice formați ca urmare a clivării lanțurilor alchil a hidroperoxizilor și anume: pentanal, hidroxi-hexanal, heptanal, heptenal, hidroxi-nonenal sau hidroxi-decadienal etc. Cromatografia lichidă cu fază inversă a permis separarea produșilor oxidării lipidice în dependență de hidrofobicitatea acestora care este influențată de lungimea lanțului acil și de numărul și poziția legăturilor duble. Separarea eficientă a LLP a fost asigurată prin utilizarea fazei staționare C18 și fazei mobile compuse din apă bidistilată, acetonitril și izopropanol în gradient. Identificarea produșilor oxidării lipidice a fost posibilă datorită prezenței semnalelor distincte cu un anumit raport masă/sarcină (m/z) specific pentru fiecare compus identificat așa ca prezența derivatizării cu CHH confirmate prin semnalele $m/z=262,1074$ și $m/z=244,0967$. Fragmentele ionice pentru fiecare compus identificat au fost confirmate prin semnale distincte ca de exemplu pentru octanal semnalul $m/z=126,1277$; pentru hidroxi-nonenal semnalul $m/z=139,1118$; pentru heptadecanal semnalul $m/z=226,7829$ etc.

În tabelul 3.6. sunt redate totalitatea modificărilor produșilor oxidării lipidice cu masă moleculară mare derivatizate cu CHH și identificate prin ionizare ESI în mod pozitiv. Principalii compuși identificați sunt: PC(1:0/20:4 <oxo@C1>) cu $m/z=829,6680$; PC(P-18:1/5:0 <oxo@C5>) cu $m/z=863,5298$ și PC(P-18:0/11:2 <OH@C5>) cu $m/z=959,5877$. Derivatizarea cu CHH a fost confirmată prin prezența semnalelor caracteristice $m/z=262,1074$ și $m/z=244,0967$. Totalitatea produșilor oxidării lipidice cu masă moleculară mare identificați s-au format ca rezultat a ruperii lanțului de carbon sau ca urmare a adărierii grupării hidroxil (OH).

Tabelul 3.6 Modificările produșilor oxidării lipidice cu masa moleculară mare derivatizat cu CHH (mod pozitiv)*

Modificare	PC/PE/ oxoLPP	Tipul ionizării	Precursor	Formula chimică (neutră)	Formula chimică (ion)	m/z	Produsul MS2	Formula chimică (ion)	m/z
Trunchiere	PC	[M+H] ⁺	PC(1:0/20:4 <oxo@C1>)	C ₂₉ H ₅₀ NO ₈ P	C ₄₃ H ₆₆ N ₄ O ₁₀ P	829,6680	Pierdere CHH-1	C ₂₉ H ₅₀ N ₂ O ₇ P	569,7653
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	244,0969
							PC head group	C ₅ H ₁₅ NO ₄ P	184,0735
Trunchiere	PE	[M+H] ⁺	PE(1:0/20:4 <oxo@C1>)	C ₂₆ H ₄₄ NO ₈ P	C ₄₀ H ₆₀ N ₄ O ₁₀ P	787,6218	sn-2 fragment ionic	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	304,9622
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	244,0967
Trunchiere, OH adiție	PC	[M+H] ⁺	PC(P-18:0/11:2 <OH@C5>)	C ₃₇ H ₆₈ NO ₉ P	C ₅₁ H ₈₄ N ₄ O ₁₁ P	959,5877	Pierdere H ₂ O	C ₅₁ H ₈₂ N ₄ O ₁₀ P	941,5759
							Pierdere CHH-1	C ₃₇ H ₆₇ NO ₈ P	684,4625
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ N ₂	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ N	244,0973
Trunchiere, OH adiție	PE	[M+H] ⁺	PE(P-18:0/11:2 <OH@C5>)	C ₃₄ H ₆₂ NO ₉ P	C ₄₈ H ₇₈ N ₄ O ₁₁ P	917,5405	PC head group	C ₅ H ₁₅ NO ₄ P	184,0734
							Pierdere H ₂ O	C ₄₈ H ₇₆ N ₄ O ₁₀ P	899,5219
							Pierdere CHH-1	C ₃₄ H ₆₃ N ₂ O ₇ P	642,4150
Trunchiere, OH adiție	PC	[M+H] ⁺	PC(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	C ₃₄ H ₆₄ NO ₉ P	C ₄₈ H ₈₀ N ₄ O ₁₁ P	919,5553	CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0968
							PC head group	C ₅ H ₁₅ NO ₄ P	184,0734
Trunchiere, OH adiție	PE	[M+H] ⁺	PE(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	C ₃₁ H ₅₈ NO ₉ P	C ₄₅ H ₇₄ N ₄ O ₁₁ P	877,5086	Pierdere H ₂ O	C ₄₅ H ₇₂ N ₄ O ₉ P	859,4978
							Pierdere PE head group	C ₄₃ H ₆₆ N ₃ O ₇	736,4893
							Pierdere CHH-1	C ₃₁ H ₅₇ NO ₈ P	602,3816
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1074
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0967
							sn-2 fragment ionic	C ₈ H ₁₁ NO ₃	169,0966
Trunchiere	PC	[M+H] ⁺	PC(P-18:1/5:0 <oxo@C5>)	C ₃₁ H ₆₀ NO ₈ P	C ₄₅ H ₇₆ N ₄ O ₁₀ P	863,5298	LizoPC	C ₂₆ H ₅₅ NO ₆ P	508,3773
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1060
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0972
							PC head group	C ₅ H ₁₅ NO ₄ P	184,0735
							sn-2 oxo fragment	C ₄ H ₆ O ₂	86,0971
Trunchiere	PC	[M+H] ⁺	PE(P-18:1/5:0 <oxo@C5>)	C ₂₈ H ₅₄ NO ₈ P	C ₄₂ H ₇₀ N ₄ O ₁₀ P	821,4828	Pierdere PE head group	C ₄₀ H ₆₂ N ₃ O ₆	680,4645
							Pierdere CHH-1	C ₂₈ H ₅₃ NO ₇ P	546,3556
							CHH-2	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	262,1071
							CHH-3	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃	244,0967
sn-2 oxo fragment ionic	C ₅ H ₇ ON	97,0655							

O separare eficientă a compușilor analizați în coloană este posibilă datorită respectării unor parametri și optimizarea continuă a metodei de separare utilizate în LC-MS/MS. Compoziția gradientului utilizat în etapa de separare va influența retenția compușilor în coloană. În comparație cu compușii neutri, lipidele ionizate atestă retenție scăzută pe o coloană cu fază inversă datorită polarității ridicate a acestora. La fel utilizarea aditivilor în faza mobilă a coloanei (de ex.: acetatul de amoniu, format) a permis optimizarea eficientă a procesului de separare.

Oxidarea lipidelor se propagă prin diferite căi care includ: reacția Russell, rearanjarea Hock, abstracția de H din structura lipidelor adiacente nemodificate etc.

- Reacția de rearanjare Hock este o rearanjare a hidroperoxidilor care are ca rezultat o scindare a legăturii C-C pentru a forma alcool și aldehydă polinesaturată, de exemplu 2,4 nonadienal.
- Beta-sciziunea radicalului alcoxi care rezultă în ruperea legăturilor C-C în poziția β a catenei.
- Abstracția de hidrogen. Radicalii formați se pot stabiliza prin abstracția de H de la moleculele învecinate, ducând la formarea de noi radicali liberi. Radicalii alcoxi sunt cunoscuți pentru capacitatea lor de a forma o legătură puternică RO-H.
- Reacțiile de reducere a hidroperoxidului induse de metale reprezintă un amplificator eficient al oxidării lipidelor.
- Mecanismul Russel reprezintă o reacție proprie a radicalilor peroxil ($\text{ROO}\cdot$) formând ca produse: alcooli, cetone și $^1\text{O}_2$ etc.
- Rearanjarea intramoleculară și formare de epoxid.

În tabelul 3.7. sunt prezentate modificările produșilor oxidării lipidice cu masă moleculară mare identificate prin ionizare ESI în mod negativ. Compușii ionizați s-au format prin adădire de format ($[\text{M}+\text{HCOO}]^-$) sau deprotonare ($[\text{M}-\text{H}]^-$). Compușii enumerați mai jos s-au format abundant prin trunchierea lanțului de acid gras și ulterior formarea aldehydelor corespunzătoare, a acizilor carboxilici și a LLP cu masă moleculară mare.

Principalii compuși identificați sunt: 1-LizoPC cu $m/z=588,3312$; PC(P-18:0/20:4 <epoxy@sn2>) cu $m/z=854,5920$; PC(P-18:0/20:4 <OH@C11>) cu $m/z=854,5887$ și PC(P-18:0/7:1 <oxo@C7>) cu $m/z=676,4197$. LLP cu masă moleculară mare pot fi identificați fără aplicarea etapei de derivatizare. Totalitatea produșilor oxidării lipidice identificați s-au format ca rezultat a ruperii lanțului de carbon sau ca urmare a adădicii grupării hidroxil (OH).

Tabelul 3.7 Modificările produșilor oxidării lipidice cu masa moleculară mare (modul negativ)

Modificare	PC/PE/ oxoLPP	Tipul ionizării	Precursor	Formula chimică (neutră)	Formula chimică (ion)	m/z	Produsul MS2	Formula chimică (ion)	m/z
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	1-LizoPC	C ₂₈ H ₅₀ NO ₇ P	C ₂₉ H ₅₁ NO ₉ P	588,3312	Pierdere CH ₃ COO	C ₂₇ H ₄₈ NO ₇ P	528,3095
							sn-2 AG fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₂	303,2327
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	1-LizoPE	C ₂₅ H ₄₄ NO ₇ P	C ₂₅ H ₄₃ NO ₇ P	500,2791	Pierdere H	C ₂₅ H ₄₃ NO ₇ P	500,2781
							sn-2 AG fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₂	303,2328
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	2-LizoPC	C ₂₅ H ₅₁ NO ₆ P	C ₂₆ H ₅₂ NO ₈ P	552,3672	Pierdere CH ₃ COO	C ₂₄ H ₄₉ NO ₆ P	492,3454
							sn-1 AG fragment ionic	C ₁₈ H ₃₅ O	267,2690
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	2-LizoPE	C ₂₂ H ₄₅ NO ₆ P	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3150	Pierdere H	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3144
							sn-1 fragment ionic	C ₁₈ H ₃₅ O	267,2690
Epoxidare	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/20:4 <epoxy@sn2>)	C ₄₆ H ₈₄ NO ₈ P	C ₄₇ H ₈₅ NO ₁₀ P	854,5920	Pierdere CH ₃ COO	C ₄₅ H ₈₂ NO ₈ P	794,5695
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,3450
							sn-2 AG <O> fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₃	319,2281
Epoxidare	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/20:4 <epoxy@sn2>)	C ₄₃ H ₇₈ NO ₈ P	C ₄₃ H ₇₇ NO ₈ P	766,5403	Pierdere H	C ₄₃ H ₇₇ NO ₈ P	766,5384
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3137
							sn-2 AG <O> fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₃	319,2283
Epoxidare	PE	[M-H] ⁻	PE(P- 18:0/20:4<epoxy@C1,2 >)	C ₄₃ H ₇₈ NO ₈ P	C ₄₃ H ₇₇ NO ₈ P	766,5404	Pierdere H	C ₄₃ H ₇₇ NO ₈ P	766,5352
							sn-2 AG fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₂	303,2322
							sn-1 <epoxy> fragment ionic	C ₁₈ H ₃₅ O ₂	283,2637
OH adiție	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/20:4 <OH@C11>)	C ₄₆ H ₈₄ NO ₈ P	C ₄₇ H ₈₅ NO ₁₀ P	854,5887	Pierdere CH ₃ COO	C ₄₅ H ₈₂ NO ₈ P	794,5685
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,3453
							sn-1 AG<OH> fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₃	319,2270
							Pierdere H ₂ O	C ₂₀ H ₂₉ O ₂	301,2164
							Fragmentare în locul modificării (OH@C11)	C ₁₀ H ₁₅ O ₂	167,1018

Continuarea tabelului 3.7.

Modificare	PC/PE/ oxoLPP	Tipul ionizării	Precursor	Formula chimică (neutră)	Formula chimică (ion)	m/z	Produsul MS2	Formula chimică (ion)	m/z
OH adăție	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/20:4 <OH@C11>)	C ₄₃ H ₇₈ NO ₈ P	C ₄₃ H ₇₇ NO ₈ P	766,5406	Pierdere H	C ₄₃ H ₇₇ NO ₈ P	766,5382
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3144
							sn-2 fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₃	319,2282
							sn-2 fragment ionic -Pierdere H ₂ O	C ₂₀ H ₂₉ O ₂	301,2177
							Fragmentare în locul modificării (OH@C11)	C ₃ H ₇ O ₃	115,0398
OH adăție	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/20:4 <OH@C5>)	C ₄₃ H ₇₈ NO ₈ P	C ₄₃ H ₇₇ NO ₈ P	766,5406	Pierdere H	C ₄₃ H ₇₇ NO ₈ P	766,5382
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3144
							sn-2 AG<OH> fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₃	319,2282
							Pierdere H ₂ O	C ₂₀ H ₂₉ O ₂	301,2177
							Fragmentare în locul modificării (OH@C5)	C ₁₀ H ₁₅ O ₂	167,1075
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(1:0/20:4 <oxo@C1>)	C ₂₉ H ₅₀ NO ₈ P	C ₃₀ H ₅₁ NO ₁₀ P	616,3256	Pierdere CH ₃ COO	C ₂₈ H ₄₈ NO ₈ P	566,3044
							sn-2 AG fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₂	303,2327
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	PE(1:0/20:4 <oxo@C1>)	C ₂₆ H ₄₄ NO ₈ P	C ₂₆ H ₄₃ NO ₈ P	528,2739	Pierdere H	C ₂₆ H ₄₃ NO ₈ P	528,2736
							sn-2 AG fragment ionic	C ₂₀ H ₃₁ O ₂	303,2329
							Pierdere HG and formyl	C ₆ H ₁₃ NO ₇ P	242,0443
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/13:3 <oxo@C13>)	C ₃₉ H ₇₀ NO ₈ P	C ₄₀ H ₇₁ NO ₁₀ P	756,4829	Pierdere CH ₃ COO	C ₃₈ H ₆₈ NO ₈ P	696,4598
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,5568
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₁₃ H ₁₇ O ₃	221,1189
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/13:3 <oxo@C13>)	C ₃₆ H ₆₄ NO ₈ P	C ₃₆ H ₆₃ NO ₈ P	668,4305	Pierdere H	C ₃₆ H ₆₃ NO ₈ P	668,4306
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3181
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₁₃ H ₁₇ O ₃	221,1183
							Pierdere COO	C ₁₂ H ₁₇ O	177,1285
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/10:2 <oxo@C10>)	C ₃₅ H ₆₆ NO ₈ P	C ₃₆ H ₆₇ NO ₁₀ P	716,4510	Pierdere CH ₃ COO	C ₃₄ H ₆₄ NO ₈ P	656,4283
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,3453

Continuarea tabelului 3.7.

Modificare	PC/PE/ oxoLPP	Tipul ionizării	Precursor	Formula chimică (neutră)	Formula chimică (ion)	m/z	Produsul MS2	Formula chimică (ion)	m/z
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₁₀ H ₁₃ O ₃	181,0868
							Pierdere COO	C ₉ H ₁₃ O	137,0970
Trunchiere, OH adiție	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/10:2 <oxo@C10>)	C ₃₃ H ₆₀ NO ₈ P	C ₃₃ H ₅₉ NO ₈ P	628,3992	Pierdere H	C ₃₃ H ₅₉ NO ₈ P	628,3978
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3148
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₁₀ H ₁₃ O ₃	181,0869
							Pierdere COO	C ₉ H ₁₃ O	137,0971
Trunchiere, epoxidare	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/10:2 <epoxi>)	C ₃₆ H ₆₆ NO ₉ P	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₁ P	732.4570	Pierdere CH ₃ COO	C ₃₅ H ₆₄ NO ₉ P	672.4271
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492.3468
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₁₀ H ₁₃ O ₄	197.0820
Trunchiere, OH adiție	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	C ₃₄ H ₆₄ NO ₉ P	C ₃₅ H ₆₅ NO ₁₁ P	706,4302	Pierdere CH ₃ COO	C ₃₃ H ₆₂ NO ₉ P	646,4081
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,3457
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₈ H ₁₁ O ₄	171,0664
							Pierdere H ₂ O	C ₈ H ₉ O ₃	153,0555
							Pierdere COO	C ₇ H ₉ O	109,0657
Trunchiere, OH adiție	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/8:1 <OH@C5>)	C ₃₁ H ₅₈ NO ₉ P	C ₃₁ H ₅₇ NO ₉ P	618,3785	Pierdere H	C ₃₁ H ₅₇ NO ₉ P	618,3785
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3134
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₈ H ₁₁ O ₄	171,0664
							Pierdere H ₂ O	C ₈ H ₉ O ₃	153,0551
							Pierdere COO	C ₇ H ₉ O	109,0657
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/7:0 <oxo@C7>)	C ₃₃ H ₆₄ NO ₈ P	C ₃₄ H ₆₅ O ₁₀ P	678.4341	Pierdere CH ₃ COO	C ₃₃ H ₆₃ NO ₈ P	618.4138
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492.3460
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₇ H ₁₁ O ₃	143.0711
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/7:0 <oxo@C7>)	C ₃₀ H ₅₇ NO ₈ P	C ₃₀ H ₅₆ NO ₈ P	590.3827	Pierdere H	C ₃₀ H ₅₆ NO ₈ P	590.3827
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464.3148
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₇ H ₁₁ O ₃	143.0712
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/7:1 <oxo@C7>)	C ₃₃ H ₆₂ NO ₈ P	C ₃₄ H ₆₃ NO ₁₀ P	676,4197	Pierdere CH ₃ COO	C ₃₂ H ₆₀ NO ₈ P	616,3969
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,3477
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₇ H ₉ O ₃	141,0556
							Pierdere COO	C ₆ H ₉ O	97,0656

Continuarea tabelului 3.7.

Modificare	PC/PE/ oxoLPP	Tipul ionizării	Precursor	Formula chimică (neutră)	Formula chimică (ion)	m/z	Produsul MS2	Formula chimică (ion)	m/z
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/7:1 <oxo@C7>)	C ₃₀ H ₅₆ NO ₈ P	C ₃₀ H ₅₅ NO ₈ P	588,3679	Pierdere H	C ₃₀ H ₅₅ NO ₈ P	588,3686
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3132
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₇ H ₉ O ₃	141,0556
							Pierdere COO	C ₆ H ₉ O	97,7077
Trunchiere, OH adiție	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/7:1 <OH@C5>)	C ₃₃ H ₆₄ NO ₉ P	C ₃₄ H ₆₅ NO ₁₁ P	694.4279	Pierdere CH ₃ COO	C ₃₂ H ₆₂ NO ₉ P	634.4076
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₇ H ₁₁ O ₄	159.0663
							Pierdere H ₂ O	C ₇ H ₉ O ₃	141.0558
Trunchiere, OH adiție	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/7:1 <OH@C5>)	C ₃₀ H ₅₈ NO ₉ P	C ₃₀ H ₅₇ NO ₉ P	606.3777	Pierdere H	C ₃₀ H ₅₇ NO ₉ P	606.3777
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	646.3134
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₇ H ₁₁ O ₄	159.0661
							Pierdere H ₂ O	C ₇ H ₉ O ₃	141.0558
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/6:1 <oxo@C6>)	C ₃₂ H ₆₀ NO ₈ P	C ₃₃ H ₆₁ NO ₁₀ P	662,4039	Pierdere CH ₃ COO	C ₃₁ H ₅₈ NO ₈ P	602,3792
							LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,3489
							Pierdere oxo AG	C ₆ H ₇ O ₃	127,0396
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/6:1 <oxo@C6>)	C ₂₉ H ₅₄ NO ₈ P	C ₂₉ H ₅₃ NO ₈ P	574,3521	Pierdere H	C ₂₉ H ₅₃ NO ₈ P	574,3541
							LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3130
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₆ H ₇ O ₃	127,0400
							Pierdere CH ₃ COO	C ₃₀ H ₅₈ NO ₈ P	590,3826
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	C ₃₁ H ₆₀ NO ₈ P	C ₃₂ H ₆₁ NO ₁₀ P	650,4048	LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,3458
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₅ H ₇ O ₃	115,0399
							Pierdere H	C ₂₈ H ₅₃ NO ₈ P	562,3521
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/5:0 <oxo@C5>)	C ₂₈ H ₅₄ NO ₈ P	C ₂₈ H ₅₃ NO ₈ P	562,5522	LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3137
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₅ H ₇ O ₃	115,0400
							Pierdere CH ₃ COO	C ₂₉ H ₅₆ NO ₈ P	576,3672
Trunchiere	PC	[M+HCOO] ⁻	PC(P-18:0/4:0 <oxo@C4>)	C ₃₀ H ₅₈ NO ₈ P	C ₃₁ H ₅₉ NO ₁₀ P	636,3885	LizoPC	C ₂₅ H ₅₀ NO ₆ P	492,3440
							oxo sn-2 fragment ionic	C ₄ H ₅ O ₃	101,0242
							Pierdere H	C ₂₇ H ₅₁ NO ₈ P	548,2659
Trunchiere	PE	[M-H] ⁻	PE(P-18:0/4:0 <oxo@C4>)	C ₂₇ H ₅₂ NO ₈ P	C ₂₇ H ₅₁ NO ₈ P	548,3364	LizoPE	C ₂₂ H ₄₄ NO ₆ P	464,3144
							sn-2 oxo fragment ionic	C ₄ H ₅ O ₃	101,0273

În rezultatul testărilor prin metoda de cromatografie lichidă cuplată la spectrometrie de masă în tandem (LC-MS/MS) au fost indentificați 83 produși ai oxidării lipidice.

Rezultatele prezentate mai sus demontrează diversitatea de produse al oxidării lipidice formate prin adiția de oxigen (epoxidarea, adiția OH) și clivajul oxidativ (aldehide și acizii carboxilici corespunzători). Rata oxidării lipidice este determinată de un set complex de factori ce includ compoziția acizilor grași a lipidelor analizate sau prezența compușilor cu caracter antioxidant (ex.: tocoferol). Identificarea LPP a permis studierea mecanismelor de oxidare lipidică și analiza evoluției cantitative a produșilor oxidării lipidice care s-au format în procesul de oxidare.

3.4. Evoluția cantitativă a produșilor oxidării lipidice

În lucrare s-a analizat cantitatea de LPP formați timp de 30 ore prin mecanismul de oxidare indus de Reacția Fenton la 45°C. Produși primari ai reacției de oxidare sunt instabili, se descompun și conduc la scindarea homolitică și formarea compușilor volatili, care reprezintă produși secundari ai oxidării și includ aldehide și cetone. Aceste componente influențează negativ calitatea produsului alimentar prin formarea mirosului de ranced.

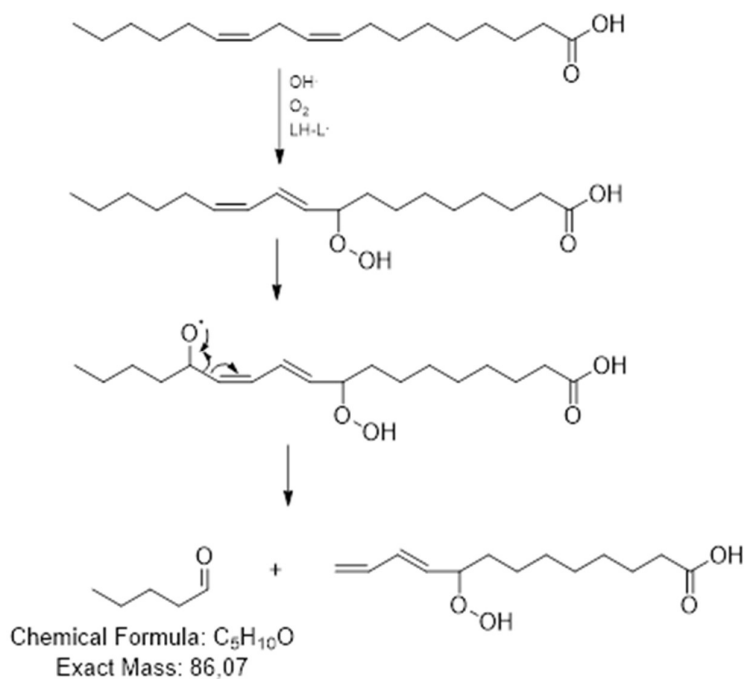


Fig. 3.15. Mecanismul de formare a pentanalului (după Coliva, G. et al., 2020)

În fază inițială a procesului de oxidare a uleiului vegetal, triacilglicerolii scindează și cantități reduse de acizi grași polinesăturați sunt eliberați. Acești acizi grași servesc drept substrat pentru inițierea reacțiilor de oxidare (Nawar, 1969). Pe parcursul oxidării lipidice, hidroperoxizii se formează drept compuși primari. peroxizii sunt compuși fără miros și fără gust, dar care în urma

descompunerii degradează într-o varietate de produși secundari din diferite clase de compuși așa ca alcani, alcooli, esteri, aldehide și cetone (Frankel, E. N. et al., 1992). Compuși secundari ai oxidării așa ca hexanalul, octenalul, decadienalul influențează aroma produsului alimentar, chiar și în concentrații reduse. Oxidarea lipidelor, în special a fosfolipidelor care au în structura lor acizi grași nesăturați conduc la formarea unui șir larg de compuși alchidici. În acest context, în continuare au fost studiați produși de reacție ai oxidării fosfolipidelor și anume PE (Fosfotidil-etanolamină) și PC (Fosfotidil-colină).

Analizând dinamica formării pentanalului pe parcursul oxidării fosfolipidelor PC și PE observăm că pentanalul format în urma oxidării lipidelor PE are o evoluție constantă pe tot parcursul celor 30 ore de expunere la condiții prooxidante. Valorile inițiale la 0h de oxidare pentru lipidele PC sunt considerabil mai joase în comparație cu PE, dar pe parcursul a 3 h atestă o creștere esențială a conținutului de pentanal format (fig. 3.15; fig. 3.17.a).

Analizând dinamica formării hexanalului pe parcursul oxidării fosfolipidelor PC și PE observăm că hexanalul format în urma oxidării lipidelor PE are o evoluție constantă pe tot parcursul celor 30 ore. Valorile inițiale la 0h de oxidare valorile pentru lipidele PC sunt considerabil mai joase în comparație cu PE, dar pe parcursul a 3 h atestă o creștere esențială a conținutului de hexanal format (Fig. 3.16; fig.3.17.b).

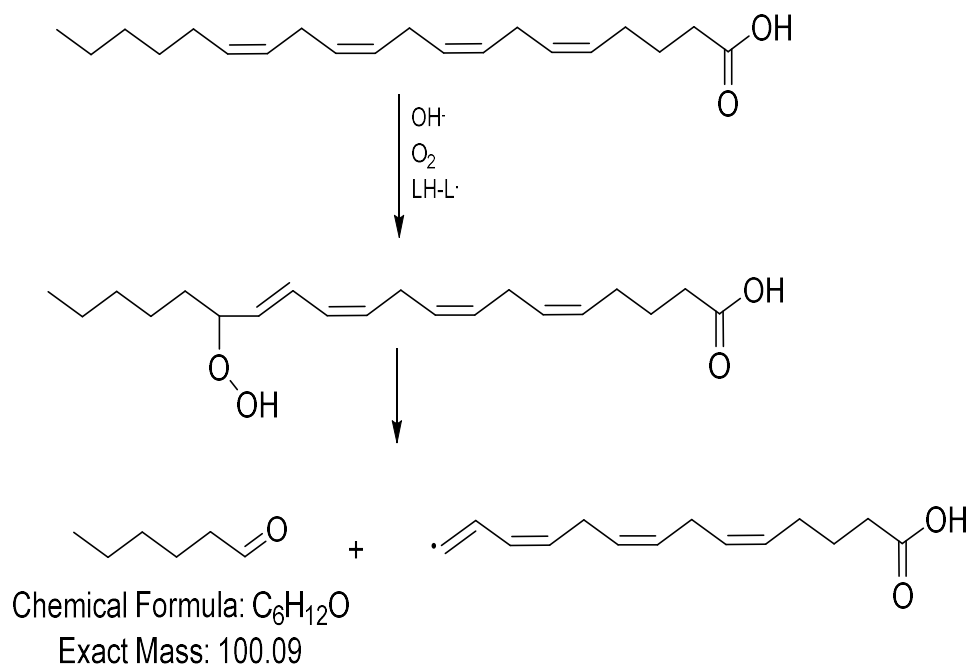


Fig. 3.16. Mecanismul de formare a hexanalului (după Coliva, G. et al., 2020)

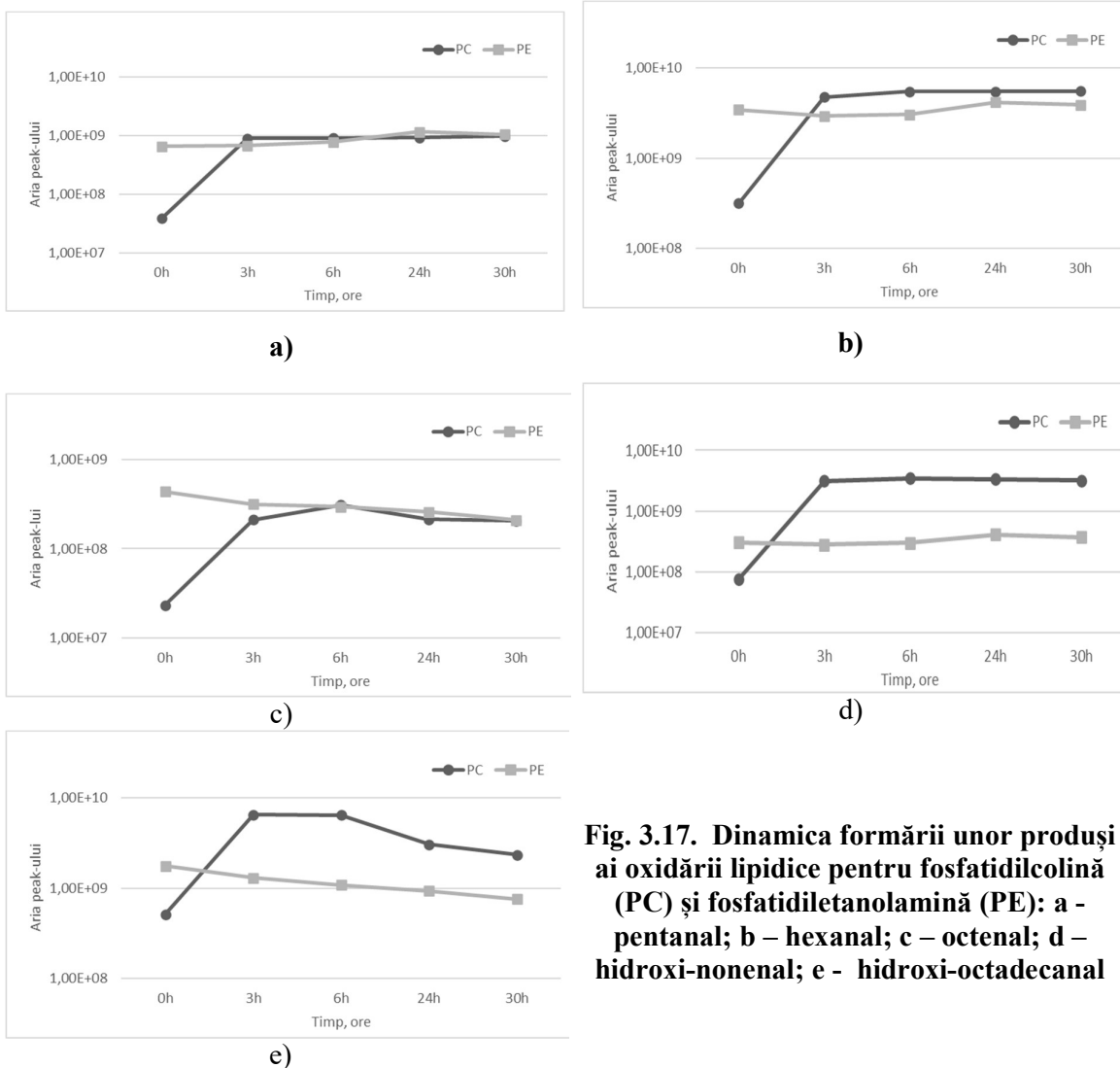


Fig. 3.17. Dinamica formării unor produși ai oxidării lipidice pentru fosfatidilcolină (PC) și fosfatidiletanolamină (PE): a - pentanal; b – hexanal; c – octenal; d – hidroxi-nonenal; e - hidroxi-octadecanal

Analizând evoluția formării octenalului pe parcursul oxidării lipidelor PE și PC, observăm că la 0h de oxidare conținutul de octenal (PE) format este considerabil mai mare în comparație cu cantitatea de octenal formată de lipidele PC. După 3 ore de oxidare se atestă o creștere esențială a cantității de octenal pentru lipidele PC și o scădere neesențială pentru lipidele PE (Fig. 3.18; fig. 3.17.c).

Compusul hidroxi-nonenal (HNE) reprezintă un produs mutagenic și citotoxic al oxidării acidului linoleic. Evoluția acestui compus format în urma oxidării lipidelor PE atestă o creștere stabilă pe toată perioada de expunere la temperaturi ridicate. Creșterea conținutului de HNE în cazul lipidelor PC atestă o evoluție considerabilă în primele 3 ore de expunere la temperaturi ridicate. După 24 ore de expunere se atestă o scădere ușoară a conținutului de HNE ceea ce poate fi explicat prin degradarea ulterioară a alchidelor și formarea unor noi compuși datorită temperaturilor ridicate (Fig. 3.189; fig. 3.17.d).

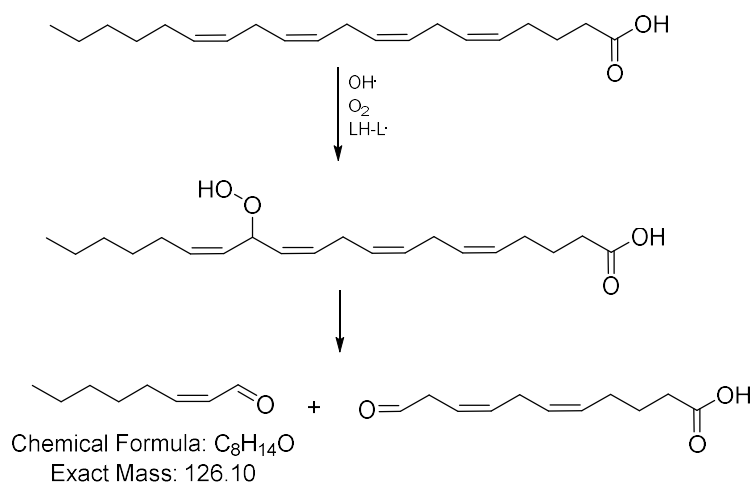


Fig. 3.18. Mecanismul de formare a octenalului (după Coliva, G. et al., 2020)

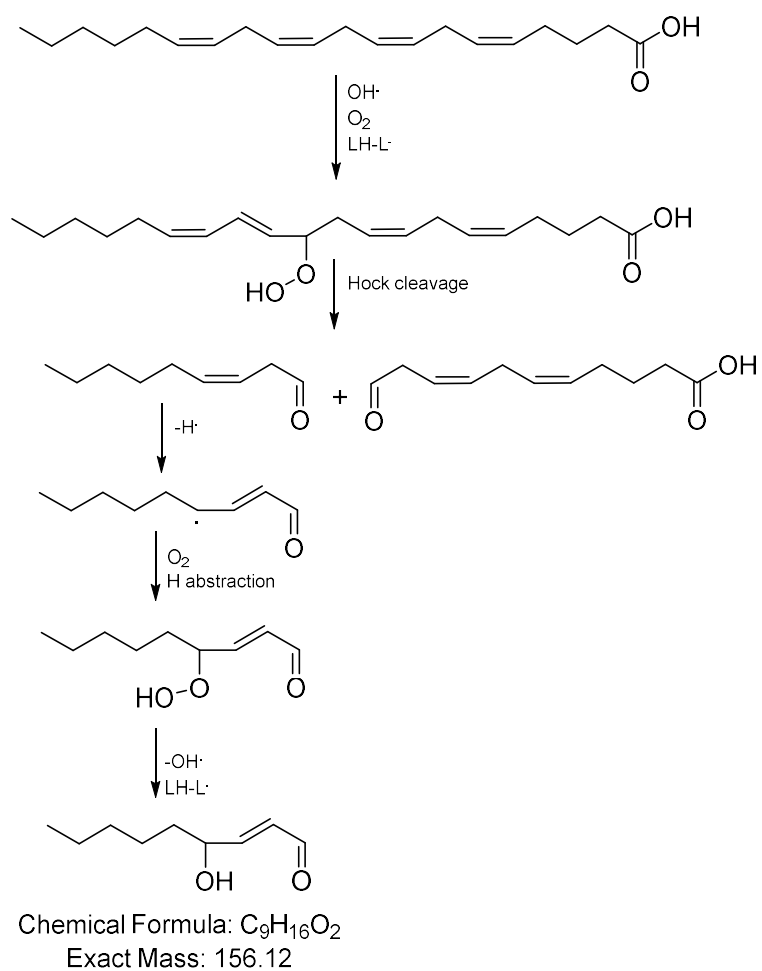


Fig. 3.19. Mecanismul de formare a hidroxi-nonenalului (după Coliva et al., 2020)

A fost identificat și compusul hidroxi-octadecanal în cazul lipidelor PE și PC. S-a atestat o creștere esențială a produșilor de reacție în primile 3 ore de expunere la temperaturi ridicate. În continuare cantitatea de hidroxi-octadecanal a scăzut treptat pe tot parcursul celor 30 ore. În cazul produșilor de reacție PE cea mai mare valoare de hidroxi-octadecanal format a fost observat inițial la 0h de expunere și apoi s-a urmărit o scădere treptată a cantității de hidroxi-octadecanal. Acest fapt poate fi explicat prin scindarea hidroxi-octadecanalului și formarea produșilor secundari ai reacției de oxidare a lipidelor cercetate (fig. 3.20; fig. 3.17.e).

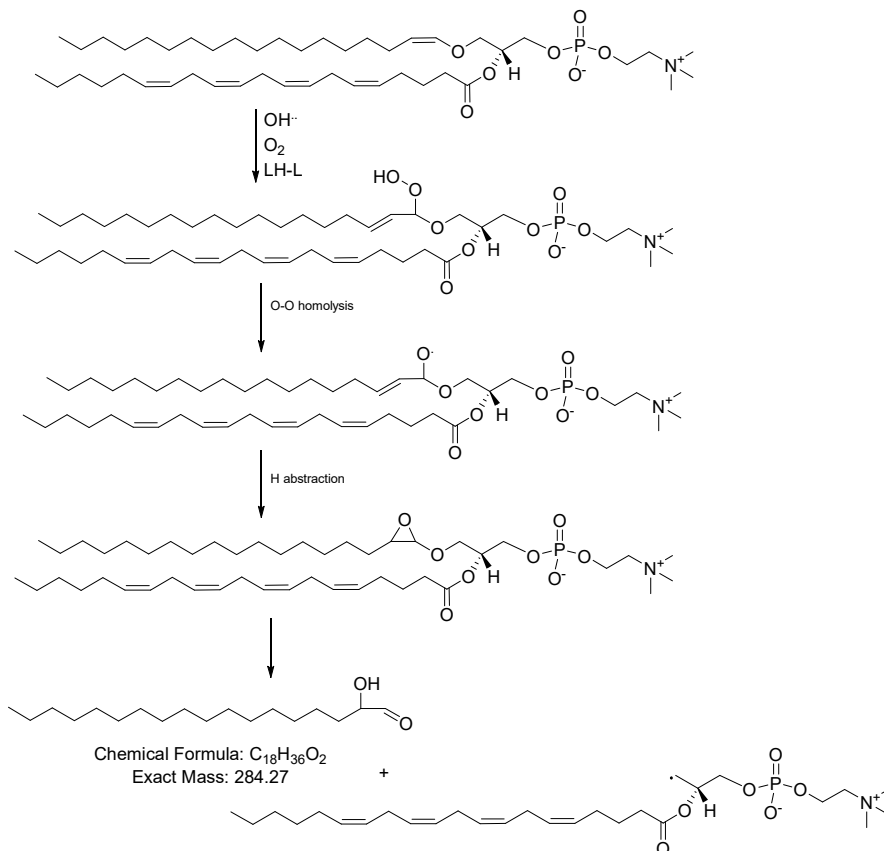


Fig. 3.20. Mecanismul de formare a hidroxi-octadecanalului (după Coliva et al., 2020)

Acidul linoleic este un precursor esențial al compușilor volatili din uleiurile comestibile și poate fi ușor oxidat pentru a produce hexanal, pentanal, heptanal și *trans*-hept-2-enal (Vichi et al., 2008; Xu et al., 2017). Acidul oleic este, de asemenea, un precursor important de oxidare al compușilor volatili, în special nonanal și octanal, care sunt derivate din degradarea oxidativă a acidului oleic (Vichi et al., 2008) Rata de degradare oxidativă a acidului linolenic este mai rapidă decât cea a acidului linoleic și acidului oleic, iar acidul linolenic este o sursă importantă de *trans*, *trans*-2,4-heptadienal și *trans*-2-hexenal în produșii de oxidare ai uleiurilor comestibile (Xu et al., 2017). Compușii volatili prezintă diferite praguri de aromă, ceea ce duce la niveluri diferite de

sensibilitate la oameni; ca atare, conținutul relativ al acestor compuși nu poate reflecta contribuția lor reală la întregul profil de aromă.

Autooxidarea acidului linoleic implică ruperea hidrogenului de la C11 alilic și formarea unui radical. Radicalul intermediar reacționează cu oxigenul pentru a produce un amestec de hidroperoxizi conjugați la C9 și C13 (Frankel, 1985). Scindarea hidroperoxidului (C13) produce hexanal și pentanal, iar descompunerea hidroperoxidului (C11) de acid linoleic generează heptanal.

Pentanalul, hexanalul, heptanalul, octanalul, nonanalul ș.a. au fost identificați ca compuși cheie de aromă în uleiurile comestibile. Conținutul mai multor aldehide crește odată cu nivelul de oxidare. Prin contrast, conținutul altor aldehide crește inițial, apoi scade, posibil, deoarece acestea au fost transformate în alți compuși de oxidare, cum ar fi compuși cu masă moleculară mică, în etapa ulterioară a oxidării (Xu et al., 2017).

Pe parcursul cercetărilor efectuate au fost identificate peste 63 de produși de reacție ai oxidării lipidice PE și PC printre care se identifică produși ai oxidării cu masă moleculară mică, care au fost identificați prin derivatizarea cu CHH. La fel, au fost identificați și produși cu masă moleculară mare, atât în modul negativ cât și pozitiv.

3.5. Concluzii la capitolul III

A fost cercetată metodologia de obținere a extractelor liposolubile din fructe de pădure autohtone. Fructele de cătină, păducel și măceșe se caracterizează printr-un complex bogat de compuși biologic activi, utilizarea cărora în obținerea extractelor liposolubile sau produselor alimentare cu conținut lipidic sporit va permite încetinirea proceselor oxidative și respectiv asigurarea produselor alimentare cu un termen de valabilitate prelungit. Rezultatele analizei indicatorilor fizico-chimici de calitate (IA, IP, DC și DT) a extractelor liposolubile de cătină, păducel și măceșe în raport cu proba martor de ulei vegetal denotă că procesul de oxidare este încetinit considerabil, atât inițial cât și pe parcursul păstrării acestora. A fost analizată și variația parametrilor de culoare a extractelor în comparație cu proba martor de ulei vegetal. Rezultatele obținute denotă, că extractele liposolubile de cătină păducel și măceșe conțin pigmenți de culoare roșie, galbenă și portocalie în special β -caroten, licopen și zeaxantină.

Cercetarea evoluției de formare a produșilor oxidării lipidice denotă că formarea acestora are loc prin o creștere considerabilă în primele 3 ore de expunere la temperaturi ridicate, iar pe parcurs se atestă o creștere neesențială. După 6 ore de expunere la factori ai oxidării s-a observat o scădere evidențiată a cantității de produși ai oxidării primare, fapt explicat prin scindarea ulterioară a produșilor primari și formarea produșilor secundari ai oxidării lipidice, care au fost analizați prin spectrometria de masă tandem LC-MS/MS.

4. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR COMPLEXE PE BAZĂ DE EXTRACTE LIPOSOLUBILE ȘI PUDRĂ VEGETALĂ DIN FRUCTE

În acest capitol sunt descrise tehnologiile de obținere a produselor alimentare complexe cu potențial antioxidant sporit; s-au studiat indicatorii de calitate, parametrii cromatici, activitatea antioxidantă și stabilitatea oxidativă a alimentelor complexe elaborate.

4.1. Tehnologia de fabricare a sosului cu conținut sporit de lipide îmbogățit cu extracte liposolubile din pudră de fructe

Pentru a cerceta stabilitatea complexului lipidic în produsele alimentare pe bază de ulei vegetal a fost propusă fabricarea sosului cu un conținut de grăsime de ~30%. Pentru cercetare s-au utilizat extracte liposolubile din surse vegetale: de cătină, păducel și măceșe prin substituirea uleiului vegetal de floarea-soarelui din rețetă. Rețeta de fabricare a sosului cu adaos de extracte liposolubile se prezintă în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1 Rețeta sosului îmbogățit cu extract liposolubil* din cătină, păducel și măceșe

Materii prime	Consumul de materii prime pentru 100 kg de produs finit			
Praf de ouă, kg	6,0			
Lapte praf, kg	9,0			
Bicarbonat de sodiu, kg	0,06			
Zahăr tos, kg	1,8			
Sare, kg	0,9			
Muștar praf, kg	0,36			
Acid acetic 80%, L	0,58			
Condimente**, kg	0,8			
Apă, L	58,31			
Amidon de porumb, kg	4,0			
Acid citric, kg	0,19			
Ulei de floarea soarelui, L	18,0	-	-	-
Extract liposolubil de cătină, L	-	18,0	-	-
Extract liposolubil de păducel, L	-	-	18,0	-
Extract liposolubil de măceșe, L	-	-	-	18,0
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

*Notă : (Grizlova, 2009; Popovici et al., 2021a); * t de extracție 45°C; τ de extracție 180 min; **piper negru, piper alb.*

Pentru prepararea bazei de sos se dozează cantitățile predeterminate conform rețetei de apă, acid acetic, bicarbonat de sodiu și praf de ouă, se amestecă și se omogenizează bine timp de 12±1 minute. După care se dozează conform rețetei laptele praf, zahăr tos, sare, muștarul praf. Amestecul obținut se omogenizează timp de 6±1 minute. Apoi în fir subțire se introduce uleiul

vegetal sau respectiv extractele cercetate, și omogenizarea continuă încă 15±1 minute. Apoi emulsia obținută este încălzită la baia de aburi până atinge temperatura de 53-55°C (fig. A1.1).

Pentru pregătirea pastei de amidon se dozează conform rețetei cantitatea necesară de amidon de porumb, apă potabilă și acid citric și se amestecă timp de 12-15 minute. Suspensia obținută apoi este supusă tratamentului termic, mai întâi are loc gelatinizarea amidonului prin încălzirea suspensiei până la 95-98°C, iar apoi răcirea acesteia până la temperatura de 53-55°C.

Baza de sos obținută și pasta de amidon se amestecă în raport de 3/2 și se omogenizează, se răcește până la temperatura de 20-25°C, se ambalează și se depozitează la temperatura de +4°C (Popovici et al., 2021a).

4.1.1. Analiza senzorială a sosului în prezența extractelor de cătină, păducel și măceșe

Pentru o analiză amănunțită a produsului alimentar cercetat, este necesar de studiat și parametri senzoriali, paralel cu cei fizico-chimici. Așadar în cadrul cercetărilor au fost efectuate degustări și analiza senzorială a sosului de tip maioneză cu extract de cătină, păducel și măceșe. Analiza indicilor organoleptici de bază a fost efectuată în baza Reglementării Tehnice „Produse pe bază de grăsimi vegetale” aprobate prin HG nr. 16 din 19.01.2009. Pentru analiza senzorială au fost apreciați 5 parametri de bază și anume: culoare, gust, consistență, aspect, miros. Evaluarea fiecărui indice a fost apreciat cu scara de punctaj de 1-5 puncte. Punctajul obținut pentru fiecare probă de produs dar și punctajul mediu sunt redate în Tabelul 4.2. Respectiv în urma degustației a fiecărei probe, degustatorii au apreciat fiecare indice de calitate cu punctajul potrivit în baza anexelor atașate și au fost înscrise în fișele individuale de analiză senzorială. În urma prelucrării statistice a rezultatelor obținute, s-a stabilit calitatea probelor experimentale.

Tabelul 4.2. Evaluarea indicilor organoleptici* a sosului cu extracte liposolubile

Parametru	PM	SEC	SEP	SEM
Consistența	4,95±0,03	4,67±0,03	4,85±0,05	4,89±0,03
Culoare	4,93±0,05	4,73±0,04	4,87±0,03	4,91±0,05
Miros	4,98±0,03	4,79±0,04	4,87±0,05	4,92±0,04
Gust	5,00±0,04	4,32±0,03	4,73±0,03	4,99±0,04
Total:	19,86±0,11	18,51±0,10	19,32±0,12	19,71±0,10

*media, conform baremului de 5 puncte, conform ISO 6658:2017; $p < 0,05$. Nota: PM – proba martor; SEC – sos cu extract de cătină; SEP – sos cu extract de păducel; SEM – sos cu extract de măceșe.

Proba preparată cu adaos de extract de cătină se caracterizează prin gust specific de cătină, ușor astringent dar plăcut. Emulsia obținută are un miros caracteristic de cătină, puțin acid, specific

fructelor de cătină care au fost utilizate la obținerea extractelor uleioase. Culoarea probei cercetate este specifică maionezei cu o nuanță crem-gălbuie și o consistență cremoasă și uniformă.

Proba preparată cu adaos de extract de păducel prezintă o consistență fluidă, densă și o culoare alb-gălbuie caracteristică. Mirosul și gustul probei cercetate este, caracteristic de fructe de păducel, ușor astringent dar plăcut.

Proba preparată cu adaos de extract de măceșe se caracterizează prin gust și miros plăcut, fin, caracteristic de maioneză apropiat probei martor. Consistența este una omogenă, cremoasă, foarte bună. Culoarea este crem-gălbuie caracteristică maionezei.

Cum a fost prognozat, sosul îmbogățit cu extract de cătină atestă un punctaj mediu de 18,51 - neesențial mai scăzut, fapt care se datorează gustului acrișor - astringent specific fructelor de cătină. Probele de sos cu extract de măceșe și păducel atestă modificări neesențiale de gust, miros, consistență în comparație cu PM. S-a stabilit că probele cercetate cu extract de cătină, păducel și măceșe sunt plăcute la gust și miros, cu o consistență omogenă și câteva incluziuni de bule de aer care sunt admisibile conform documentelor normative în vigoare. Culoare este omogenă, caracteristică pentru produsul cercetat. În urma concluziilor efectuate s-a stabilit că probele cercetate sunt apreciate pozitiv și ca rezultat reprezintă produse alimentare funcționale potențiale care pot fi destinate pentru consum. Utilizarea extractelor liposolubile îmbogățite cu cătină, păducel și măceșe prezintă o posibilitate bună de a spori valoarea biologică a produsului finit, în cazul dat a sosurilor într-un mod natural și fără risc pentru sănătatea consumătorilor. Îmbogățirea sosurilor de tip maioneză cu extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe nu influențează parametrii de culoare, astringența, consistența, cremozitate etc. (Flamminii et al., 2020).

4.1.2. Cercetarea indicatorilor de calitate și a stabilității oxidative a sosului îmbogățit cu extracte liposolubile

Oxidarea acizilor grași nesaturați reprezintă orientarea principală a cercetărilor care se axează pe instabilitatea chimică a emulsiilor alimentare. Sosul este un produs de tip emulsie ulei-apă alcătuită din 3 componente de bază: ulei vegetal, acid acetic și praf de ouă ca agent de emulsifiere (Ghorbani et al., 2016). Sosurile cu conținut lipidic sporit sunt susceptibile deteriorării datorită proceselor de autooxidare a grăsimilor nesaturate din componența uleiurilor vegetale (Li et al., 2014). Oxidarea lipidelor din sos conduc spre dezvoltarea produșilor de reacție toxici, modificări nedorite de gust și miros și scăderea constantă a termenului de valabilitate a sosului (Alemán et al., 2015). O strategie de a încetini procesele oxidative este utilizarea oxidanților, în special o atenție deosebită se acordă antioxidanților naturali din surse naturale regenerabile.

În urma cercetărilor au fost analizați principalii indicatori de calitate a produselor alimentare cu conținut lipidic sporit. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.3.

Indicele de aciditate (IA) pentru PM ($0,38 \pm 0,01$ mgKOH/g) se află în limitele admisibile ($0,6$ mg KOH/g) pentru uleiul rafinat. În cazul SEM ($0,40 \pm 0,01$ mgKOH/g) și SEC ($0,41 \pm 0,02$ mgKOH/g), valorile IA depășește valoarea obținută pentru PM, iar pentru SEP ($0,35 \pm 0,02$ mg KOH/g) se atestă o scădere neesențială. Acest fapt se datorează compușilor biologic activi cu caracter antioxidant ca tocoferolul, acidul ascorbic, licopenul care încetinesc formarea produșilor ai oxidării și acționează ca antioxidanți prin întreruperea lanțului de radicali liberi implicați în procesul de autooxidare (Kaur et al., 2011). După o perioadă de 3 luni de stocare se atestă a creștere a valorilor IA pentru toate probele cercetate de sos. Valorile IA pentru PM ($0,78 \pm 0,04$ mgKOH/g) și SEC ($0,65 \pm 0,04$ mgKOH/g) depășesc limita maximă de $0,6$ mgKOH/g prevăzut conform reglementărilor tehnice și se recomandă de a păstra sosul cu extract de cătină până la 2 luni. În cazul SEM ($0,58 \pm 0,04$ mg KOH/g) și SEP ($0,52 \pm 0,04$ mgKOH/g), valorile IA nu depășesc valoarea maximă admisibilă conform actelor normative în vigoare și se recomandă de a le păstra până la 3 luni.

Tabelul 4.3 Indicatori de calitate a sosului îmbogățit cu extracte liposolubile*

Nr.	Indicator de calitate	Durata de păstrare	PM	SEM	SEC	SEP
1	Indice de aciditate, mg KOH/g	0 luni	$0,38 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,02$
		3 luni	$0,78 \pm 0,04$	$0,58 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,04$
2	Indice de peroxid, $m_{echiv} O_2$ activ/kg	0 luni	$2,33 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,04$	$1,78 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,05$
		3 luni	$5,68 \pm 0,13$	$3,85 \pm 0,13$	$4,06 \pm 0,13$	$4,28 \pm 0,13$
3	Conținut de diene conjugate – DC, u.c.	0 luni	$15,21 \pm 0,11$	$7,53 \pm 0,11$	$8,96 \pm 0,11$	$10,26 \pm 0,11$
		3 luni	$20,16 \pm 0,11$	$11,92 \pm 0,11$	$14,30 \pm 0,11$	$16,83 \pm 0,11$
4	Conținut de triene conjugate – TC, u.c.	0 luni	$9,83 \pm 0,11$	$6,18 \pm 0,11$	$5,33 \pm 0,11$	$8,08 \pm 0,11$
		3 luni	$12,69 \pm 0,11$	$7,34 \pm 0,11$	$6,56 \pm 0,11$	$9,02 \pm 0,11$

Nota: PM – proba martor; SEC – sos cu extract de cătină; SEP – sos cu extract de păducel; SEM – sos cu extract de măceșe. * t de extracție $45^\circ C$; τ de extracție 180 min.

Peroxizii sunt primii produși ai oxidării care scindează în produse secundare de oxidare: aldehide, cetone, acizi organici oxidați și hidrocarburi. De asemenea, peroxizii generează apariția radicalilor liberi. Este bine cunoscut faptul că radicalii liberi provoacă autooxidarea lipidelor nesaturate din uleiuri. Moleculele antioxidante previn sau inhibă aceste reacții dăunătoare (Wang et al., 2016).

Indicele de peroxid pentru PM - $2,33 \pm 0,05$ $m_{echiv} O_2$ activ/kg se află în limitele admisibile (max. 10 $m_{echiv} O_2$ /kg) conform documentelor normative în vigoare. În sosurile cercetate, IP este

considerabil mai redus: în cazul SEP - $1,00 \pm 0,05$ $m_{echiv} O_2/kg$, în cazul SEM - $1,11 \pm 0,04$ $m_{echiv} O_2/kg$, în cazul SEC - $1,78 \pm 0,05$ $m_{echiv} O_2/kg$. Valorile obținute demonstrează potențialul antioxidant a extractelor liposolubile de cătină, păducel și măceșe utilizat în rețeta de fabricare a sosului prin încetinirea proceselor oxidative.

După o durată de stocare de 3 luni, se observă că valorile IP pentru SEC ($4,06 \pm 0,13$ $m_{echiv} O_2/kg$), SEM ($3,85 \pm 0,13$ $m_{echiv} O_2/kg$) și SEP ($4,28 \pm 0,13$ $m_{echiv} O_2/kg$) sunt mai reduse în comparație cu PM. Extractele liposolubile de cătină, păducel și măceșe atestă caracter antioxidant datorită compușilor biologic activi (carotenoizi, acid ascorbic, polifenoli) din sursele vegetale regenerabile. Utilizarea extractelor liposolubile din fructe de pădure încetinesc formarea compușilor volatili care influențează negativ gustul mirosul și culoarea sosurilor prin întreruperea lanțului de radicali liberi care sunt implicați în reacțiile de oxidare (Kaur et al., 2011).

Determinarea conținutului dienelor și trienelor conjugate prezintă o tehnică utilă în studierea oxidării lipidelor, anume pentru caracterizarea procesului de autooxidare a acizilor grași polinesăturați, care este asociată de conjugarea legăturilor duble (Javidipour et al., 2017).

În urma cercetării conținutului de diene și triene conjugate în sosurile cu ulei vegetal și extractele liposolubile studiate s-a stabilit că pe parcursul a 3 luni de stocare PM atestă o variație considerabilă a conținutului de diene și triene conjugate comparativ cu probele cu extract de cătină, de păducel și măceșe. Conținutul de diene conjugate pentru SEM a crescut de 1,5 ori, pentru SEC și SEP de 1,6 ori. Conținutul de triene conjugate în PM a crescut de 1,3 ori, iar pentru SEM și SEP de 1,1 ori și pentru SEC de 1,2 ori.

Pe baza datelor obținute s-a stabilit că probele de sos cu extract liposolubil se caracterizează prin valori mult mai mici, care între ele variază nesemnificativ și exprimă faptul că procesul de formare a produșilor primari ai oxidării este încetinit. Concentrația de 18% extract este recomandată pentru fabricarea sosului emulsionat cu adaos de extract liposolubil de cătină, păducel și măceșe. Durata optimă de păstrare recomandată a sosurilor cu extract liposolubil din cătină, păducel și măceșe este de 2 luni la temperatura de păstrare $+4^{\circ}C$.

4.2. Tehnologia de fabricare a bomboanelor cu pudră din fructe de pădure

Bomboanele sunt produse de cofetărie pe larg răspândite și adorate de consumătorii de toate vârstele. Însă este bine de știut aspectele nocive ale zaharurilor rafinate sau procesate pe care le prezintă asupra sănătății. De asemenea, aditivii sau conservanții care sunt adăugați împreună cu coloranți, arome artificiale și alte componente pentru a face produsul final mai atractiv de fapt va influența negativ asupra organismului uman, va afecta atât sistemul digestiv cât și sistemul imunitar.

Astfel, există necesitatea de a elabora tehnologii de fabricare a produselor de cofetărie cu antioxidanți și coloranți naturali din surse vegetale care vor fi benefice pentru sănătatea consumătorilor (Ghendov-Moșanu, 2018). A fost elaborată tehnologia de obținere a bomboanelor unde pudra vegetală de cătină, păducel și măceșe a fost utilizat ca ingredient natural cu potențial antioxidant.

Tabelul 4.4. Rețeta de fabricare a bomboanelor cu pudră din fructe de pădure

Materii prime	Consumul de materii prime pentru 100 kg de produs finit						
Nuci caju, kg	62,5						
Miere natural, kg	5,00						
Scorțișoară, kg	2,50						
Alune măcinate, kg	25,00						
Cacao, kg	4,50			4,75			5,00
Pudră de cătină, kg	0,50	-	-	0,25	-	-	-
Pudră de păducel, kg	-	0,50	-	-	0,25	-	-
Pudră de măceșe, kg	-	-	0,50	-	-	0,25	-
Total:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Nucile caju se curăță și se spală sub un jet de apă. Nucile caju, mierea, pudra vegetală și scorțișoara se mărunțesc și se omogenizează până devin o pastă omogenă. Din pasta obținută se modelează biluțe cu diametru de 5 cm. Alunele se curăță și macină în pudră fină. La final se dau prin alunele macinate. Bomboanele obținute se depozitează la temperatura $4\pm 1^{\circ}\text{C}$ într-un spațiu ferit de lumină (fig. A1.2).

Introducerea pudrelor vegetale în compoziție permite creșterea suprafeței și rezistenței acesteia datorită formării unei suprafețe abrazive. Pudra de măceș, sau cătină, sau păducel are o capacitate ridicată de legare a apei absorbind umiditatea de pe suprafața masei, ceea ce îmbunătățește aderența stratului. Pudra de măceș, sau cătină, sau păducel obținută prin metoda uscării convective, permite păstrarea cât mai îndelungată a tuturor substanțelor biologice active care fac parte din materia primă.

4.2.1. Analiza senzorială a bomboanelor cu adaos din pudră din fructe

Pentru o analiză amănunțită a produsului alimentar cercetat, este necesar de studiat și parametrii organoleptici, paralel cu cei fizico-chimici. Așadar în cadrul cercetărilor au fost efectuate degustări și analiza senzorială a bomboanelor cu adaos de pudră de măceș.

Analiza indicilor organoleptici de bază a fost efectuată în baza Reglementării Tehnice „Produse de cofetărie” (HG nr 204, 2009). Pentru analiza senzorială au fost apreciați 5 parametri de bază și anume: culoare, gust, consistență, aspect, miros. Evaluarea fiecărui indicator a fost apreciat cu scara de punctaj de 1-5 puncte. Respectiv în urma degustației a fiecărei probe,

degustatorii au apreciat fiecare indicator de calitate cu punctajul potrivit și au fost înscrise în fișele individuale de analiză senzorială. În urma prelucrării statistice a rezultatelor obținute, s-a stabilit calitatea probelor experimentale.

În urma evaluării indicilor organoleptici s-a stabilit că probele cercetate cu adaos de pudră de măceș, sau cătină, sau păducel au un gust și miros plăcut, cu o consistență omogenă, culoare de la galben-portocalie spre roșietică, care este caracteristică fructelor de pădure cercetate. Probele cu 10% adaos de pudră de păducel și măceșe au acumulat punctajele cele mai ridicate. Astfel s-a obținut pentru BPM10% - 23,50, pentru BPP10% - 23,4 ceea ce ne demonstrează că pe lângă influența antioxidantă asupra proceselor oxidative, se atestă și îmbunătățirea parametrilor senzoriali (gustul, mirosul și aspectul) a probelor cercetate. La fel, adaosul de pudre vegetale atestă și un imens impact benefic asupra stării de sănătate datorită conținutului bogat de compuși biologic activi care acționează ca antioxidant, antiinflamator, anticancer și antidiabetic (Patel, 2017).

Tabelul 4.5 Evaluarea indicilor organoleptici* a bomboanelor cu pudră din fructe de pădure

Parametru	PM	BPM		BPC		BPP	
		5%	10%	5%	10%	5%	10%
Aspect și formă	4,95±0,05	4,89±0,05	4,67±0,04	4,76±0,03	4,65±0,05	4,60±0,04	4,40±0,05
Consistența	4,97±0,05	4,79±0,05	4,45±0,04	4,65±0,03	4,35±0,04	4,70±0,04	4,55±0,05
Culoare	4,50±0,05	4,32±0,03	4,80±0,05	4,50±0,05	4,70±0,04	4,60±0,03	4,55±0,04
Gust	4,38±0,05	4,75±0,04	4,25±0,04	4,80±0,05	4,50±0,05	4,78±0,04	4,50±0,04
Miros	4,90±0,05	4,95±0,05	4,35±0,03	4,70±0,04	4,20±0,06	4,60±0,05	4,50±0,04
Total	23,03±0,12	22,61±0,13	23,5±0,13	21,96±0,13	23,02±0,10	23,28±0,10	23,4±0,13

*media, conform baremului de 5 puncte, conform ISO 6658:2017; $p < 0,05$. Nota: PM – proba martor; BPC – bomboane cu pudră de cătină; BPP – bomboane cu pudră de păducel; BPM – bomboane cu pudră de măceșe.

Ca rezultat al aplicării testelor hedonice în 5 puncte s-a stabilit că probele cercetate sunt apreciate pozitiv și reprezintă produse alimentare care pot fi destinate pentru consum, totodată utilizarea pudrelor vegetale prezintă o posibilitate bună de a spori valoarea biologică a produsului finit, în cazul dat bomboanelor într-un mod natural și fără risc pentru sănătatea consumatorilor.

4.2.2. Cercetarea indicatorilor de calitate și a stabilității oxidative a bomboanelor îmbogățite cu pudră din fructe de pădure

Calitatea unui produs alimentar reprezintă ansamblul de caracteristici ale produsului care îi conferă acestuia capacitatea de a satisface cerințele și dorințele consumatorilor. Aprecierea cantitativa a calității presupune, identificarea tuturor caracteristicilor unui produs alimentar. Astfel în cadrul acestei cercetări au fost analizați principalii indicatori de calitate a produselor de cofetărie care includ: fracția masică de umiditate, aciditatea, activitatea antioxidantă a compușilor biologic activi etc.

Mărirea cantității de pudră în produsele complexe cu adaos de pudră din fructe influențează fracția masică de umiditate care se reduce pentru BPM - de la 24,19% până la 23,86%; pentru BPC - de la 24,25% până la 23,15%; pentru BPP – de la 23,98% până la 22,65%. Acest fapt ne argumentează posibilitatea utilizării pudrelor vegetale din cătină, păducel și măceșe și păstrarea acestora un timp îndelungat. Conținutul total de umiditate este influențat de către punțile inter-particule din lichide (Jung et al., 2018). S-a observat că în cazul majorării concentrației de pudre vegetale s-a micșorat neesențial fracția masică de umiditate a probelor cercetate, ceea ce ne asigură un grad de stabilitate mai ridicat în comparație cu proba martor. Valorile obținute se află în limitele admisibile conform documentelor normative.

Tabelul 4.6. Indicatorii de calitate ai bomboanelor cu pudră de fructe

Nr.		Fracția masică de umiditate, %	Aciditatea, grad.
1	PM	24,89±0,10	1,10±0,01
2	BPM5%	24,19±0,08	1,15±0,02
3	BPM10%	23,86±0,10	1,17±0,02
4	BPC5%	24,25±0,08	1,19±0,01
5	BPC10%	23,15±0,05	1,21±0,01
6	BPP5%	23,98±0,05	1,12±0,03
7	BPP10%	22,65±0,05	1,13±0,01

Nota: PM – proba martor; BPC – bomboane cu pudră de cătină; BPP – bomboane cu pudră de păducel; BPM – bomboane cu pudră de măceșe.

În compoziția produselor alimentare se găsesc substanțe cu caracter acid (acizi organici) care imprimă o reacție acidă acestora. Substanțele cu caracter acid pot proveni din materia primă, din procesele tehnologice sau se pot forma în timpul păstrării. Aciditatea este o proprietate importantă în aprecierea calității produselor alimentare întrucât ea contribuie în mod direct la formarea gustului iar pentru unele produse este un indicator al prospețimii acestora (Kita et al., 2020).

În urma determinării acidității probelor cercetate cu adaos de pudră din fructe de pădure cât și a PM s-au obținut următoarele rezultate: pentru BPM - 1,15 - 1,17 grad.; pentru BPC – 1,19-1,21 grad.; pentru BPP – 1,12-1,13 grad. Valorile obținute se încadrează în limitele maxime admisibile (A = 4,0 grad. max.) conform documentelor normative ceea ce ne încurajează utilizarea pudrelor vegetale din fructe de pădure în obținerea produselor alimentare complexe (Popovici, 2021).

4.2.3. Analiza conținutului de carotenoide în bomboane cu pudră din fructe

Carotenoidele reprezintă o clasă de compuși care se caracterizează prin capacitate de colorare, efecte benefice asupra sănătății și efect anti obezitate. La fel mai sunt cunoscute mai multe domenii în care carotenoidele sunt utilizate pe larg așa ca: industria alimentară,

farmaceutică, cosmetică și industria furajeră. Măceșul, cătina, păducelul sunt răspândite pe scară largă în Moldova ceea ce poate motiva utilizarea lor în principal în industria alimentară.

În urma studierii surselor bibliografice și a literaturii de specialitate (Pavan et al., 2014) s-a constatat ca conținutul de carotenoide poate să varieze între 1 și 20 mg/L în dependență de regiunea de cultivare, anotimp și condiții climaterice din regiune. În a cincea zi de la prepararea bomboanelor cu pudră din fructe de pădure a fost determinat spectrofotometric conținutul de clorofila α și β , de β -caroten, licopen și zeaxantină. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.7.

În urma analizei rezultatelor de mai sus putem constata că produsele îmbogățite cu pudre vegetale se caracterizează printr-un conținut bogat de carotenoide. Carotenii sunt pigmenții portocalii - roșii până la galben.

Tabelul 4.7. Conținutul de carotenoizi în bomboane cu pudră din fructe

Carotenoide	BPM	BPC	BPP
Adaos – 5%			
β -caroten, mg/L	17,18±0,01	16,58±0,03	14,58±0,01
Clorofila α , mg/L	0,68±0,02	0,75±0,01	0,85±0,02
Clorofila β , mg/L	1,39±0,04	1,56±0,01	1,98±0,04
Licopen, mg/L	18,13±0,04	17,23±0,05	16,15±0,01
Zeaxantină, mg/L	18,02±0,02	17,56±0,01	15,99±0,04
Adaos 10 %			
β -caroten, mg/L	20,16±0,01	19,34±0,01	17,85±0,05
Clorofila α , mg/L	0,79±0,01	0,84±0,01	0,99±0,01
Clorofila β , mg/L	1,75±0,02	2,02±0,01	2,54±0,01
Licopen, mg/L	22,11±0,04	21,06±0,01	19,25±0,04
Zeaxantină, mg/L	21,98±0,01	21,56±0,03	18,33±0,03

Nota: PM – proba martor; BPC – bomboane cu pudră de cătina; BPP – bomboane cu pudră de păducel; BPM – bomboane cu pudră de măceș.

Datele prezentate (tabelul 4.7) ne arată că bomboanele cu adaos de 5% și 10% adaos de pudră vegetală se caracterizează printr-un conținut bogat de carotenoide. BPM5% conține o cantitate esențială de β -caroten (17,18 mg/L), pe când BPC5% conține cu 3% mai puțin și respectiv BPP5% conține cu 18% mai puțin. Conținutul de clorofila α pentru BPP5% constituie 0,85±0,02 mg/L, pentru BPM cu 25% și respectiv pentru BPC cu 13% mai puțin. Conținutul de clorofila β pentru BPP5% constituie 1,98±0,04 mg/L, pentru BPM cu 30% și respectiv pentru BPC cu 20% mai puțin. Conținutul de zeaxantină pentru BPP5% constituie 15,99±0,04 mg/L, iar pentru BPM5% se atestă o creștere cu 10% și respectiv pentru BPM5% cu 12%.

După sporirea conținutului de pudră vegetală administrată s-a constatat că conținutul de β -caroten s-a mărit esențial pentru BPM10% și BPC10% - de 1,2 ori și pentru BPP10% - de 1,3 ori. Conținutul de clorofila α și clorofila β în medie s-a mărit cu 15% și respectiv 28%. Conținutul de

licopen s-a mărit pentru BPM10%, BPC10% și BPP10% - de 1,2 ori. La fel și conținutul de zeaxantină pentru probele cercetate BPM10%, BPC10% și BPP10% atestă valori de 1,2 ori mai mari.

4.2.4. Activitatea antioxidantă a bomboanelor în condițiile digestiei gastro-intestinale *in vitro*

Compușii biologic activi pătrund în organismul uman prin procesul de digestie, ce permite extragerea macro- și micronutrienților din matricea produsului alimentar în organismul uman (Bouayed et al., 2012). Digestia *in vitro* permite nouă să determinăm bioaccesibilitatea micronutrienților după ingerarea alimentelor (Silva Haas et al., 2019). Studiul bioaccesibilității în general este divizat în 3 etape: cavitatea bucală, etapa gastrică și intestinală, care utilizează α -amylasă, pepsină, și o combinație de săruri ale bilei și pancreatină respectiv pentru a elibera compușii biologic activi (Gullon et al., 2015).

În vederea studierii evoluției activității antioxidante a produselor complexe cu adaos de pudre vegetale a fost efectuată simularea digestiei gastrice cât și a digestiei intestinale în timp. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 4.1.

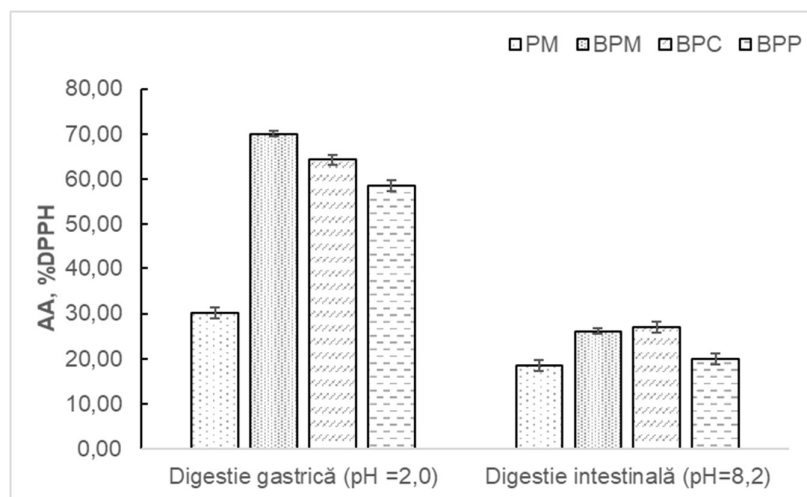


Fig. 4.1. Activitatea antioxidantă a bomboanelor în condițiile digestiei gastrice și intestinale: BPC – bomboane cu pudră de cătină; BPM – bomboane cu pudră de măceșe; BPP – bomboane cu pudră de păducel

Evaluarea activității antioxidante în urma digestiei gastrice induse (pH=2,0±0,1) atestă o creștere esențială pentru probele cu adaos de pudră în comparație cu PM a cărei valori constituie: pentru PM – 30,18±1,20%; pentru BPM – 70,07±0,80%; pentru BPC – 64,26±1,20%; pentru BPP – 58,45±1,20%. Modificările care apar pe parcursul digestiei gastrice și creșterea considerabilă a activității antioxidante pentru probele îmbogățite cu pudră vegetală se datorează compușilor

biologic activi (polifenoli, carotenoizi, vitamine) din compoziția matriței alimentului ingerat. Concomitent un rol important îl joacă și hidroliza compușilor fenolici când sunt asociați cu carbohidrații și proteinele din matrița alimentară prin acțiune enzimatică și nivel de pH scăzut în timpul digestiei gastrice (Rodríguez-Roque et al., 2013)

Mediul acid ($\text{pH}=2,0\pm 0,1$) împreună cu enzimele digestive favorizează eliberarea compușilor biologic active respectiv ceea ce influențează și capacitatea antioxidantă în creșterea produselor cu adaos de pudră vegetală studiate (Pavan et al., 2014).

În continuarea procesului de digestie gastrointestinală a fost efectuată simularea fazei de digestie intestinală îndusă prin incubarea probelor în mediu alcalin ($\text{pH}=8,2\pm 0,1$) și determinarea activității antioxidante după o perioadă de 2 ore. Datele obținute ne arată că activitatea antioxidantă a probelor cu adaos de pudră vegetală a scăzut pentru PM de 1,6 ori; pentru BPM – de 2,69 ori; pentru BPC – de 2,37 ori; pentru BPP – de 2,93 ori.

În urma efectuării digestiei intestinale se observă o scădere treptată a activității antioxidante după 2 ore de incubare atât pentru probele cu adaos de pudră cât și pentru proba martor datorită modificărilor de pH, de la mediul acid (digestia gastrică) spre mediul alcalin (digestia intestinală) (Lucas-González et al., 2018). Reacțiile chimice de oxidare și polimerizare cauzează formarea calconiilor și interacțiunea cu alți compuși prezenți în matrița alimentară, așa ca carbohidrații, proteinele, fibrele și mineralele, care afectează descreșterea compușilor biologic activi ca polifenolii, carotenoizii, acidul ascorbic în intestin (Lucas-González et al., 2018).

Acest fapt poate fi explicat prin stabilitatea scăzută a compușilor biologic activi în condițiile mediului alcalin ($\text{pH}=8,2\pm 0,1$) și formarea metaboliților care inhibă activitatea antioxidantă a compușilor biologic activi din produsele cercetate.

Adaosul de pudre de cătină, păducel și măceșe are influență pozitivă asupra indicilor senzoriali, în special a gustului, mirosului și culorii. Pentru bomboane cu adaos de pudre vegetale se recomandă substituirea nucilor cu 5% pudră de cătină, păducel și măceșe.

4.3. Tehnologia de fabricare a gogoșilor cu pudră din fructe de pădure

În prezent oamenii preferă alimente de tip fast-food și acele produse care necesită un timp scurt de preparare, utilizarea produselor cu valoare nutritivă ridicată devine tot mai importantă (Saraf et al., 2019). Astfel s-a propus de a înlocui făina de grâu cu pudră vegetală de cătină, păducel și măceșe în raport de 5 și 10%. Rețeta de fabricare a gogoșilor cu adaos de pudră vegetală de cătină, păducel și măceșe este prezentată în Tabelul 4.8.

Tabelul 4.8 Rețeta de fabricare a gogoșilor cu pudră de fructe

Materia primă	Cantitate de materie primă		
	PM	GPC5/GPP5/GPM5	GPC10/GPP10/GPM10
Lapte, L	20,24	20,24	20,24
Zahăr, kg	8,26	8,26	8,26
Drojdie uscată, kg	0,86	0,86	0,86
Ouă, kg	8,26	8,26	8,26
Unt, kg	2,36	2,36	2,36
Sare, kg	0,01	0,01	0,01
Făină de grâu, kg	60,00	51,77	43,33
Pudră vegetală, kg	-	8,33	16,67
Total:	100,00	100,00	100,00

Nota: PM – proba martor; GPC – gogoșe cu pudră de cătină; GPP – gogoșe cu pudră de păducel; GPM – gogoșe cu extract de măceșe.

Ingredientele recepționate se depozitează și se dozează conform rețetei. În laptele încălzit se dizolvă zahărul și drojdia, se lasă pentru a se umfla câteva minute. Făina, sarea, zahărul vanilat se cerne. Se toarnă amestecul de lapte și drojdie peste făină. Ouăle se dezinfecțiază și se spală, se sparg și se adaugă împreună cu untul topit peste compoziția de bază. Aluatul se frământă cca 15 minute. Se va obține un aluat moale, omogen și nelipicios. Se lasă la fermentat timp de 2 ore. După ce s-a dublat în volum, aluatul se porționează și se întinde cu grosimea de cca 1 cm. Se formează gogoșile și se lasă la dospit pentru 1 oră. Gogoșile se prăjesc în ulei preîncălzit la 180 °C, timp de 3 min (fig.A1.3).

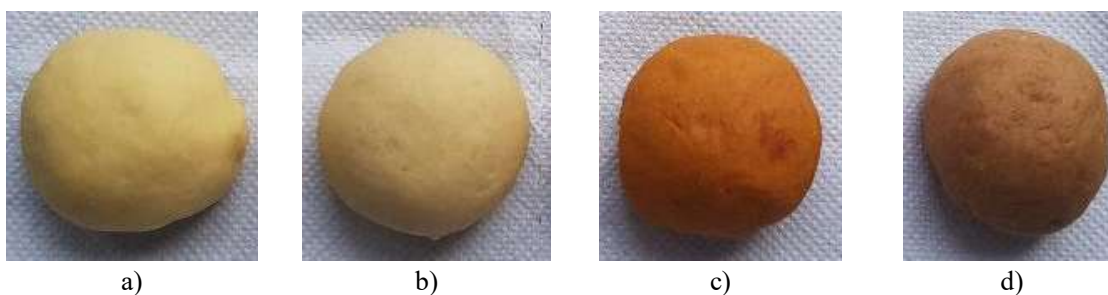


Fig. 4.2. Probele de aluat: a) proba martor, b) proba cu adaos de pudră de cătină, c) proba cu adaos de pudră de măceș, d) proba cu adaos de pudră de păducel

Gogoșile se lasă să se răcească până la $t = 22-25^{\circ}\text{C}$ și se depozitează la temperatura camerei în condiții ferite de lumină. Fiecare probă se caracterizează prin culoare caracteristică adaosului de pudră vegetală utilizat în rețetă.

4.3.1. Analiza senzorială a gogoșilor cu pudră din fructe de pădure

Proprietățile organoleptice ale produselor alimentare se caracterizează prin aspectul exterior, consistența, culoarea, mirosul și gustul lor. La crearea produselor complexe este

important de ținut seama de aceste caracteristici. Preodusele noi trebuie să aibă un aspect plăcut, fără mirosuri străine și gustul delicios.

La efectuarea analizei senzoriale au participat un grup format din 6 persoane, fiecare probă a fost analizată conform (HG nr. 1456, 2016) datele au fost înregistrate în fișa de degustare. Indicii senzoriali au fost apreciați conform unei scări de punctaj de la 1 până la 5 puncte. Rezultatele analizei senzoriale a probelor de gogoși cu adaos de pudră de fructe de măceșe, păducel și cătină sunt prezentate mai jos.

Rezultatele analizei senzoriale sunt prezentate în Tabelul 4.9, conform acestor grafice se observă că adăugarea de 5% pudră de măceșe și cătină a influențat favorabil indicii organoleptici ale probelor obținute. Acest eșantion a avut o crustă netedă, aurie, miez elastic, porozitate bine dezvoltată, gust și aromă plăcută. Pe de altă parte, eșantioanele cu 5% de pudră de păducel și 10% pulbere de măceșe și păducel aveau crustă și miezul închis la culoare, aromă și miros specific de fructe de măceșe și păducel iar gustul era puțin amar.

Tabelul 4.9 Profilele senzoriale a gogoșilor cu adaos de pudră de fructe

Parametrii analizați	PM	GPM5%	GPM10%	GPP5%	GPP10%	GPC5%	GPC10%
Aspect exterior	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00
Culoarea	5,00±0,00	5,00±0,00	4,50±0,04	4,66±0,04	4,50±0,05	5,00±0,00	5,00±0,00
Suprafața	5,00±0,00	5,00±0,00	4,83±0,05	5,00±0,00	4,83±0,06	5,00±0,00	4,66±0,04
Consistența	4,83±0,04	5,00±0,00	4,00±0,03	5,00±0,00	4,50±0,04	5,00±0,00	4,00±0,04
Aromă	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00	5,00±0,00
Gust	5,00±0,00	5,00±0,00	3,33±0,06	4,66±0,06	3,66±0,05	5,00±0,00	4,66±0,04
Total	29,83±0,10	30,0±0,00	26,66±0,11	29,32±0,12	27,49±0,12	30,0±0,00	28,32±0,10

Nota: PM – proba martor; GPC – gogoși cu pudră de cătină; GPP – gogoși cu pudră de păducel; GPM – gogoși cu pudră de măceșe.

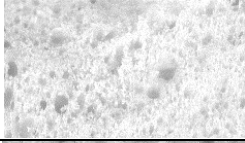
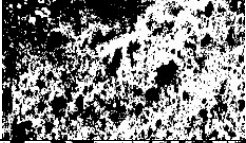
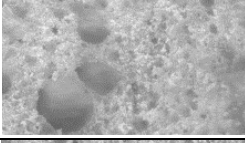
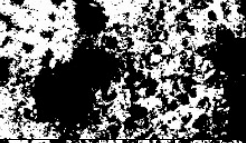
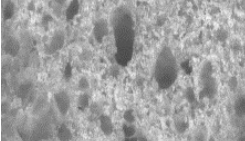

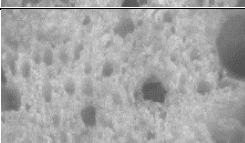
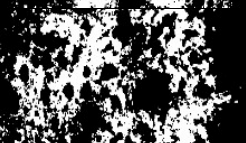
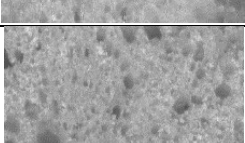
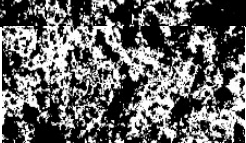
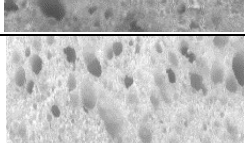
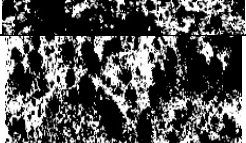
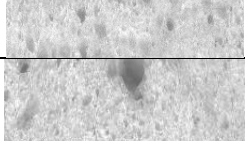
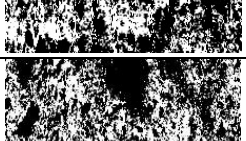
Cu toate acestea, scorurile totale ale analizei organoleptice a eșantioanelor de 5% și 10% de pudră de măceșe, păducel și cătină sunt în intervalul de 26,00 - 30,00, ceea ce implică faptul că produsele sunt de bună calitate și pot fi propuse pentru consum potențialilor consumatori. Pentru gogoși cu adaos de pudre vegetale se recomandă substituirea făinii de grâu cu 5% pudră de cătină, păducel și măceșe.

4.3.2. Cercetarea indicatorilor de calitate a gogoșilor îmbogățite cu pudră din fructe de pădure

Pentru a analiza în ansamblu calitatea gogoșilor cu pudră vegetală au fost analizați principalii parametri de calitate a acestora, printre care se numără: porozitatea, biodisponibilitatea, creșterea în volum și masă etc.

Porozitatea produselor complexe este determinată cu ajutorul unui soft electronic ImageJ, care măsoară mărimea porilor, numărul acestora, iar rezultatul este prezentat în procente. În cazul gogoșelor porozitatea reprezintă o caracteristică semnificativă, de aceea este importat ca adaosul de pudră de fructe să nu influențeze negativ acest factor.

Tabelul 4.10. Analiza porozității gogoșilor cu ajutorul softului ImageJ

Nr.	Denumirea probei	Imagine RGB	Imagine binară	Porozitatea, %
1	PM			52,90±1,6
2	GPP5%			57,70±1,9
3	GPP10%			58,61±2,1
4	GPM5%			67,87±2,0
5	GPM10%			61,16±1,5
6	GPC5%			61,32±1,4
7	GPC10%			61,69±1,5

Nota: PM – proba martor; GPC – gogoși cu pudră de cătină; GPP – gogoși cu pudră de păducel; GPM – gogoși cu extract de măceșe.

În urma determinării porozității produselor complexe toate probele au o porozitate bună, putem observa că probele cu adaos de pudră de fructe au o porozitate mai mare decât proba martor, acesta este un beneficiu, cea mai mare porozitate este la proba cu adaos de pudră de măceșe (5%), aceasta constituie 67,87%. Vitaminele și carbohidrații simpli din pudra de fructe stimulează activitatea fermentativă a drojdiei de panificație, influențând pozitiv porozitatea gogoșelor. Acesta este un factor

important deoarece porozitatea contribuie la digestibilitatea produselor de panificație. Cu cât este mai mare porozitatea, cu atât este mai ușor de digerat de către organismul uman.

În procesul de prăjire au loc numeroase procese fizice și chimice. Printre cele mai importante procese care pot avea loc se numără formarea gazelor, denaturarea și coagularea proteinelor, gelatinizarea amidonului, formarea crustei și reacțiile de brunificare (Melito et al., 2013). Așadar au fost cercetate proprietățile fizice a gogoșilor cu adaos de 10% pudră din fructe până și după procesul de prăjire cu scopul de a studia modificările care au loc în timpul procesului de prăjire. Rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 4.3; 4.4.

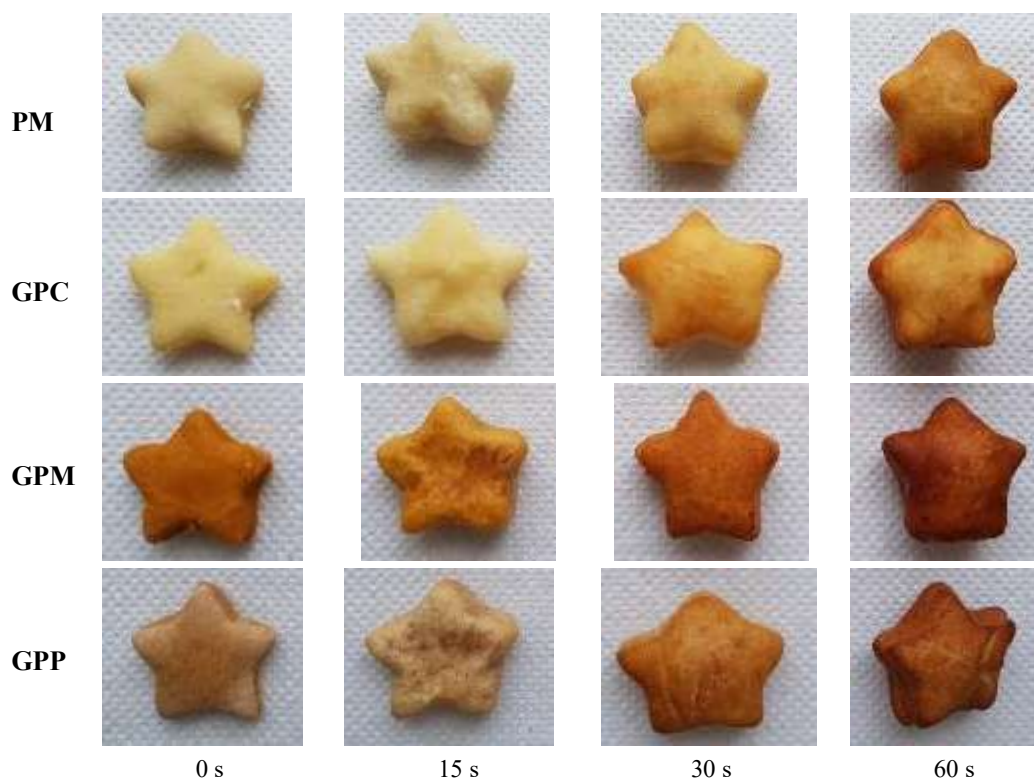


Fig. 4.3. Probele de aluat: PM - proba martor, GPC – gogoși cu adaos de pudră de cătină, GPM – gogoși cu adaos de pudră de măceș, GPP – gogoși cu adaos de pudră de păducel

În conformitate cu cercetările efectuate de către (Ragae et al., 2011) substituirea parțială a făinii de grâu cu unele cereale poate cauza reducerea în volum a produselor de panificație. Micșorarea volumului în probele de gogoși îmbogățite cu pudre vegetale poate fi explicată prin reducerea conținutului de gluten, ceea ce poate afecta procesul de formare a carcasi glutenului în procesul de amestecare, fermentare și coacere a produselor studiate (Ragae et al., 2011; WahiduZzaman et al., 2013). Produsele de panificație îmbogățite cu pudre vegetale se caracterizează printr-un conținut redus de gluten datorită înlocuirii făinii de grâu cu pudră vegetală

din fructe de pădure. Astfel matrița de gluten este redusă, și prin urmare, în procesul de coacere se bazează pe alte proteine, amidon și hidrocoloizi pentru a forma o rețea structurală.

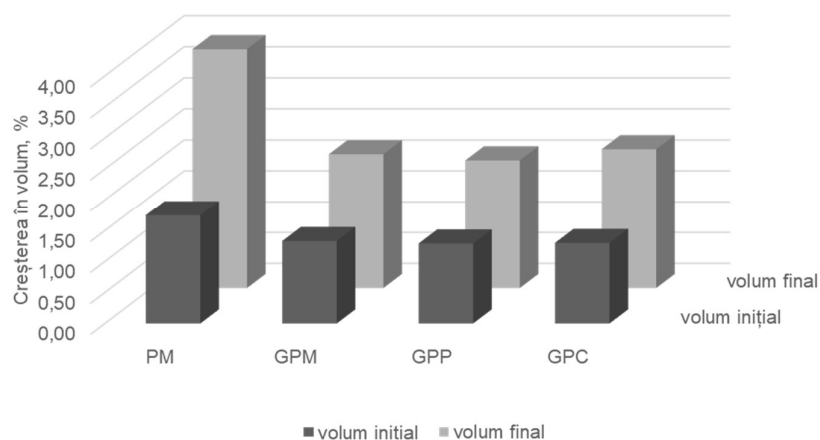


Fig. 4.4 Creșterea în volum a gogoșilor în timpul prăjirii, %. PM – Proba martor; GPM – gogoși cu pudră de măceșe, GPP – gogoși cu pudră de păducel; GPC – gogoși cu pudră de cătină

Așadar valoarea variației volumului pentru PM variază de la 1,75 până la 3,86%; pentru GPC – de la 1,30 la 2,25%; pentru GPM -de la 1,33 – 2,17% și respectiv GPP – 1,29 – 2,07%. În timpul prăjirii, volumul aluatului a crescut din cauza incorporării aerului la frământare, producerea de CO₂ la fermentare și evaporarea apei. Produsele ce conțin amidon ce caracterizează prin profile cinetice tipice: creșterea în volum până la 2/4 din timpul de prăjire și apoi scade (Mior Zakuan Azmi et al., 2019).

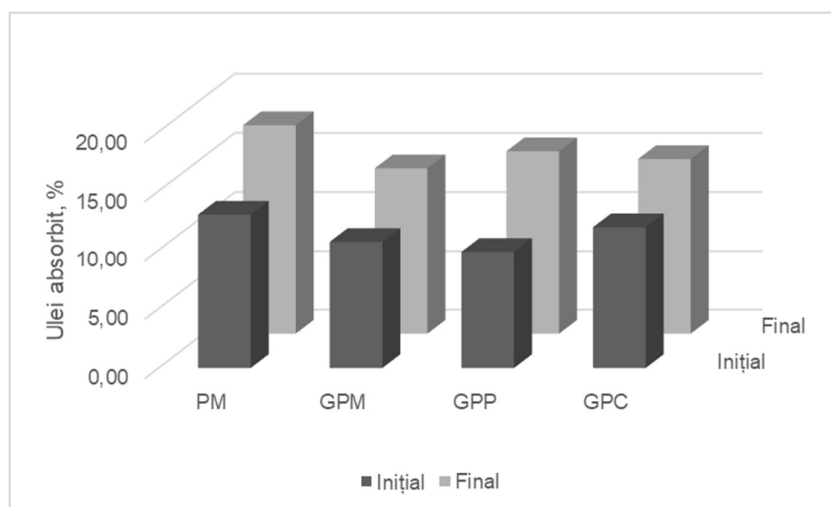


Fig. 4.5 Diminuarea conținutului de ulei absorbit la prăjire, %. PM – Proba martor; GPM – gogoși cu pudră de măceșe, GPP – gogoși cu pudră de păducel; GPC – gogoși cu pudră de cătină, p<0,05

Produsele alimentare prăjite sunt pe larg răspândite la nivel mondial și cuprind un sortiment foarte bogat. Cu toate acestea conținutul de grăsimi absorbite la prăjire poate atinge valori totale de până la 50% din masa totală a produsului (Sarraf et al., 2017; Emadzadeh et al., 2015). Consumul ridicat de grăsimi și uleiuri poate conduce la probleme ce țin de dieta alimentară așa ca bolile cardiovasculare și obezitate (Choe et al., 2007).

În acest context, au fost obținute probe de gogoși prăjite în ulei vegetal la $t=180^{\circ}\text{C}$ prin metoda deep-fry. Rezultatele obținute în urma extracției grăsimilor prin metoda Soxhlet sunt prezentate în Fig. 4.. Mai mulți cercetători din domeniu au demonstrat necesitatea de a îmbunătăți procesul de prăjire prin controlul și minimalizarea cantității de ulei absorbit în timpul procesului de prăjire (Ziaiiifar et al., 2008; Zolfaghari et al., 2013).

Rezultatele obținute ne arată că probele cu adaos de pudre vegetale atestă un conținut redus de ulei absorbit la prăjire în comparație cu PM, a cărei valori constituie $-17,67\pm 0,40\%$. Probele cu adaos de pudre vegetale sunt caracterizate prin următoarele valori: GPP $-15,47\pm 0,20\%$; GPC $-14,82\pm 0,10\%$ și respectiv GPM $-14,03\pm 0,40\%$. Diminuarea conținutului de ulei absorbit la prăjire se datorează diversificării rețetei de obținere a gogoșilor prin adaos-ul de pudre vegetale.









Majoritatea cercetărilor privind reducerea consumului de ulei în timpul prăjirii s-a bazat pe ingrediente și tehnologia de preparare a produselor alimentare (Tan et al., 2006). Adăugarea de hidrocoloizi alimentari ca ingrediente uscate este o modalitate practică de reducere a consumului de ulei în procesul de prăjire a alimentelor, deoarece adăugarea nu modifică procedurile convenționale de producție (Tan et al., 2006; Ziaiiifar et al., 2008).

4.3.3. Evaluarea indicilor de culoare a gogoșilor cu pudră de fructe de pădure

Culoarea alimentelor este considerată cel mai important factor pentru percepția aromei; aceasta stabilește așteptările consumatorilor despre ce gust vor avea acele produse alimentare, de aceea este important ca culoarea produselor să fie naturală, plăcută și să nu provoace dezgust. Culoarea alimentelor poate fi determinată vizual dar și instrumental. Cel mai des la analiza instrumentală se utilizează sistemul CIELab (Pourfarzad et al., 2014). Analiza spațiului de culoare CIELab pentru gogoșe cu adaos de pudră de fructe s-a efectuat cu ajutorul aplicației Photoshop CC. În Tabelul 4.11 sunt prezentate rezultatele evaluării indicilor de culoare a gogoșelor.

Culoarea gogoșilor reprezintă un parametru de calitate important, asociat cu aroma, textura și caracteristicile senzoriale. Culoarea reprezintă o caracteristică esențială care contribuie la formarea preferinței consumătorilor. Brunificarea crustei, spre exemplu este un rezultat al reacției de brunificare non-enzimatică (Maillard) dintre aminoacizi și zaharurile reducătoare (Pourfarzad et al., 2014).

Tabelul 4.11. Determinarea parametrilor cromatici ai gogoșilor cu adaos de pudră de fructe

Proba		Indicator			
		L*	a*	b*	ΔE
PM		96,00±0,56	2,00±0,05	24,00±0,51	-
GPC5%		87,00±0,45	10,00±0,15	25,00±0,15	2,00±0,01
GPC10%		83,00±0,98	11,00±0,20	23,00±0,69	2,45±0,02
GPM5%		61,00±0,35	32,00±0,51	35,00±0,45	3,46±0,05
GPM10%		48,00±0,24	32,00±0,26	24,00±0,24	12,88±0,12
GPP5%		68,00±0,24	28,00±0,24	29,00±0,50	4,90±0,17
GPP10%		52,00±0,36	18,00±0,15	15,00±0,15	6,16±0,18

Nota: PM – proba martor; GPC – gogoși cu pudră de cătină; GPP – gogoși cu pudră de păducel; GPM – gogoși cu pudră de măceșe.

Culoarea preparatelor de panificație este influențată de adaosul de pudră de fructe, dacă este adăugată o cantitate mai mare de pudră culoarea gogoșelor este mai intensă față de PM. Probele cu nuanță mai deschisă sunt PM și GPC, a cărei valori pentru parametrul L* este: pentru PM – 96,00±0,56; pentru GPC5% - 87,00±0,45 și respectiv pentru GPC10% - 83,00±0,98. Luminozitatea probelor a scăzut odată cu înlocuirea făinii de grâu cu pudră de măceșe și cu pudră de păducel. Acest fapt poate și explicat prin influența carotenoizilor și pigmentilor naturali de culoare galben-roșietică din compoziția pudrelor vegetale utilizate. Astfel, pentru GPM5% - 61,00±0,35; pentru GPM10% - 48,00±0,24; pentru GPP5% - 68,00±0,24; pentru GPP10% - 52,00±0,36. Nuanțele la probele cu adaos de pudră de 5% sunt plăcute, iar cele cu 10% de pudră de fructe sunt prea intense. Parametrul a* indică intensitatea culorilor de roșu și verde din produsele cercetate. Valorile obținute pentru parametrul a* ne indică că gogoșile îmbogățite cu pudră de măceșe (32,00±0,51) manifestă cea mai intensă culoare de nuanță roșie. Această modificare esențială se datorează pigmentilor caracteristici fructelor de măceșe. PM cât și GPC se caracterizează prin valori considerabil mai reduse a parametrului a* și anume: pentru PM - 2,00±0,05; pentru GPC - 10,00±0,15. Aceste valori ne confirmă că indicii cromatici pentru PM cât și produsele cu adaos de pudră de cătină tind să varieze spre culoarea verde. Parametrul cromatic b* ne caracterizează nuanțele de galben în produsele cercetate unde: pentru PM- 24,00±0,51;

pentru GPM – 24,00 - 35,00±0,45; pentru GPC – 23,00 - 25,00±0,15; pentru GPP – 4,90 - 6.16±0,18. Din rezultatele prezentate putem concluziona că nuanțele de galben sunt caracteristice pentru toate probele de gogoși cercetate.

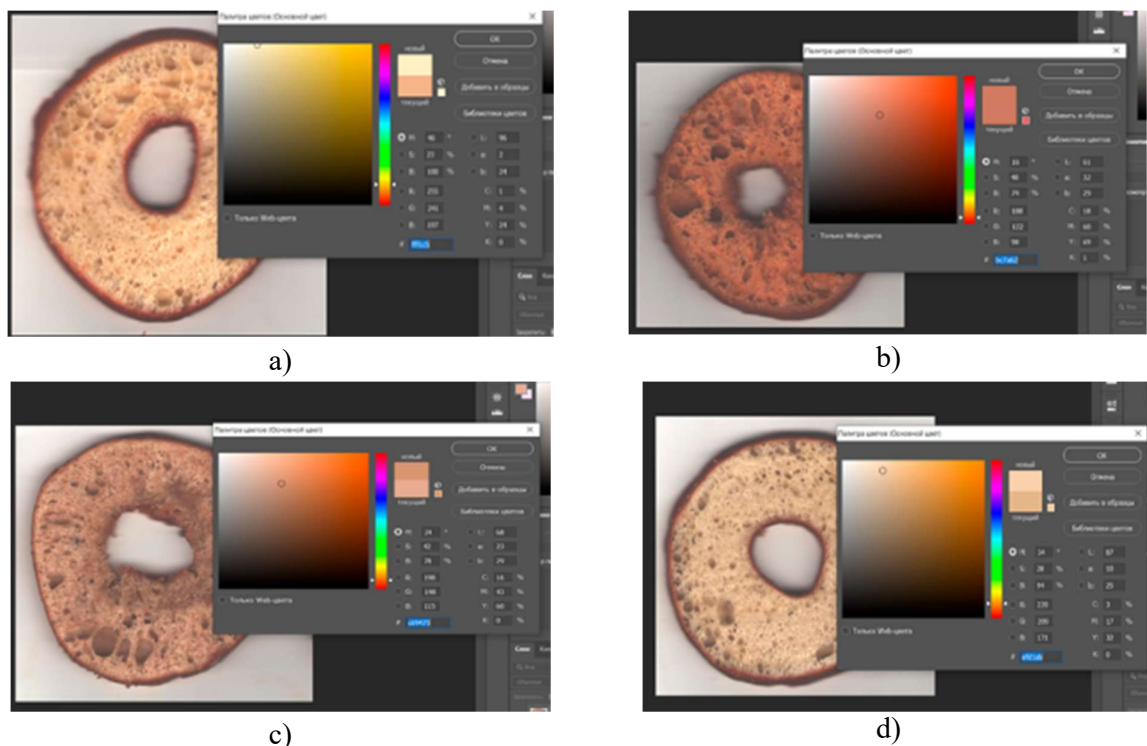


Fig. 4.6. Gogoși cu pudră de fructe: a) PM, b)GPM5%; c)GPP5%; d) GPC5%

Parametrul ΔE pentru probele cercetate se caracterizează prin următoarele valori: pentru GPM - 12.88±0,12; pentru GPC - 2,45±0,02; pentru GPP - 6.16±0,18. Valorile obținute ne indică diferența de culoare a probelor îmbogățite cu pudră vegetală în comparație cu PM. Așadar, s-a stabilit că gogoșile cu pudră vegetală atestă modificări de culoare care pot fi cu ușurință sesizate de ochiul omului așa cum toate valorile depășesc $\Delta E > 3,00$ (Goranova et al., 2019).

4.3.4. Activitatea antioxidantă a gogoșilor în condițiile digestiei gastro-intestinale *in vitro*

Bioaccesibilitatea reprezintă gradul la care un compus chimic este absorbit de organismul uman sau la care acel compus este făcut disponibil la locul activității biologice. Vitaminele și mineralele au rate diferite de absorbție, indiferent de faptul că sunt disponibile ca tabletă, sub formă lichidă, ca pudră sau ca aliment. Este bine de cunoscut care este digestibilitatea alimentelor complexe, și cum influențează pudra de fructe acest proces. La studierea evoluției activității antioxidante a produselor complexe cu adaos de pudră de cătină, păducel și măceșe a fost efectuată

simularea digestiei gastrice cât și a digestiei intestinale *in vitro* pentru gogoșile cu adaos de 5% pudră din fructe. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 4.7.

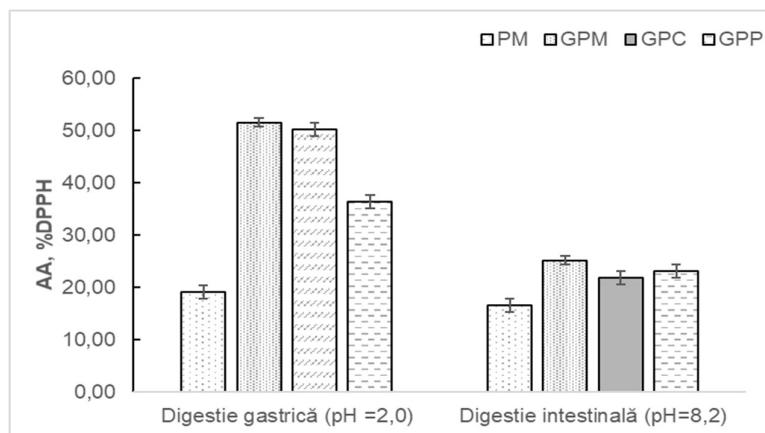


Fig. 4.7. Activitatea antioxidantă a gogoșilor în condițiile digestiei gastrice și intestinale: GPC – gogoși cu pudră de cătină ; GPM – gogoși cu pudră de măceșe ; GPP – gogoși cu pudră de păducel

Evaluarea activității antioxidante în urma digestiei gastrice induse (mediu acid) atestă o creștere esențială pentru probele cu adaos de pudră în comparație cu PM a cărei valori constituie: pentru PM – $19,08 \pm 0,70\%$; pentru GPM – $51,57 \pm 1,30\%$; pentru GPC – $50,26 \pm 1,30\%$; pentru GPP – $36,45 \pm 1,30\%$. Modificările care apar pe parcursul digestiei gastrice și creșterea considerabilă a activității antioxidante pentru probele îmbogățite cu pudră vegetală se datorează compușilor biologic activi (polifenoli, carotenoizi, vitamine) din compoziția matriței alimentului ingerat. Concomitent un rol important îl joacă și hidroliza compușilor fenolici când sunt asociați cu carbohidrații și proteinele din matrița alimentară prin acțiune enzimatică și nivel de pH scăzut în timpul digestiei gastrice (Rodríguez-Roque et al., 2013)

Mediul acid împreună cu enzimele digestive favorizează eliberarea compușilor biologic active respectiv ceea ce influențează și capacitatea antioxidantă în creștere a produselor cu adaos de măceșe studiate (Pavan et al., 2014).

În continuarea procesului de digestie gastrointestinală a fost efectuată simularea fazei de digestie intestinală îndusă prin incubarea probelor în mediu alcalin ($pH=8,2 \pm 0,1$) și determinarea activității antioxidante după o perioadă de 2 ore. Datele obținute ne arată că activitatea antioxidantă a probelor cu adaos de pudră vegetală atestă o scădere esențială pentru probele cu adaos de pudră în comparație cu PM a cărei valori constituie: pentru PM – $16,58 \pm 0,80\%$; pentru GPM – $25,15 \pm 0,80\%$; pentru GPC – $21,84 \pm 0,80\%$; pentru GPP – $23,16 \pm 0,80\%$.

În urma efectuării digestiei intestinale se observă o scădere treptată a activității antioxidante după 2 ore de incubare atât pentru probele cu adaos de pudră cât și pentru proba martor datorită modificărilor de pH, de la mediul acid (digestia gastrică) spre mediul alcalin (digestia intestinală) (Lucas-González et al., 2018). Reacțiile chimice de oxidare și polimerizare cauzează formarea calconiilor și interacțiunea cu alți compuși prezenți în matrița alimentară, așa ca carbohidrații, proteinele, fibrele și mineralele, care afectează descreșterea compușilor biologic activi ca polifenolii, carotenoizii, acidul ascorbic în intestin (Lucas-González et al., 2018).

Acest fapt poate fi explicat prin stabilitatea scăzută a compușilor biologic activi în condițiile mediului alcalin (pH=8,2±0,1) și formarea metaboliților care inhibă activitatea antioxidantă a compușilor biologic activi din produsele cercetate.

4.4. Tehnologia de fabricare a mini-checurilor cu pudră din fructe de pădure

Pentru a putea estima caracteristicile fizico-chimice și senzoriale a produselor complexe cu adaos de pudră vegetală s-a pus drept scop pregătirea mini-checurilor. Checul reprezintă una dintre cele mai populare produse de panificație consumate la nivel mondial pe toate nivelele economice. Acest fapt se datorează că sunt produse de tipul *gata-de-consumat* și au un preț accesibil pentru toate păturile sociale (Mildner-Szkudlarz et al., 2016; Rosales-Soto et al., 2012). Mini-checurile au fost obținute în baza rețetei de fabricare prezentate în Tabelul 4.12.

Tabelul 4.12. Rețeta de fabricare a mini-checurilor cu pudră de fructe

Materia primă	Cantitate de materie primă, kg		
	PM	CPC5/ CPP5/ CPM5	CPC10/ CPP10/ CPM10
Făină de grâu	35,00	30,00	25,00
Zahăr	20,00	20,00	20,00
Unt	18,00	18,00	18,00
Ouă de găină	24,00	24,00	24,00
Bicarbonat de sodiu	2,20	2,20	2,20
Sare	0,30	0,30	0,30
Vanilie	0,50	0,50	0,50
Pudră de cătină/păducel/măceșe	-	5,00	10,00
Total	100,00	100,00	100,00

Nota: PM – proba martor; CPC – mini-chec cu pudră de cătină; CPP – mini-chec cu pudră de păducel; CPM – mini-chec cu pudră de măceșe.

Ouăle se dezinfectează și se spală. Făina, zahărul, bicarbonatul de sodiu, sarea se cerne. Ouăle se sparg și încorporează cu un praf de sare, apoi treptat se încorporează zahărul, esența de vanilie până se obține o compoziție omogenă. Untul topit se încorporează în compoziție, bicarbonatul de sodiu și făina. Compoziția de aluat obținută se omogenizează și se dozează în forme.

Mini-checurile se coc la cuptor preîncălzit la 180°C pentru 20-25 min. Mini-checurile gata coapte se răcesc până la temperatura 22-25°C și se depozitează la un loc ferit de lumină (Fig. A1.4).

În vederea analizei parametrilor senzoriali și fizico-chimici a adaosului de pudră vegetală de cătină, sau păducel, sau măceșe și impactul acestora asupra produselor de patiserie a fost propusă înlocuirea făinii de grâu cu pudră de fructe după următoarele concentrații; 5% și 10% respectiv.

Introducerea pudrei de fructe de cătină, păducel și măceșe permite o păstrare mai îndelungată a brișelor, compoziția pudrei este caracterizată printr-un conținut ridicat de carotenoide și compuși biologic activi.

4.4.1. Analiza organoleptică a mini-checurilor cu pudră din fructe

Parametrii senzoriali reprezintă unii dintre cei mai importanți factori necesari de a fi evaluați în procesul de elaborare a produselor alimentare noi (Vasanth Rupasinghe et al., 2009). Pentru efectuarea analizei organoleptice a mini-checurilor cu adaos de pudră de cătină, păducel, și măceșe a fost apreciat amanunțit cinci parametri de bază și anume: aspect și formă, culoare, miros, gust și porozitate. Evaluarea indicilor a fost apreciată cu scara de punctaj de 5 puncte (tabelul 4.13).

Tabelul 4.13. Analiza parametrilor senzoriali a mini-checurilor cu pudră de fructe

Materia primă	PM	CPM		CPC		CPP	
		5%	10%	5%	10%	5%	10%
Aspect și formă	4,30±0,05	4,40±0,05	4,00±0,05	4,30±0,04	4,00±0,05	4,30±0,05	3,90±0,05
Porozitatea	4,95±0,04	4,70±0,04	3,80±0,05	4,50±0,05	4,00±0,05	4,38±0,05	3,25±0,03
Culoare	4,38±0,04	4,21±0,04	3,25±0,04	4,30±0,05	4,30±0,04	4,40±0,04	4,35±0,04
Gust	4,90±0,04	4,80±0,04	4,00±0,05	4,20±0,05	4,10±0,04	4,50±0,04	3,25±0,05
Miros	4,50±0,04	4,50±0,05	4,00±0,05	4,40±0,04	4,50±0,05	4,38±0,05	4,25±0,05
Total	23,03±0,11	22,61±0,11	19,05±0,11	21,70±0,11	20,80±0,11	21,96±0,11	19,00±0,11

Nota: PM – proba martor; CPC – mini-chec cu pudră de cătină; CPP – mini-chec cu pudră de păducel; CPM – mini-chec cu pudră de măceșe.

Culoarea oricărui produs este primul indice perceput de consumător pentru aprecierea calității și selectarea unui produs alimentar (Antonic et al., 2020; Rosales-Soto et al., 2012). S-a determinat că punctajul maxim a fost acordat după cum urmează: pentru CPP – 4,40; pentru CPC – 4,30 și pentru CPM – 4,21. Culoarea mini-checurilor obținute a variat în dependență de proveniența pudrei vegetale, și a conținutului de pigmenți naturali de cătină, păducel și măceșe.

Aspectul este la fel de important ca și gustul produsului cercetat, așa cum influențează direct preferințele ulterioare ale consumătorului (Antonic et al., 2020). Analizând rezultatele obținute s-a stabilit că scorul total maxim pentru mini-checurile îmbogățite cu pudră vegetală a fost obținut de CPM – 22,61; urmată de CPP -21,96 și CPC – 21,70 respectiv. La aprecierea concentrației recomandate de

pudră substituită, s-a stabilit că 5% de pudră vegetală asigură produsele complexe cu caracteristici senzoriale înalte, care au fost apreciate de paneliști cu punctaj înalt. S-a constatat că adaos-ul de 10% pudră vegetală a obținut aprecieri scăzute pentru parametrii senzoriali. Gustul a fost caracterizat ca astringent, puțin amăru; culoarea a fost intensă și mai puțin apreciată de degustatori.

În urma estimării indicilor organoleptici s-a stabilit că mini-checurile cu adaos de 5% pudră de cătină albă, păducel și măceșe au o culoare și un miros plăcut și pot fi propuse spre consum pentru potențialii consumatori de pe piață.

4.4.2. Cercetarea indicatorilor de calitate și a valorii biologice a mini-checurilor îmbogățite cu pudră din fructe de pădure

S-a constatat că carotenoizii sunt responsabili pentru o serie de beneficii sănătății umane. În special, α -carotenul, β -carotenul și β -criptoxantina sunt importante pentru activitatea lor ca provitamina A. Un aport adecvat de carotenoide pot preveni leziunile degenerative ale ochilor, precum orbirea nocturnă, xeroftalmia, ulceratii și leziuni ale corneei (Faustino et al., 2016). În plus, carotenoizii acționează ca antioxidanți și aportul lor a fost asociat cu un risc redus de apariție a mai multe boli cronice. Xantofile, cum ar fi luteina și zeaxantina, sunt componentele majore ale pigmentilor maculari; reacționează ca antioxidanți împotriva radicalilor liberi și speciile de oxigen reactiv, protejând astfel retina împotriva peroxidării și a fotooxidării și împiedicarea apariției degenerescentei maculare legate de vârstă (Gale et al., 2003), care este principala cauză a orbirii (Bressler, 2004). Licopenul îmbunătățește funcția endotelială și reduce incidența bolilor coronariene (Jacques et al., 2013), în timp ce β -carotenul, licopenul și retinolul s-au dovedit a preveni simptomele bolii Alzheimer (Lerner et al., 2012). De asemenea, a fost raportată o asociere între consumul de alimente bogate în carotenoizi și risc redus de diabet de tip 2, cancer colorectal și obezitate (Jung, S. et al., 2013; Luisa Bonet et al., 2015; Sluijs et al., 2015).

Din păcate, carotenoizii sunt foarte sensibili în ceea ce privește expunerea la căldură, oxigen, lumină, acizi și metale de tranziție, precum și enzime oxidative și există dovezi că stocarea și produselor alimentare pot avea un impact negativ asupra conținutului de carotenoizi; deci, această pierdere ar trebui luată în considerare atunci când se analizează beneficiile potențiale pentru sănătate ale produselor complexe cu adaos de pudre vegetale (Trono, 2019).

În urma cercetării mini-checurilor cu pudră de cătină, sau păducel, sau măceșe am determinat spectrofotometric conținutul de zeaxantină, β -caroten, licopen, clorofila a și clorofila b. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.14.

În urma analizei acestei diagrame putem constata că produsele complexe cu adaos de pudră vegetală analizate au un conținut bogat de carotenoide. Clorofila este pigmentul verde al plantelor

și una din cele mai importante substanțe organice care în mini-checurile cercetate au obținut următoarele valori pentru CPM - clorofila α variază între 2,68 și $4,02 \pm 0,01$ mg/L; clorofila β variază între 4,39 și $5,98 \pm 0,01$ mg/L; zeaxantina variază între 27,02 și $42,18 \pm 0,07$ mg/L; β -caroten variază între 37,18 și $58,34 \pm 0,09$ mg/L și Licopenul variază între 35,13 și $53,59 \pm 0,10$ mg/L. Rezultatele obținute (Tabelul 4.14) confirmă conținutul sporit de carotenoide în mini-checurile îmbogățite cu pudră vegetală măceșe, cătină și păducel, fapt care îi sporește bioactivitatea și astfel îmbunătățirea proprietăților nutraceutice (Olawuyi et al., 2019).

Tabelul 4.14. Conținutul de carotenoide în mini-checuri cu pudră din fructe

Carotenoide	CPM	CPC	CPP
Adaos 5%			
Clorofila α , mg/L	2,68 \pm 0,02	2,15 \pm 0,01	1,32 \pm 0,02
Clorofila β , mg/L	4,39 \pm 0,04	3,88 \pm 0,02	2,75 \pm 0,04
β -caroten, mg/L	37,18 \pm 0,01	34,36 \pm 0,01	30,38 \pm 0,01
Licopen, mg/L	35,13 \pm 0,04	33,29 \pm 0,02	29,25 \pm 0,01
Zeaxantină, mg/L	27,02 \pm 0,02	29,23 \pm 0,01	24,79 \pm 0,04
Adaos 10%			
Clorofila α , mg/L	4,02 \pm 0,01	3,75 \pm 0,03	2,51 \pm 0,04
Clorofila β , mg/L	5,98 \pm 0,01	5,06 \pm 0,04	3,99 \pm 0,01
β -caroten, mg/L	58,34 \pm 0,09	52,48 \pm 0,04	49,68 \pm 0,05
Licopen, mg/L	53,59 \pm 0,10	48,32 \pm 0,05	47,06 \pm 0,04
Zeaxantină, mg/L	42,18 \pm 0,07	44,71 \pm 0,07	40,37 \pm 0,01

Nota: PM – proba martor; CPC – mini-heck cu pudră de cătină; CPP – mini-heck cu pudră de păducel; CPM – mini-heck cu extract de măceșe.

În urma determinării conținutului de carotenoide în produsele complexe s-a constatat că pudra vegetală are un conținut bogat de carotenoide, ceea ce ne demonstrează că pudra de cătină, sau păducel, sau măceșe exercită o serie de acțiuni benefice pentru organism, cum ar fi reducerea bolilor cronice, cardiovasculare și a diabetului.

Tabelul 4.15. Frația masică de umiditate a mini-checurilor cu pudră de fructe

Nr.		Fracția masică de umiditate, %
1	PM	22,30 \pm 0,01
2	CPM5%	20,89 \pm 0,01
3	CPM10 %	19,68 \pm 0,02
4	CPC5%	22,25 \pm 0,02
5	CPC10%	20,80 \pm 0,01
6	CPP5%	21,98 \pm 0,01
7	CPP10%	19,05 \pm 0,03

Nota: PM – proba martor; CPC – mini-heck cu pudră de cătină; CPP – mini-heck cu pudră de păducel; CPM – mini-heck cu pudră de măceșe.

În urma analizei rezultatelor prezentate în t 4.15 de mai sus observăm că odată cu mărirea conținutului de pudră adăugată în produs, fracția masică de umiditate este în scădere, variind de la

22,30±0,01% până la 19,05±0,01%. Acest fapt se explică prin adaosul de pudră de fructe, care are fracția de umiditate mai joasă comparativ cu făină albă de grâu, ceea ce duce la creșterea conținutului total de substanțe uscate în compoziția checurilor.

Conform datelor prezentate în (HG nr. 1456, 2016) cu privire la condițiile generale de calitate a checurilor, putem menționa că rezultatele obținute se încadrează în limitele admisibile de calitate și nu depășesc intervalul de 12,0-24,0% conform actelor normative.

Elasticitatea miezului este proprietatea acestuia de a-și reveni la forma inițială, după încetarea acțiunii forței de presare (Ciumac et al., 2019). În vederea cercetării mini-checurilor cu adaos de pudră de cătină, păducel și măceșe s-a determinat elasticitatea pentru probele obținute. Rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 4.88.

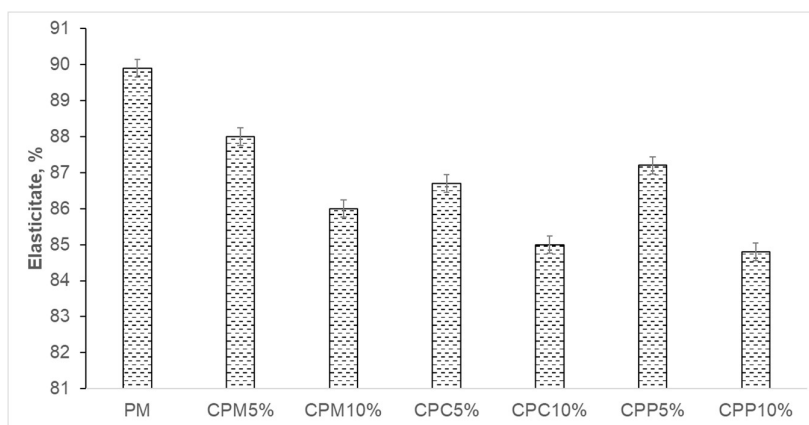


Fig. 4.8. Elasticitatea mini-checurilor cu adaos de pudră de fructe: CPC – mini-kec cu pudră de cătină; CPP – mini-kec cu pudră de păducel; CPM – mini-kec cu extract de măceșe.

Mini-checurile cu adaos de pudre vegetale se caracterizează prin următoarele valori: pentru CPM – 86,00 – 88,00%; pentru CPC – 75,50 – 81,35%; pentru CPP – 73,89 – 80,23%. În baza rezultatelor obținute se atestă o scădere esențială a elasticității mini-checurilor cu adaos de pudră vegetală proporțională cu cantitatea de pudră vegetală substituită. Acest fapt se explică prin scăderea conținutului de gluten din compoziția aluatului ca consecință a substituirii făinii de grâu cu pudră vegetală din cătină, păducel și măceșe.

Porozitatea reprezintă volumul total de goluri din miez care la rândul său este influențat de următorii factori: calitatea și cantitatea glutenului din făină, puterea făinii, capacitatea făinii de a forma și a reține gazele de fermentare, capacitatea de dospire a drojdiei și conducerea operațiilor procesului tehnologic (Gliński et al., 2011). A fost analizată porozitatea mini-checurilor cu adaos de pudră vegetală, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Fig. 4.9.

În urma analizei rezultatelor din diagrama de mai sus s-a stabilit că porozitatea probelor cercetate cuprinde următoarele valori: pentru CPM – 77,35 - 81,15%; pentru CPC – 81,35 - 75,50%; pentru CPP – 73,89 - 80,23%.

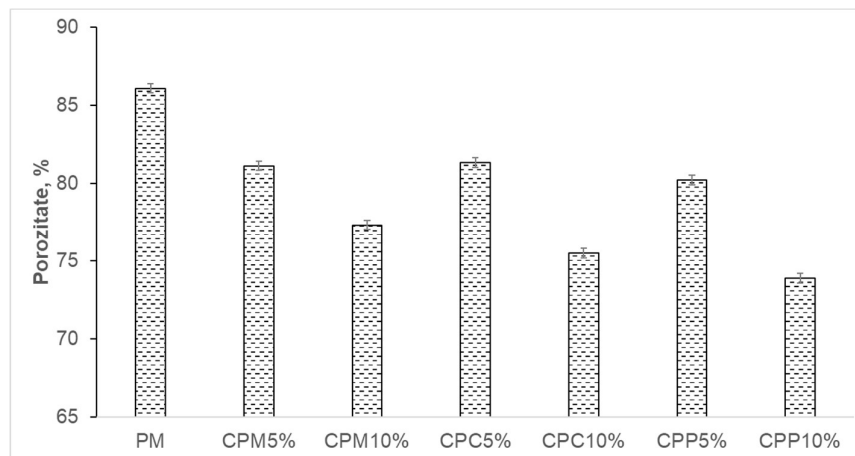


Fig. 4.9. Porozitatea mini-checurilor cu adaos de pudră de fructe: CPC – mini-chec cu pudră de cătină; CPP – mini-chec cu pudră de păducel; CPM – mini-chec cu extract de măceșe.

S-a observat că mărirea conținutului de pudră substituită scade porozitatea mini-checurilor cercetate. Acest fapt poate fi explicat prin rețeaua slabă de gluten fromată în timpul formulării aluatului și coacerii acestuia, astfel CO_2 format în timpul fermentării nu va fi reținut și ca consecință se obține un produs cu un volum mai mic și porozitate scăzută (Rathnayake et al., 2018). CO_2 generat în timpul fermentării se poate dizolva parțial în faza lichidă și se difuzează către nucleele generate în timpul etapei de amestecare datorită gradientului de concentrație a gazului care determină modificările structurii aluatului provocând modificări fizico-chimice în rețeaua de gluten și alte proteine care conferă porozitatea caracteristică a texturii poroase a aluatului (Garimella Purna et al., 2011; Shehzad et al., 2010). Expansibilitatea aluatului în timpul fermentației poate fi determinată în principal de viscoelasticitate. Componentele vâscoase din aluat permit, în mod masiv, celulelor gazoase să se extindă pentru a egaliza presiunea, unde componentele elastice ale aluatului oferă puterea relevantă pentru a preveni aluatul de supraexpansiune și prăbușire. Fenomenele de transfer de căldură și masă au loc simultan în timpul coacerii, ceea ce determină transformarea fizică, chimică și structurală (Mondal et al., 2008), inclusiv evaporarea apei, expansiunea volumului, gelatinizarea amidonului și denaturarea proteinelor și inclusiv stabilirea structurii poroase (Bredariol et al., 2021) care duce la stabilirea structurii finale a produselor de panificație (Scanlon et al., 2001).

Pentru checurile cu adaos de pudră de păducel și măceșe se recomandă substituirea făinii de grâu cu 10% pudră, pentru minichecurile cu pudră de cătină se recomandă substituirea făinii de grâu cu 5% pudră vegetală.

4.5. Concluzii la capitolul IV

În urma rezultatelor analizate mai sus au fost formulate următoarele concluzii:

- În baza caracteristicilor funcționale ale extractelor liposolubile de cătină, păducel și măceșe a fost elaborată tehnologia de obținere a produselor alimentare cu conținut lipidic sporit și anume a sosurilor emulsionate. S-au cercetat principalii indici de calitate a produselor complexe: IP, IA, DC și TC, care au confirmat potențialul antioxidant al extractelor liposolubile de fructe de pădure și respectiv capacitatea de inhibarea proceselor oxidative. Încetinirea proceselor oxidative pe parcursul stocării produselor alimentare cu conținut lipidic sporit v-a permite asigurarea consumătorului cu un produs sigur, îmbogățit cu compuși biologic activi de valoare și cu un termen de valabilitate sporit.
- S-a constatat posibilitatea de utilizare a pudrelor vegetale în vederea micșorării cantității de ulei absorbit pe parcursul prăjirii produselor alimentare. Rezultatele obținute ne arată că probele cu adaos de pudre vegetale atestă un conținut redus de ulei absorbit la prăjire în comparație cu PM, a cărei valori constituie $17,67 \pm 0,40\%$. Probele cu adaos de pudre vegetale sunt caracterizate prin următoarele valori: GPP $15,47 \pm 0,20\%$; GPC $14,82 \pm 0,10\%$ și respectiv GPM $14,03 \pm 0,40\%$. Această constatare de valoare va permite de a oferi consumătorului un produs alimentar complex sănătos, care va avea un conținut redus de substanțe nocive, iar în schimb va fi îmbogățit cu compuși biologic activi ce va oferi produsului finit valoare biologică sporită.
- S-a argumentat posibilitatea de a utiliza pudrele vegetale de cătină, sau păducel, sau măceșe la obținerea produselor alimentare complexe cu potențial antioxidant. Evaluarea parametrilor organoleptici au arătat că probele au fost apreciate pozitiv de către degustători, caracterizate prin aromă și gust plăcut, culoare specifică adaosului utilizat. Astfel produsele complexe cu adaos de pudră vegetală pot fi propuse publicului larg de consumatori.
- A fost evaluată stabilitatea oxidativă în timp a produselor alimentare complexe obținute și s-a constatat că pudra vegetală de cătină, sau păducel, sau măceșe asigură potențialul antioxidant necesar pentru a încetini procesele oxidative și de alterare a grăsimilor din componența produselor complexe. Așadar produsele respective pot fi păstrate o perioadă mai îndelungată în comparație cu proba martor.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problemele abordate în teză sunt consacrate stabilizării uleiurilor vegetale cu compuși biologic activi din surse regenerabile, prin elucidarea transformărilor chimice, fizico-chimice, biochimice ce au loc în condiții de extracție, păstrare, încorporarea compușilor biologic activi și formularea pe baza rezultatelor obținute a unor alimente complexe. Principalele rezultate ale cercetărilor realizate au fost formulate prin următoarele concluzii:

1. Producții secundari ai oxidării lipidice au fost analizați prin spectroscopia de masă în tandem (LC-MS/MS), mod de injectare electrospray (ESI) cu polarizare în mod negativ și pozitiv. Evaluarea plasmalogenilor oxPE și oxPC a fost realizată prin ambele moduri de polarizare. Derivatizarea cu CHH a permis identificarea atât a LPP cu masa moleculară mică, cât și a LPP cu masa moleculară mare. Au fost identificați peste 63 produși ai oxidării lipidice, dominanți fiind hexanalul ($m/z=98.2021$), octenalul ($m/z=124.1121$), hidroxinonenalul ($m/z=154,2390$) și hidroxiocadenalul ($m/z=282.2792$). Metoda aplicată a permis determinarea modificărilor chimice care au loc pe parcursul oxidării lipidice și confirmarea mecanismelor de oxidare studiate, subcapitolul 3.3. și 3.4. (Subotin et al., 2021).

2. Indicii fizico-chimici ai uleiurilor vegetale fortificate cu extracte liposolubile de cătină, păducel și măceșe denotă, că procesul de oxidare este încetinit considerabil, luat în raport cu proba martor. Pe parcursul a 3 luni de stocare IP a uleiurile fortificate au prezentat caracteristici stabile, fiind considerabil mai redus: cu $0,5 \text{ mechiv O}_2/\text{kg}$ în cazul extractului de măceșe, cu aproximativ $1,0 \text{ mechiv O}_2/\text{kg}$ pentru extractele de cătină și păducel; valoarea indicelui de *p*-anisidină pentru uleiul cu extracte liposolubile variază între 10,61 – 10,94 uc., iar pentru uleiul nefortificat variază în intervalul 9,65 – 13,97 u.c., subcapitolul 3.1. (Popovici et al., 2018d; 2020).

3. Activitatea antioxidantă (AA) a uleiurilor vegetale fortificate în condițiile digestiei gastrice induse ($\text{pH}=2\pm 0,1$) atestă o creștere esențială pentru probele cu extracte liposolubile în comparație cu proba martor ($17,58 \pm 0,90 \%$), constituind respectiv : pentru cătină – $46,43\pm 0,90\%$; pentru măceșe; $37,08\pm 0,90 \%$, iar pentru păducel - $39,29\pm 0,90 \%$. Mediul acid favorizează eliberarea compușilor biologic activi, ceea ce influențează și capacitatea antioxidantă. În faza de digestie intestinală indusă prin incubarea probelor în mediu alcalin ($\text{pH}=8,2\pm 0,1$) AA a uleiului de floarea-soarelui constituie $4,26\pm 0,3\%$, iar pentru uleiurile fortificate valorile AA variază respectiv de la $8,09\pm 0,3\%$ pentru cătină; $7,06\pm 0,3 \%$ (măceșe) și $4,56\pm 0,3\%$ (păducel). Majoritatea compușilor biologic activi sunt extrem de sensibili la condiții ușor alcaline, fiind susceptibili la interacțiunea cu alte componente alimentare eliberate, precum fibrele dietetice și proteinele, subcapitolul 3.2. (Popovici et al., 2021c; 2021b)

4. Au fost elaborate tehnologii de obținere a unor produse alimentare complexe cu adaos de extracte liposolubile și pudre vegetale din cătină, păducel și măceșe: sosuri funcționale cu adaos de ELC, ELP și ELM; mini-checuri și gogoși cu adaos de pudră de cătină, păducel și măceșe; bomboane funcționale cu pudre vegetale de cătină, păducel și măceșe. Indicii de calitate ai produselor elaborate - IP, IA, DC și TC au confirmat încetinirea proceselor oxidative pe parcursul stocării alimentelor cu conținut lipidic sporit, capitolul 4 (Popovici, 2018; Popovici et al., 2019d).

5. Produsele alimentare complexe cu adaos de extracte liposolubile și pudre vegetale se caracterizează printr-un conținut bogat de carotenoizi și pigmenți vegetali: clorofila α - 0,68- 0,99 mg/L; clorofila β - 1,39 – 2,54 mg/L; β -caroten – 17,18 – 20,16 mg/L; licopen – 16,15 – 22,11 mg/L; zeaxantină – 15,99 – 21,98 mg/L (bomboane). În rezultatul digestiei gastro-intestinale *in vitro* a fost atestată o creștere esențială a activității antioxidante: pentru PM – $30,18 \pm 1,20\%$, iar pentru BPM – $70,07 \pm 0,80\%$; BPC – $64,26 \pm 1,20\%$; BPP – $58,45 \pm 1,20\%$, subcapitolul 4.2.3 (Popovici et al., 2019d; 2019e).

6. Au fost evaluați parametrii tehnologici ai procesului de fabricare a produselor făinoase cu conținut sporit de lipide. Probele cu adaosuri vegetale (gogoși) atestă un conținut redus de ulei absorbit la prăjire (14,03 - 15,47%) în raport cu PM – 17,67%, fapt datorat diversificării rețetei prin adaosul de hidrocoloizi din materia vegetală. Analiza spațiului de culoare CIELab și analiza senzorială au demonstrat că optimă este concentrația de 5% adaosuri vegetale, subcapitolul 4.3.2.

7. S-a argumentat posibilitatea de a utiliza extractele lipidice, uleiurile fortificate cu extracte și pudre de cătină, păducel și măceșe pentru obținerea produselor de cofetărie și patiserie cu conținut lipidic sporit. Analiza stabilității oxidative în timp a produselor complexe obținute a demonstrat, că pudrele vegetale de cătină, păducel și măceșe, caracterizate printr-un conținut sporit de carotenoide și clorofile, asigură un potențial antioxidant suficient pentru a încetini procesele oxidative și de alterare a grăsimilor din matricea alimentului, subcapitolul 4.2.2. (Popovici et al., 2019c; 2019a).

RECOMANDĂRI PRACTICE

În cadrul tezei au fost elaborate o serie de procedee de fabricare a produselor alimentare complexe cu adaos de extracte liposolubile și pudre vegetale din fructe de cătină, păducel și măceșe care sunt recomandate pentru implementarea lor în industria alimentară:

1. **Procedeele de stabilizare a uleiurilor vegetale cu extracte liposolubile din cătină, păducel și măceșe**, conform brevetului de invenție (Popovici, 2019b; Popovici et al., 2020).

2. Tehnologia de fabricare a sosului emulsionat cu adaos de extracte liposolubile din cătină, păducel și măceșe conform brevetului de invenție (Popovici, 2018; Popovici et al., 2021a).

Adaosul de extracte liposolubile de fructe de pădure în sosul emulsionat are influență pozitivă asupra indicilor senzoriali, în special asupra gustului și mirosului. S-a evidențiat sporirea AA a sosului emulsionat, ceea ce a demonstrat influența extractelor liposolubile de cătină, păducel și măceșe asupra indicatorilor de calitate. Concentrația de 18% extract este recomandată pentru fabricarea sosului emulsionat cu adaos de extract liposolubil de cătină, păducel și măceșe.

3. Tehnologia de fabricare a bomboanelor funcționale cu pudră de cătină, păducel și măceșe (Popovici et al., 2019c).

Adaosul de pudre de cătină, păducel și măceșe are influență pozitivă asupra indicilor senzoriali, în special a gustului, mirosului și culorii. S-a demonstrat influența pozitivă a pudrelor vegetale de cătină, păducel și măceșe asupra activității antioxidante *in vitro*, care este considerabil mai crescută în comparație cu proba martor. Pentru bomboane cu adaos de pudre vegetale se recomandă substituirea nucilor cu 5% pudră de cătină, păducel și măceșe.

4. Tehnologia de fabricare a gogoșilor cu pudră de cătină, păducel și măceșe

Adaosul de pudre de cătină, păducel și măceșe are influență pozitivă asupra indicilor senzoriali, în special a gustului și culorii. S-a demonstrat influența pozitivă a pudrelor vegetale de cătină, păducel și măceșe asupra activității antioxidante *in vitro*, care este considerabil mai crescută în comparație cu proba martor atât pentru digestia gastrică cât și digestia intestinală. S-a constatat că conținutul de ulei absorbit la prăjire nu variază esențial pentru GPP și scade cu cca. 15% pentru GPM și GPC. Pentru gogoși cu adaos de pudre vegetale se recomandă substituirea făinii de grâu cu 5% pudră de cătină, păducel și măceșe.

5. Tehnologia de fabricare a mini-checurilor cu pudră de cătină, păducel și măceșe

Adaosul de pudre de cătină, păducel și măceșe are influență pozitivă asupra indicilor senzoriali, în special a gustului, mirosului și culorii. S-a evidențiat sporirea conținutului de compuși biologic activi în mini-checurile cu adaos de pudră de cătină, păducel și măceșe, ceea ce poate asigura un potențial antioxidant sporit. Pentru producerea mini-checurilor cu adaos de pudră de păducel și măceșe se recomandă substituirea făinii de grâu cu 10% pudră, pentru mini-checurile cu pudră de cătină se recomandă substituirea făinii de grâu cu 5% pudră vegetală.

BIBLIOGRAFIE

- AGANOVIC, K., BINDRICH, U., și HEINZ, V. Ultra-High Pressure Homogenisation Process for Production of Reduced Fat Mayonnaise with Similar Rheological Characteristics as Its Full Fat Counterpart. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 45 (februarie), 2018: pp.208–14. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.10.013>.
- AIDOS, I., LOURENCLO, S., PADT, A., et al. Stability of Crude Herring Oil Produced from Fresh Byproducts: Influence of Temperature during Storage. *Journal of Food Science* 67 (9), 2002: pp.3314–20. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09585.x>.
- AKBARZADEH, A., REZAEI-SADABADY, R., DAVARAN, S., et al. Liposome: Classification, Preparation, and Applications. *Nanoscale Research Letters* 8 (1), 2013: pp.102. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-102>.
- AKOH, C.C., și MIN, D.B., ed. *Food lipids: chemistry, nutrition, and biochemistry*. 2nd ed., rev.Expanded. Food science and technology 117. New York: M. Dekker, 2002.
- ALEMÁN, M., BOU, R., GUARDIOLA, F., et al. Antioxidative Effect of Lipophilized Caffeic Acid in Fish Oil Enriched Mayonnaise and Milk. *Food Chemistry* 167 (ianuarie), 2015: pp.236–44. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.083>.
- ALIREZALU, A., AHMADI, N., SALEHI, P., et al. Physicochemical Characterization, Antioxidant Activity, and Phenolic Compounds of Hawthorn (*Crataegus* Spp.) Fruits Species for Potential Use in Food Applications. *Foods* 9 (4), 2020: pp.436. <https://doi.org/10.3390/foods9040436>.
- ALMEIDA, D.T. De, VIANA, T.V., COSTA, M.M., et al. Effects of different storage conditions on the oxidative stability of crude and refined palm oil, olein and stearin (*Elaeis guineensis*). *Food Science and Technology* 39 (suppl 1), 2019: pp.211–17. <https://doi.org/10.1590/fst.43317>.
- AL-SAQER, J.M., SIDHU, J.S., AL-HOOTI, S.N., et al. Developing Functional Foods Using Red Palm Olein. IV. Tocopherols and Tocotrienols. *Food Chemistry* 85 (4), 2004: pp.579–83. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.08.003>.
- ALTEMIMI, A., LAKHSSASSI, N., BAHARLOUEI, A., et al. Phytochemicals: Extraction, Isolation, and Identification of Bioactive Compounds from Plant Extracts. *Plants* 6 (4), 2017: pp.42. <https://doi.org/10.3390/plants6040042>.
- ANDINA, L., RIYANTO, R., și ROHMAN, A. Determination of anisidine value of red fruit oil under elevated temperature using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *international food research journal* 21, 2014: pp.2325–30.
- ANGUELOVA, T., și WARTHESEN, J. Degradation of lycopene, β -carotene, and α -carotene during lipid peroxidation. *J Food Sci* 65:71–5, 2000.
- ANTONIC, B., JANKIKOVA, S., DORDEVIC, D., et al. Apple Pomace as Food Fortification Ingredient: A Systematic Review and Meta-analysis. *Journal of Food Science* 85 (10), 2020: pp.2977–85. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15449>.
- AYALA, A., MUÑOZ, M.F., și ARGÜELLES, S. Lipid Peroxidation: Production, Metabolism, and Signaling Mechanisms of Malondialdehyde and 4-Hydroxy-2-Nonenal. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2014, 2014: pp.1–31. <https://doi.org/10.1155/2014/360438>.
- AZEREDO, H.M.C., FARIA, J. de A.F., și SILVA, M.A.A.P. DA. Minimization of Peroxide Formation Rate in Soybean Oil by Antioxidant Combinations. *Food Research International* 37 (7), 2004: pp.689–94. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.03.002>.
- BAERLE, A., și MACARI, A. *Modelarea matematică a experimentului: Suport teoretic de curs*. Univ. Tehn. A Moldovei, Fac. Tehnologie și Management în Industria Alimentară, Catedra TPA: Tehnica-UTM, 2014.

- BAJAJ, S., UROOJ, A., și PRABHASANKAR, P. Effect of Incorporation of Mint on Texture, Colour and Sensory Parameters of Biscuits. *International Journal of Food Properties* 9 (4), 2006: pp.691–700. <https://doi.org/10.1080/10942910600547632>.
- BAKER, I., CHOCHAN, M., și OPARA, E.I. Impact of Cooking and Digestion, In Vitro, on the Antioxidant Capacity and Anti-Inflammatory Activity of Cinnamon, Clove and Nutmeg. *Plant Foods for Human Nutrition* 68 (4), 2013: pp.364–69. <https://doi.org/10.1007/s11130-013-0379-4>.
- BAKIR, T., YILDOĞAN BEKER, B., SÖNMEZOĞLU, İ., et al. Antioxidant and Prooxidant Effects of α -Tocopherol in a Linoleic Acid-Copper(II)-Ascorbate System. *European Journal of Lipid Science and Technology* 115 (3), 2013: pp.372–76. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200124>.
- BARDEN, L., și DECKER, E.A. Lipid Oxidation in Low-Moisture Food: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 56 (15), 2016: pp.2467–82. <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.848833>.
- BARDEN, L., VOLLMER, D., JOHNSON, D., et al. Impact of Iron, Chelators, and Free Fatty Acids on Lipid Oxidation in Low-Moisture Crackers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63 (6), 2015: pp.1812–18. <https://doi.org/10.1021/jf5048018>.
- BASTOS, L.C.S., și PEREIRA, P.A. de P. Influence of Heating Time and Metal Ions on the Amount of Free Fatty Acids and Formation Rates of Selected Carbonyl Compounds during the Thermal Oxidation of Canola Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (24), 2010: pp.12777–83. <https://doi.org/10.1021/jf1028575>.
- BEKTAŞOĞLU, B., ESİN ÇELİK, S., ÖZYÜREK, M., et al. Novel Hydroxyl Radical Scavenging Antioxidant Activity Assay for Water-Soluble Antioxidants Using a Modified CUPRAC Method. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 345 (3), 2006: pp.1194–1200. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2006.05.038>.
- BENDINI, A., CERRETANI, L., CARRASCO-PANCORBO, A., et al. Phenolic Molecules in Virgin Olive Oils: A Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods. An Overview of the Last Decade Alessandra. *Molecules* 12 (8), 2007: pp.1679–1719. <https://doi.org/10.3390/12081679>.
- BERMUDEZSOTO, M., TOMASBARBERAN, F., și GARCIACONESA, M. Stability of Polyphenols in Chokeberry (*Aronia Melanocarpa*) Subjected to in Vitro Gastric and Pancreatic Digestion. *Food Chemistry* 102 (3), 2007: pp.865–74. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.025>.
- BERTON-CARABIN, C.C., ROPERS, M.-H., și GENOT, C. Lipid Oxidation in Oil-in-Water Emulsions: Involvement of the Interfacial Layer: Lipid Oxidation: An Interface Outlook... *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 13 (5), 2014: pp.945–77. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12097>.
- BEUTNER, S., BLOEDORN, B., FRIXEL, S., et al. Quantitative Assessment of Antioxidant Properties of Natural Colorants and Phytochemicals: Carotenoids, Flavonoids, Phenols and Indigoids. The Role of β -Carotene in Antioxidant Functions: Antioxidant Properties of Natural Colorants and Phytochemicals. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81 (6), 2001: pp.559–68. <https://doi.org/10.1002/jsfa.849>.
- BHAT, K.V., KUMARI, R., PATHAK, N., et al. Value Addition in Sesame: A Perspective on Bioactive Components for Enhancing Utility and Profitability. *Pharmacognosy Reviews* 8 (16), 2014: pp.147. <https://doi.org/10.4103/0973-7847.134249>.
- BIEHLER, E., MAYER, F., HOFFMANN, L., et al. Comparison of 3 Spectrophotometric Methods for Carotenoid Determination in Frequently Consumed Fruits and Vegetables. *Journal of Food Science* 75 (1), 2010: pp.C55–61. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01417.x>.

- BIGLAR, M., KHANAVI, M., HAJIMAHMOODI, M., et al. Tocopherol Content and Fatty Acid Profile of Different Iranian Date Seed Oils. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research: IJPR* 11 (3), 2012: pp.873–78.
- BONNIE, T., și CHOO, Y. Valuable minor constituents of commercial red palm olein: carotenoids, vitamin E, ubiquinone and sterols. *J Oil Palm Res* 12:14–24, 2000.
- BOUAYED, J., DEUSSER, H., HOFFMANN, L., et al. Bioaccessible and Dialysable Polyphenols in Selected Apple Varieties Following in Vitro Digestion vs. Their Native Patterns. *Food Chemistry* 131 (4), 2012: pp.1466–72. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.030>.
- BREDARIOL, P., și VANIN, F.M. Bread Baking Review: Insight into Technological Aspects in Order to Preserve Nutrition. *Food Reviews International*, februarie, 2021, 1–18. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1878211>.
- BRESSLER, N.M. Age-Related Macular Degeneration Is the Leading Cause of Blindness . . . *JAMA* 291 (15), 2004: pp.1900. <https://doi.org/10.1001/jama.291.15.1900>.
- BRIMBERG, U.I., și KAMAL-ELDIN, A. On the Kinetics of the Autoxidation of Fats: Influence of pro-Oxidants, Antioxidants and Synergists. *European Journal of Lipid Science and Technology* 105 (2), 2003: pp.83–91. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200390021>.
- BUETTNER, G. The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, α -tocopherol and ascorbate. *Arch Biochem Biophys*, nr. 300:535–43, 1993.
- BURRI, L., HOEM, N., BANNI, S., et al. Marine Omega-3 Phospholipids: Metabolism and Biological Activities. *International Journal of Molecular Sciences* 13 (12), 2012: pp.15401–19. <https://doi.org/10.3390/ijms131115401>.
- CALEJA, C., BARROS, L., ANTONIO, A.L., et al. Development of a Functional Dairy Food: Exploring Bioactive and Preservation Effects of Chamomile (*Matricaria Recutita* L.). *Journal of Functional Foods* 16 (iunie), 2015a: pp.114–24. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.04.033>.
- CALEJA, C., BARROS, L., ANTONIO, A.L., et al. A Comparative Study between Natural and Synthetic Antioxidants: Evaluation of Their Performance after Incorporation into Biscuits. *Food Chemistry* 216 (februarie), 2017: pp.342–46. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.075>.
- CARVAJAL, A.K., RUSTAD, T., MOZURAITYTE, R., et al. Kinetic Studies of Lipid Oxidation Induced by Hemoglobin Measured by Consumption of Dissolved Oxygen in a Liposome Model System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (17), 2009: pp.7826–33. <https://doi.org/10.1021/jf9013394>.
- CENGIZ, A., KAHYAOGU, T., SCHRÖEN, K., et al. Oxidative Stability of Emulsions Fortified with Iron: The Role of Liposomal Phospholipids. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 99 (6), 2019: pp.2957–65. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9509>.
- CHANDRAN, J., NAYANA, N., ROSHINI, N., et al. Oxidative Stability, Thermal Stability and Acceptability of Coconut Oil Flavored with Essential Oils from Black Pepper and Ginger. *Journal of Food Science and Technology* 54 (1), 2017: pp.144–52. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2446-y>.
- CHANG, C., LI, J., LI, X., et al. Effect of Protein Microparticle and Pectin on Properties of Light Mayonnaise. *LWT - Food Science and Technology* 82 (septembrie), 2017: pp.8–14. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.013>.
- CHE, P., ZHAO, Z.-Y., GLASSMAN, K., et al. Elevated Vitamin E Content Improves All- *Trans* β -Carotene Accumulation and Stability in Biofortified Sorghum. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113 (39), 2016: pp.11040–45. <https://doi.org/10.1073/pnas.1605689113>.
- CHEN, B., MCCLEMENTS, D.J., și DECKER, E.A. Minor Components in Food Oils: A Critical Review of Their Roles on Lipid Oxidation Chemistry in Bulk Oils and Emulsions. *Critical*

- Reviews in Food Science and Nutrition* 51 (10), 2011: pp.901–16. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.606379>.
- CHEN, B., PANYA, A., MCCLEMENTS, D.J., et al. New Insights into the Role of Iron in the Promotion of Lipid Oxidation in Bulk Oils Containing Reverse Micelles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (13), 2012: pp.3524–32. <https://doi.org/10.1021/jf300138h>.
- CHEN, X., ZHANG, Y., ZU, Y., et al. Antioxidant Effects of Rosemary Extracts on Sunflower Oil Compared with Synthetic Antioxidants. *International Journal of Food Science & Technology* 49 (2), 2014: pp.385–91. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12311>.
- CHOE, E., și MIN, D.B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science* 72 (5), 2007: pp.R77–86. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x>.
- CHOE, Eunok, și MIN, D.B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 5 (4), 2006: pp.169–86. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>.
- CIUMAC, J., REȘITCA, V., CHIRSANOVA, A., et al. *Tehnologia generală a produselor alimentare: Indicații metodice privind efectuarea lucrărilor de laborator*. Chișinău: Tehnica-UTM, 2019.
- COLIVA, G., LANGE, M., COLOMBO, S., et al. Sphingomyelins Prevent Propagation of Lipid Peroxidation—LC-MS/MS Evaluation of Inhibition Mechanisms. *Molecules* 25 (8), 2020: pp.1925. <https://doi.org/10.3390/molecules25081925>.
- COLLIN, F. Chemical Basis of Reactive Oxygen Species Reactivity and Involvement in Neurodegenerative Diseases. *International Journal of Molecular Sciences* 20 (10), 2019: pp.2407. <https://doi.org/10.3390/ijms20102407>.
- CREȚU, L., și DOMAȘENCO, L. *Plantele alimentare care ne apără sănătatea*. Arc, 2005.
- CROWE, T.D., și WHITE, P.J. Oxidative Stability of Walnut Oils Extracted with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80 (6), 2003: pp.575–78. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0740-y>.
- CZERNY, M., CHRISTLBAUER, M., CHRISTLBAUER, M., et al. Re-Investigation on Odour Thresholds of Key Food Aroma Compounds and Development of an Aroma Language Based on Odour Qualities of Defined Aqueous Odorant Solutions. *European Food Research and Technology* 228 (2), 2008: pp.265–73. <https://doi.org/10.1007/s00217-008-0931-x>.
- DACHTLER, M., PUT, F.H.M. VAN DE, STIJN, F. V., et al. On-Line LC-NMR-MS Characterization of Sesame Oil Extracts and Assessment of Their Antioxidant Activity. *European Journal of Lipid Science and Technology* 105 (9), 2003: pp.488–96. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300835>.
- DE LEONARDIS, A., MACCIOLA, V., și DI ROCCO, A. Oxidative Stabilization of Cold-Pressed Sunflower Oil Using Phenolic Compounds of the Same Seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83 (6), 2003: pp.523–28. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1376>.
- DECKER, E. Antioxidant mechanisms Food lipids. New York: Marcel Dekker (Akoh CC, Min DB, editors), 2002: pp.p 517-42.
- DECKER, E.A., MCCLEMENTS, D.J., BOURLIEU-LACANAL, C., et al. Hurdles in Predicting Antioxidant Efficacy in Oil-in-Water Emulsions. *Trends in Food Science & Technology* 67 (septembrie), 2017: pp.183–94. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.07.001>.
- DEIANA, M., ROSA, A., CAO, C.F., et al. Novel Approach to Study Oxidative Stability of Extra Virgin Olive Oils: Importance of α -Tocopherol Concentration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (15), 2002: pp.4342–46. <https://doi.org/10.1021/jf020033t>.

- DEPREE, J.A., și SAVAGE, G.P. Physical and Flavour Stability of Mayonnaise. *Trends in Food Science & Technology* 12 (5–6), 2001: pp.157–63. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00079-6).
- DOMÍNGUEZ, R., PATEIRO, M., GAGAOUA, M., et al. A Comprehensive Review on Lipid Oxidation in Meat and Meat Products. *Antioxidants* 8 (10), 2019: pp.429. <https://doi.org/10.3390/antiox8100429>.
- DUPOUY, E., și COȘCIUG, L. *Bazele nutriției în cifre și calcule*. Universitatea Tehnică a Moldovei, Fac. Tehnologie și Management în Industria Alimentară; Cat. TOAP, Chișinău, 2011.
- EDGE, R., LAND, E., MCGARVEY, D., et al. The reduction potential of the β -carotene \cdot + / β -carotene couple in an aqueous micro-heterogeneous environment. *FEBS Letters* 471:125–7, 2000.
- EIDHIN, D.N., BURKE, J., și O'BEIRNE, D. Oxidative Stability of Ω 3-Rich Camelina Oil and Camelina Oil-Based Spread Compared with Plant and Fish Oils and Sunflower Spread. *Journal of Food Science* 68 (1), 2003: pp.345–53. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb14163.x>.
- ELLEUCH, M., BESBES, S., ROISEUX, O., et al. Quality Characteristics of Sesame Seeds and By-Products. *Food Chemistry* 103 (2), 2007: pp.641–50. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.008>.
- EMADZADEH, B., și GHORANI, B. Oils and Fats in Texture Modification. În *Modifying Food Texture*, pp.99–112. Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-333-1.00005-X>.
- ENCINA, C., VERGARA, C., GIMÉNEZ, B., et al. Conventional Spray-Drying and Future Trends for the Microencapsulation of Fish Oil. *Trends in Food Science & Technology* 56 (octombrie), 2016: pp.46–60. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.07.014>.
- ENGİN, A.B., BUKAN, N., KURUKAHVECIOĞLU, O., et al. Effect of Butylated Hydroxytoluene (E321) Pretreatment versus l-Arginine on Liver Injury after Sub-Lethal Dose of Endotoxin Administration. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 32 (3), 2011: pp.457–64. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2011.08.014>.
- ERGÖNÜL, P.G., și KÖSEOĞLU, O. Changes in α -, β -, γ - and δ -Tocopherol Contents of Mostly Consumed Vegetable Oils during Refining Process. *CyTA - Journal of Food* 12 (2), 2014: pp.199–202. <https://doi.org/10.1080/19476337.2013.821672>.
- EVANS, C.D., LIST, G.R., MOSER, H.A., et al. Long Term Storage of Soybean and Cottonseed Salad Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 50 (6), 1973: pp.218–22. <https://doi.org/10.1007/BF02640494>.
- FAKOURELIS, N., LEE, E., și MIN, D.B. Effects of chlorophyll and β -carotene on the oxidation stability of olive oil. *J Food Sci* 52:234–6, 1987.
- FAUSTINO, J.F., RIBEIRO-SILVA, A., DALTO, R.F., et al. Vitamin A and the Eye: An Old Tale for Modern Times. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia* 79 (1), 2016. <https://doi.org/10.5935/0004-2749.20160018>.
- FKI, I., ALLOUCHE, N., și SAYADI, S. The Use of Polyphenolic Extract, Purified Hydroxytyrosol and 3,4-Dihydroxyphenyl Acetic Acid from Olive Mill Wastewater for the Stabilization of Refined Oils: A Potential Alternative to Synthetic Antioxidants. *Food Chemistry* 93 (2), 2005: pp.197–204. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.014>.
- FLAMMINI, F., DI MATTIA, C.D., SACCHETTI, G., et al. Physical and Sensory Properties of Mayonnaise Enriched with Encapsulated Olive Leaf Phenolic Extracts. *Foods* 9 (8), 2020: pp.997. <https://doi.org/10.3390/foods9080997>.
- FOSS, B.J., SLIWKA, H.-R., PARTALI, V., et al. Direct Superoxide Anion Scavenging by a Highly Water-Dispersible Carotenoid Phospholipid Evaluated by Electron Paramagnetic

- Resonance (EPR) Spectroscopy. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 14 (11), 2004: pp.2807–12. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.03.061>.
- FRANKEL, E. *Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance*. American Oil Chemists' Society. Vol. Flavor chemistry of fats and oils. Min DB, Smouse TH, editors, 1985.
- FRANKEL, E. N., SELKE, E., NEFF, W.E., et al. Autoxidation of Polyunsaturated Triacylglycerols. IV. Volatile Decomposition Products from Triacylglycerols Containing Linoleate and Linolenate. *Lipids* 27 (6), 1992: pp.442–46. <https://doi.org/10.1007/BF02536386>.
- FRANKEL, Edwin N. Hydroperoxide Decomposition. In *Lipid Oxidation*, pp.67–98. Elsevier, 2012. <https://doi.org/10.1533/9780857097927.67>.
- FRENETTE, M., și SCAIANO, J.C. Evidence for Hydroxyl Radical Generation During Lipid (Linoleate) Peroxidation. *Journal of the American Chemical Society* 130 (30), 2008: pp.9634–35. <https://doi.org/10.1021/ja801858e>.
- GALE, C.R., HALL, N.F., PHILLIPS, D.I.W., et al. Lutein and Zeaxanthin Status and Risk of Age-Related Macular Degeneration. *Investigative Ophthalmology & Visual Science* 44 (6), 2003: pp.2461. <https://doi.org/10.1167/iovs.02-0929>.
- GARDNER, H.W. Oxygen Radical Chemistry of Polyunsaturated Fatty Acids. *Free Radical Biology & Medicine* 7 (1), 1989: pp.65–86. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(89\)90102-0](https://doi.org/10.1016/0891-5849(89)90102-0).
- GARIMELLA PURNA, S.K., MILLER, R.A., SEIB, P.A., et al. Volume, Texture, and Molecular Mechanism behind the Collapse of Bread Made with Different Levels of Hard Waxy Wheat Flours. *Journal of Cereal Science* 54 (1), 2011: pp.37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.02.008>.
- GAWRYSIAK-WITULSKA, M., RUDZIŃSKA, M., WAWRZYŃIAK, J., et al. The Effect of Temperature and Moisture Content of Stored Rapeseed on the Phytosterol Degradation Rate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 89 (9), 2012: pp.1673–79. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2064-4>.
- GHARBY, S., HARHAR, H., MATTHÄUS, B., et al. The Chemical Parameters and Oxidative Resistance to Heat Treatment of Refined and Extra Virgin Moroccan Picholine Olive Oil. *Journal of Taibah University for Science* 10 (1), 2016: pp.100–106. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.05.004>.
- GHENDOV-MOSANU, A., CRISTEA, E., PATRAS, A., et al. Rose Hips, a Valuable Source of Antioxidants to Improve Gingerbread Characteristics. *Molecules* 25 (23), 2020a: pp.5659. <https://doi.org/10.3390/molecules25235659>.
- GHENDOV-MOSANU, A., CRISTEA, E., PATRAS, A., et al. Potential Application of Hippophae Rhamnoides in Wheat Bread Production. *Molecules* 25 (6), 2020b: pp.1272. <https://doi.org/10.3390/molecules25061272>.
- GHENDOV-MOȘANU, A. *Compuși biologic activi de origine horticolă pentru alimente funcționale*. Universitatea Tehnică a Moldovei: Tehnica UTM, 2018.
- GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., OPRİȘ, O., LUNG, I., POPESCU, L., **POPOVICI, V.**, et al. Effect of Lipophilic Sea Buckthorn Extract on Cream Cheese Properties. *Journal of Food Science and Technology* 57 (2), 2020: pp.628–37. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04094-w>.
- GHORBANI GORJI, S., SMYTH, H.E., SHARMA, M., et al. Lipid Oxidation in Mayonnaise and the Role of Natural Antioxidants: A Review. *Trends in Food Science & Technology* 56 (octombrie), 2016: pp.88–102. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.08.002>.
- GHOSH, M., UPADHYAY, R., MAHATO, D.K., et al. Kinetics of Lipid Oxidation in Omega Fatty Acids Rich Blends of Sunflower and Sesame Oils Using Rancimat. *Food Chemistry* 272 (ianuarie), 2019: pp.471–77. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.072>.

- GLIŃSKI, J., HORABIK, J., și LIPIEC, J., ed. *Encyclopedia of agrophysics*. Encyclopedia of earth sciences series. Dordrecht: Springer, 2011.
- GÓMEZ-ALONSO, S., MANCEBO-CAMPOS, V., DESAMPARADOS SALVADOR, M., et al. Oxidation Kinetics in Olive Oil Triacylglycerols under Accelerated Shelf-Life Testing (25–75 °C). *European Journal of Lipid Science and Technology* 106 (6), 2004: pp.369–75. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300921>.
- GORANOVA, Z., BAEVA, M., VRANCHEVA, R., et al. Antioxidant properties and color characteristics of sponge cakes containing functional components. *Ukrainian Food Journal* 8 (2), 2019: pp.260–70. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2019-8-2-6>.
- GRÎZLOVA, E. Tehnologhia proizvodstva salatnih sousov i dressingov, cursovaia rabota, Cafedra tehnologii i oborudovania proizvodstva jirov i afirnih masel. Simferopoli, 2009. <https://docplayer.ru/30051168-Kursovaya-rabota-na-temu-tehnologiya-proizvodstva-salatnyh-sousov-i-dressingov.html>.
- GUILLÉN, M.D., și CABO, N. Fourier Transform Infrared Spectra Data versus Peroxide and Anisidine Values to Determine Oxidative Stability of Edible Oils. *Food Chemistry* 77 (4), 2002: pp.503–10. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00371-5).
- GULLON, B., PINTADO, M.E., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J., et al. In Vitro Gastrointestinal Digestion of Pomegranate Peel (*Punica Granatum*) Flour Obtained from Co-Products: Changes in the Antioxidant Potential and Bioactive Compounds Stability. *Journal of Functional Foods* 19 (decembrie), 2015: pp.617–28. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.09.056>.
- HA, J., SEO, D.-W., CHEN, X., et al. Determination of Hexanal as an Oxidative Marker in Vegetable Oils Using an Automated Dynamic Headspace Sampler Coupled to a Gas Chromatograph/Mass Spectrometer. *Analytical Sciences* 27 (9), 2011: pp.873. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.873>.
- HALLIWELL, B. Antioxidants and Human Disease: A General Introduction. *Nutrition Reviews* 55 (1), 2009: pp.S44–49. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1997.tb06100.x>.
- HALLIWELL, B., și GUTTERIDGE, J.M.C. *Free Radicals in Biology and Medicine*. Oxford University Press, 2015. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001>.
- HARITONOV, S., și STURZA, R. IN VITRO BIOAVAILABILITY OF SUNFLOWER OIL FORTIFIED WITH IODINE, decembrie, 2018. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.2576750>.
- HERNÁNDEZ, Y., LOBO, M.G., și GONZÁLEZ, M. Determination of Vitamin C in Tropical Fruits: A Comparative Evaluation of Methods. *Food Chemistry* 96 (4), 2006: pp.654–64. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.04.012>.
- HEYMANN, T., HEINZ, P., și GLOMB, M.A. Lycopene Inhibits the Isomerization of β -Carotene during Quenching of Singlet Oxygen and Free Radicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63 (12), 2015: pp.3279–87. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00377>.
- HIRA, S., SALEEM, U., ANWAR, F., et al. β -Carotene: A Natural Compound Improves Cognitive Impairment and Oxidative Stress in a Mouse Model of Streptozotocin-Induced Alzheimer's Disease. *Biomolecules* 9 (9), 2019: pp.441. <https://doi.org/10.3390/biom9090441>.
- HOMMA, R., SUZUKI, K., CUI, L., et al. Impact of Association Colloids on Lipid Oxidation in Triacylglycerols and Fatty Acid Ethyl Esters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63 (46), 2015: pp.10161–69. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03807>.
- HSU, D.-Z., CHIEN, S.-P., CHEN, K.-T., et al. THE EFFECT OF SESAMOL ON SYSTEMIC OXIDATIVE STRESS AND HEPATIC DYSFUNCTION IN ACUTELY IRON-INTOXICATED MICE. *Shock* 28 (5), 2007: pp.596–601. <https://doi.org/10.1097/shk.0b013e31804d4474>.

- HSU, E., și PARTHASARATHY, S. Anti-Inflammatory and Antioxidant Effects of Sesame Oil on Atherosclerosis: A Descriptive Literature Review. *Cureus*, iulie, 2017. <https://doi.org/10.7759/cureus.1438>.
- OKONKWO, S., I. și OKAFOR, E., C. Determination of the Proximate Composition, Physicochemical Analysis and Characterization of Fatty Acid on the Seed and Oil of *Gossypium Hirsutum*. *International Journal of Chemistry* 8 (3), 2016: pp.57. <https://doi.org/10.5539/ijc.v8n3p57>.
- ILYASOĞLU, H. Characterization of Rosehip (*Rosa Canina* L .) Seed and Seed Oil. *International Journal of Food Properties* 17 (7), 2014: pp.1591–98. <https://doi.org/10.1080/10942912.2013.777075>.
- IRWIN, J.W., și HEDGES, N. Measuring Lipid Oxidation. În *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*, pp.289–316. Elsevier, 2004. <https://doi.org/10.1533/9781855739024.2.289>.
- JAARIN, K., și KAMISAH, Y. Repeatedly Heated Vegetable Oils and Lipid Peroxidation. În *Lipid Peroxidation*, ed. Catala. InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/46076>.
- JACQUES, P.F., LYASS, A., MASSARO, J.M., et al. Relationship of Lycopene Intake and Consumption of Tomato Products to Incident CVD. *British Journal of Nutrition* 110 (3), 2013: pp.545–51. <https://doi.org/10.1017/S0007114512005417>.
- JAVIDIPOUR, I., ERINÇ, H., BAŞTÜRK, A., et al. Oxidative Changes in Hazelnut, Olive, Soybean, and Sunflower Oils during Microwave Heating. *International Journal of Food Properties* 20 (7), 2017: pp.1582–92. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1214963>.
- JEONG, S.-H., KIM, B.-Y., KANG, H.-G., et al. Effects of Butylated Hydroxyanisole on the Development and Functions of Reproductive System in Rats. *Toxicology* 208 (1), 2005: pp.49–62. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2004.11.014>.
- JERZYKIEWICZ, M., ĆWIELAĞ-PIASECKA, I., și JEZERSKI, A. Pro- and Antioxidative Effect of α -Tocopherol on Edible Oils, Triglycerides and Fatty Acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 90 (6), 2013: pp.803–11. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2227-y>.
- JOHNSON, D. UNDERSTANDING THE IMPACT OF OXYGEN CONCENTRATION AND ACTIVE PACKAGING ON CONTROLLING LIPID OXIDATION IN OIL-IN-WATER EMULSIONS. University of Massachusetts Amherst, 2017. <https://doi.org/10.7275/9969797.0>.
- JUNG, H., LEE, Y., și YOON, W. Effect of Moisture Content on the Grinding Process and Powder Properties in Food: A Review. *Processes* 6 (6), 2018: pp.69. <https://doi.org/10.3390/pr6060069>.
- JUNG, M.Y., YOON, S.H., și MIN, D.B. Effects of Processing Steps on the Contents of Minor Compounds and Oxidation of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 66 (1), 1989: pp.118–20. <https://doi.org/10.1007/BF02661798>.
- JUNG, S., WU, K., GIOVANNUCCI, E., et al. Carotenoid Intake and Risk of Colorectal Adenomas in a Cohort of Male Health Professionals. *Cancer Causes & Control* 24 (4), 2013: pp.705–17. <https://doi.org/10.1007/s10552-013-0151-y>.
- KANAVOURAS, A., CERT, A., și HERNANDEZ, R.J. Oxidation of Olive Oil under Still Air. *Food Science and Technology International* 11 (3), 2005: pp.183–89. <https://doi.org/10.1177/1082013205055001>.
- KASHYAP, A., RAMASAMY, E., RAMALINGAM, V., et al. Supramolecular Control of Singlet Oxygen Generation. *Molecules* 26 (9), 2021: pp.2673. <https://doi.org/10.3390/molecules26092673>.
- KAUR, D., WANI, A.A., SINGH, D.P., et al. Shelf Life Enhancement of Butter, Ice-Cream, and Mayonnaise by Addition of Lycopene. *International Journal of Food Properties* 14 (6), 2011: pp.1217–31. <https://doi.org/10.1080/10942911003637335>.

- KECELI, T., și GORDON, M.H. Ferric Ions Reduce the Antioxidant Activity of the Phenolic Fraction of Virgin Olive Oil. *Journal of Food Science* 67 (3), 2002: pp.943–47. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09432.x>.
- KIM, H.J., LEE, H.O., și MIN, D.B. Effects and Prooxidant Mechanisms of Oxidized α -Tocopherol on the Oxidative Stability of Soybean Oil. *Journal of Food Science* 72 (4), 2007: pp.C223–30. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00339.x>.
- KIM, I., și CHOE, E. Effects of Bleaching on the Properties of Roasted Sesame Oil. *Journal of Food Science* 70 (1), 2005: pp.C48–52. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09019.x>.
- KIM, J.Y., CHOI, D.S., și JUNG, M.Y. Antiphoto-Oxidative Activity of Sesamol in Methylene Blue- and Chlorophyll-Sensitized Photo-Oxidation of Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (11), 2003: pp.3460–65. <https://doi.org/10.1021/jf026056p>.
- KIM, N., și CHOE, E. Effects of Monoacylglycerols on the Oil Oxidation of Acidic Water/Perilla Oil Emulsion under Light in the Presence of Chlorophyll. *Food Science and Biotechnology* 21 (1), 2012: pp.183–89. <https://doi.org/10.1007/s10068-012-0023-3>.
- KITA, A., NOWAK, J., și MICHALSKA-CIECHANOWSKA, A. The Effect of the Addition of Fruit Powders on the Quality of Snacks with Jerusalem Artichoke during Storage. *Applied Sciences* 10 (16), 2020: pp.5603. <https://doi.org/10.3390/app10165603>.
- KRIS-ETHERTON, P.M., HECKER, K.D., BONANOME, A., et al. Bioactive Compounds in Foods: Their Role in the Prevention of Cardiovascular Disease and Cancer. *The American Journal of Medicine* 113 (9), 2002: pp.71–88. [https://doi.org/10.1016/S0002-9343\(01\)00995-0](https://doi.org/10.1016/S0002-9343(01)00995-0).
- KRUMOVA, K., și COSA, G. Chapter 1. Overview of Reactive Oxygen Species. În *Comprehensive Series in Photochemical & Photobiological Sciences*, ed. Nonell și Flors, 1:pp.1–21. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016. <https://doi.org/10.1039/9781782622208-00001>.
- KUCHARSKI, H., și ZAJAC, J., ed. *Handbook of vitamin C research: daily requirements, dietary sources and adverse effects*. Nutrition and diet research progress series. New York: Nova Biomedical Books, 2009.
- KUMAR, C.M., APPU RAO, A.G., și SINGH, S.A. Effect of Infrared Heating on the Formation of Sesamol and Quality of Defatted Flours from *Sesamum Indicum* L. *Journal of Food Science* 74 (4), 2009: pp.H105–11. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01132.x>.
- KWEON, M., SLADE, L., și LEVINE, H. Development of a Benchtop Baking Method for Chemically Leavened Crackers. I. Identification of a Diagnostic Formula and Procedure. *Cereal Chemistry Journal* 88 (1), 2011: pp.19–24. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-08-10-0110>.
- LAGUERRE, M., BILY, A., ROLLER, M., et al. Mass Transport Phenomena in Lipid Oxidation and Antioxidation. *Annual Review of Food Science and Technology* 8 (1), 2017: pp.391–411. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030216-025812>.
- LANGE, M., NI, Z., CRISCUOLO, A., et al. Liquid Chromatography Techniques in Lipidomics Research. *Chromatographia* 82 (1), 2019: pp.77–100. <https://doi.org/10.1007/s10337-018-3656-4>.
- LANZA, B., și NINFALI, P. Antioxidants in Extra Virgin Olive Oil and Table Olives: Connections between Agriculture and Processing for Health Choices. *Antioxidants* 9 (1), 2020: pp.41. <https://doi.org/10.3390/antiox9010041>.
- LAWLESS, H.T., și HEYMANN, H. *Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices*. Food Science Text Series. New York, NY: Springer New York, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6488-5>.

- LEE, Y. Chemical Composition and Oxidative Stability of Safflower Oil Prepared from Safflower Seed Roasted with Different Temperatures. *Food Chemistry* 84 (1), 2004: pp.1–6. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00158-4).
- LERNER, A.J., GUSTAW-ROTHENBERG, K., SMYTH, S., et al. Retinoids for Treatment of Alzheimer's Disease. *BioFactors* 38 (2), 2012: pp.84–89. <https://doi.org/10.1002/biof.196>.
- LI, C.-Y., KIM, H.-W., LI, H., et al. Antioxidative Effect of Purple Corn Extracts during Storage of Mayonnaise. *Food Chemistry* 152 (iunie), 2014: pp.592–96. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.152>.
- LI, L., HAN, J., WANG, Z., et al. Mass Spectrometry Methodology in Lipid Analysis. *International Journal of Molecular Sciences* 15 (6), 2014: pp.10492–507. <https://doi.org/10.3390/ijms150610492>.
- LISE HALVORSEN, B., și BLOMHOFF, R. Determination of Lipid Oxidation Products in Vegetable Oils and Marine Omega-3 Supplements. *Food & Nutrition Research* 55 (1), 2011: pp.5792. <https://doi.org/10.3402/fnr.v55i0.5792>.
- LIU, Q., SINGH, S., și GREEN, A. High-Oleic and High-Stearic Cottonseed Oils: Nutritionally Improved Cooking Oils Developed Using Gene Silencing. *Journal of the American College of Nutrition* 21 (sup3), 2002: pp.205S-211S. <https://doi.org/10.1080/07315724.2002.10719267>.
- LIU, X. Progress in the Mechanism and Kinetics of Fenton Reaction. *MOJ Ecology & Environmental Sciences* 3 (1), 2018. <https://doi.org/10.15406/mojes.2018.03.00060>.
- LÕUGAS, T. *Study on Physico-Chemical Properties and Some Bioactive Compounds of Sea Buckthorn (Hippophae Rhamnoides L.)*. Thesis on Natural and Exact Sciences 53. Tallinn: TUT Press, 2006.
- LUCAS-GONZÁLEZ, R., VIUDA-MARTOS, M., PÉREZ ÁLVAREZ, J.A., et al. Changes in Bioaccessibility, Polyphenol Profile and Antioxidant Potential of Flours Obtained from Persimmon Fruit (Diospyros Kaki) Co-Products during in Vitro Gastrointestinal Digestion. *Food Chemistry* 256 (august), 2018: pp.252–58. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.128>.
- LUISA BONET, M., CANAS, J.A., RIBOT, J., et al. Carotenoids and Their Conversion Products in the Control of Adipocyte Function, Adiposity and Obesity. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 572 (aprilie), 2015: pp.112–25. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2015.02.022>.
- LYBERG, A.-M., FASOLI, E., și ADLERCREUTZ, P. Monitoring the Oxidation of Docosahexaenoic Acid in Lipids. *Lipids* 40 (9), 2005: pp.969–79. <https://doi.org/10.1007/s11745-005-1458-1>.
- MA, Z., și BOYE, J.I. Advances in the Design and Production of Reduced-Fat and Reduced-Cholesterol Salad Dressing and Mayonnaise: A Review. *Food and Bioprocess Technology* 6 (3), 2013: pp.648–70. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-1000-9>.
- MAHMOUD, M.A.A., TYBUSSEK, T., LOOS, H.M., et al. Odorants in Fish Feeds: A Potential Source of Malodors in Aquaculture. *Frontiers in Chemistry* 6 (iunie), 2018: pp.241. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00241>.
- MARTÍN-POLVILLO, M., MÁRQUEZ-RUIZ, G., și DOBARGANES, M.C. Oxidative Stability of Sunflower Oils Differing in Unsaturation Degree during Long-Term Storage at Room Temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81 (6), 2004: pp.577–83. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-0944-1>.
- MĂRIEȘ, F.M. *Cercetări privind modificările organoleptice și fizico-chimice în timpul depozitării grăsimilor de origine animală, rezumat al tezei de doctor*. Cluj-Napoca, 2010.
- MCCLEMENTS, D.J. *Food emulsions: principles, practices, and techniques*. Third edition. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.
- MCCLEMENTS, D.J., și DECKER, E.A. Lipid Oxidation in Oil-in-Water Emulsions: Impact of Molecular Environment on Chemical Reactions in Heterogeneous Food Systems. *Journal*

- of *Food Science* 65 (8), 2000: pp.1270–82. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb10596.x>.
- MELITO, H., și FARKAS, B.E. Physical Properties of Gluten-Free Donuts: Physical Properties of Gluten-Free Donuts. *Journal of Food Quality* 36 (1), 2013: pp.32–40. <https://doi.org/10.1111/jfq.12008>.
- MIELE, N.A., DI MONACO, R., CAVELLA, S., et al. Effect of Meal Accompaniments on the Acceptability of a Walnut Oil-Enriched Mayonnaise with and without a Health Claim. *Food Quality and Preference* 21 (5), 2010: pp.470–77. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2010.01.001>.
- MIHAYLOVA, D., DESSEVA, I., STOYANOVA, M., et al. Impact of In Vitro Gastrointestinal Digestion on the Bioaccessibility of Phytochemical Compounds from Eight Fruit Juices. *Molecules* 26 (4), 2021: pp.1187. <https://doi.org/10.3390/molecules26041187>.
- MILDNER-SZKUDLARZ, S., BAJERSKA, J., GÓRNAŚ, P., et al. Physical and Bioactive Properties of Muffins Enriched with Raspberry and Cranberry Pomace Powder: A Promising Application of Fruit By-Products Rich in Biocompounds. *Plant Foods for Human Nutrition* 71 (2), 2016: pp.165–73. <https://doi.org/10.1007/s11130-016-0539-4>.
- MILIC, I., HOFFMANN, R., și FEDOROVA, M. Simultaneous Detection of Low and High Molecular Weight Carbonylated Compounds Derived from Lipid Peroxidation by Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 85 (1), 2013: pp.156–62. <https://doi.org/10.1021/ac302356z>.
- MIN, B., NAM, K.C., CORDRAY, J., et al. Endogenous Factors Affecting Oxidative Stability of Beef Loin, Pork Loin, and Chicken Breast and Thigh Meats. *Journal of Food Science* 73 (6), 2008: pp.C439–46. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00805.x>.
- MIN, D. B., CALLISON, A.L., și LEE, H.O. Singlet Oxygen Oxidation for 2-Pentylfuran and 2-Pentenylfuran Formation in Soybean Oil. *Journal of Food Science* 68 (4), 2003: pp.1175–78. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb09620.x>.
- MIN, David B., și WEN, J. Effects of Citric Acid and Iron Levels on the Flavor Quality of Oil. *Journal of Food Science* 48 (3), 1983a: pp.791–93. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1983.tb14900.x>.
- MIN, David B., și WEN, J. Effects of Dissolved Free Oxygen on the Volatile Compounds of Oil. *Journal of Food Science* 48 (5), 1983b: pp.1429–30. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1983.tb03508.x>.
- MIOR ZAKUAN AZMI, M., TAIP, F.S., MUSTAPA KAMAL, S.M., et al. Effects of Temperature and Time on the Physical Characteristics of Moist Cakes Baked in Air Fryer. *Journal of Food Science and Technology* 56 (10), 2019: pp.4616–24. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03926-z>.
- MIYASHITA, K., UEMURA, M., și HOSOKAWA, M. Effective Prevention of Oxidative Deterioration of Fish Oil: Focus on Flavor Deterioration. *Annual Review of Food Science and Technology* 9 (1), 2018: pp.209–26. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030117-012320>.
- MOLLICA, F., LUCARINI, M., PASSERINI, C., et al. Effect of Antioxidants on High-Temperature Stability of Renewable Bio-Oils Revealed by an Innovative Method for the Determination of Kinetic Parameters of Oxidative Reactions. *Antioxidants* 9 (5), 2020: pp.399. <https://doi.org/10.3390/antiox9050399>.
- MONDAL, A., și DATTA, A.K. Bread Baking – A Review. *Journal of Food Engineering* 86 (4), 2008: pp.465–74. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.11.014>.
- MORDI, R.C., ADEMOSUN, O.T., AJANAKU, C.O., et al. Free Radical Mediated Oxidative Degradation of Carotenes and Xanthophylls. *Molecules* 25 (5), 2020: pp.1038. <https://doi.org/10.3390/molecules25051038>.

- MORELLÓ, J.-R., MOTILVA, M.-J., TOVAR, M.-J., et al. Changes in Commercial Virgin Olive Oil (Cv Arbequina) during Storage, with Special Emphasis on the Phenolic Fraction. *Food Chemistry* 85 (3), 2004: pp.357–64. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.012>.
- MORTENSEN, A., SKIBSTED, L.H., și TRUSCOTT, T.G. The Interaction of Dietary Carotenoids with Radical Species. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 385 (1), 2001: pp.13–19. <https://doi.org/10.1006/abbi.2000.2172>.
- NAIDU, A., ed. *Natural Food Antimicrobial Systems*. CRC Press, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781420039368>.
- NAWAR, W.W. Thermal Degradation of Lipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 17 (1), 1969: pp.18–21. <https://doi.org/10.1021/jf60161a012>.
- NEGASH, Y.A., AMARE, D.E., BITEW, B.D., et al. Assessment of Quality of Edible Vegetable Oils Accessed in Gondar City, Northwest Ethiopia. *BMC Research Notes* 12 (1), 2019: pp.793. <https://doi.org/10.1186/s13104-019-4831-x>.
- NETA, P., SIMÓN-MANSO, Y., LIANG, Y., et al. Loss of H₂ and CO from Protonated Aldehydes in Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Loss of H₂ and CO from Protonated Aldehydes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 28 (17), 2014: pp.1871–82. <https://doi.org/10.1002/rcm.6968>.
- NGUYEN, T.T., DOAN, L.P., TRINH THI, T.H., et al. Fatty Acids, Tocopherols, and Phytosterol Composition of Seed Oil and Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Fresh Seeds from Three Dalbergia Species Grown in Vietnam. *Processes* 8 (5), 2020: pp.542. <https://doi.org/10.3390/pr8050542>.
- NI, Z., SOUSA, B.C., COLOMBO, S., et al. Evaluation of Air Oxidized PAPC: A Multi Laboratory Study by LC-MS/MS. *Free Radical Biology & Medicine* 144 (noiembrie), 2019: pp.156–66. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2019.06.013>.
- NIEVA-ECHEVARRÍA, B., GOICOECHEA, E., și GUILLÉN, M.D. Oxidative Stability of Extra-Virgin Olive Oil Enriched or Not with Lycopene. Importance of the Initial Quality of the Oil for Its Performance during in Vitro Gastrointestinal Digestion. *Food Research International* 130 (aprilie), 2020: pp.108987. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108987>.
- OLAWUYI, I.F., și LEE, W.Y. Quality and Antioxidant Properties of Functional Rice Muffins Enriched with Shiitake Mushroom and Carrot Pomace. *International Journal of Food Science & Technology* 54 (7), 2019: pp.2321–28. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14155>.
- OSBORNE, H., și AKOH, C.C. Effects of natural antioxidants on iron-catalyzed lipid oxidation of structured lipid-based emulsions. *J Am Oil Chem Soc* 80:847–52, 2003.
- ÖZCAN, M., HACISEFEROĞULLARI, H., MARAKOĞLU, T., et al. Hawthorn (Crataegus Spp.) Fruit: Some Physical and Chemical Properties. *Journal of Food Engineering* 69 (4), 2005: pp.409–13. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.08.032>.
- PARKER, T.D., ADAMS, D.A., ZHOU, K., et al. Fatty Acid Composition and Oxidative Stability of Cold-Pressed Edible Seed Oils. *Journal of Food Science* 68 (4), 2003: pp.1240–43. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb09632.x>.
- PASCALL, M.A., HARTE, B.R., GIACIN, J.R., et al. Decreasing Lipid Oxidation in Soybean Oil by a UV Absorber in the Packaging Material. *Journal of Food Science* 60 (5), 1995: pp.1116–19. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1995.tb06305.x>.
- PASQUALONE, A., BIANCO, A.M., PARADISO, V.M., et al. Production and Characterization of Functional Biscuits Obtained from Purple Wheat. *Food Chemistry* 180 (august), 2015: pp.64–70. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.025>.
- PATEL, S. Rose Hip as an Underutilized Functional Food: Evidence-Based Review. *Trends in Food Science & Technology* 63 (mai), 2017: pp.29–38. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.03.001>.

- PATRIGNANI, M., CONFORTI, P.A., și LUPANO, C.E. Lipid Oxidation in Biscuits: Comparison of Different Lipid Extraction Methods. *Journal of Food Measurement and Characterization* 9 (1), 2015: pp.104–9. <https://doi.org/10.1007/s11694-014-9215-2>.
- PAUNOVIĆ, D., KALUŠEVIĆ, A., PETROVIĆ, T., et al. Assessment of Chemical and Antioxidant Properties of Fresh and Dried Rosehip (*Rosa canina* L.). *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* 47 (1), 2018: pp.108–13. <https://doi.org/10.15835/nbha47111221>.
- PAVAN, V., SANCHO, R.A.S., și PASTORE, G.M. The Effect of in Vitro Digestion on the Antioxidant Activity of Fruit Extracts (*Carica Papaya*, *Artocarpus Heterophyllus* and *Annona Marcgravii*). *LWT - Food Science and Technology* 59 (2), 2014: pp.1247–51. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.040>.
- PETROU, A., PETROU, P., NTANOS, T., et al. A Possible Role for Singlet Oxygen in the Degradation of Various Antioxidants. A Meta-Analysis and Review of Literature Data. *Antioxidants* 7 (3), 2018: pp.35. <https://doi.org/10.3390/antiox7030035>.
- POLJSAK, B., KOVAČ, V., și MILISAV, I. Antioxidants, Food Processing and Health. *Antioxidants* 10 (3), 2021: pp.433. <https://doi.org/10.3390/antiox10030433>.
- POPOVICI, V.** Evaluarea impactului extractelor horticole asupra stabilității oxidative a complexului lipidic din alimente. În: Sesiunea națională de comunicări științifice studențești: Științe ale naturii și exacte, USM, pp. 31-33. Chișinău, 2017.
- POPOVICI, V.** The impact of hawthorn lipophilic extract on oxidative stability of food products. În: MTFI-2018 International Conference, TUM, pp.198–202. Chisinau, 2018, ISBN 978-9975-87-428-1.
- POPOVICI, V.** The oxidative stability of vegetable oils enriched with carotenoids. În: Conferința Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor, I: pp.509-510. UTM, Chișinău, 2019a, ISBN 978-9975-45-588-6.
- POPOVICI, V.** Evaluation of the oxidative stability of rosehip (*Rosa Canina*) lipophilic extracts. În: Papers of the international symposium EURO-ALIMENT, pp.43-44. Galati, 2019b, ISSN 1843-5114.
- POPOVICI, V.** The oxidative stability of seabuckthorn lipophilic extracts. În: Conferința Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor, I: pp. 411-414. UTM, Chișinău, 2020, ISBN 978-9975-45-632-6.
- POPOVICI, V.** The impact of berry powders on the quality parameters of functional food products. În: Conferința științifică internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”, Ediția a VIII-a, Cahul, 2021.
- POPOVICI, V., BOAGHI, E., RADU, O., et al.** Evaluation of total carotenoid content in functional food products enriched with rosehip powder (*Rosa Canina*). În: International Conference Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry, pp.p.186. Chisinau, 2019a, ISBN 978-9975-62-428-2.
- POPOVICI, V., BOAGHI, E., RADU, O., et al.** Evaluation of total carotenoid content in functional food products with rosehip powder (*R.Canina*). În . Chișinău, 2019b.
- POPOVICI, V., GHENDOV-MOSANU, A., PATRAȘ, A., et al.** Procedeu de obținere a sosului funcțional, Cerere de brevet de invenție de scurtă durată, AGEPI, Data depozit 29 iulie 2021a, Publicat, 2021.
- POPOVICI, V., GHENDOV-MOSANU, A., STURZA, R., et al.** Procedeu de stabilizare a uleiurilor vegetale. AGEPI 1506, Data depozit: 2020.03.05, 2020.
- POPOVICI, V., KOVALIOV, E., CAPCANARI, T., et al.** Evolution of total carotenoid content in food products enriched with rosehip (*rosa canina*) powder. În: Resource and Energy Saving Technologies of Production and Packing of Food Products as the Main Fundamentals of Their Competitiveness, Proceedings of the 8th International Specialized

- Scientific and Practical Conference , p.170. Kyiv, Ukraine, 2019c, ISBN 978-966-612-227-1.
- POPOVICI, V., RADU, O., HUBENIA, V., et al.** Physico-chemical and sensory properties of functional confectionery products with rosa canina powder. *Ukrainian Food Journal* 8 (4), 2019d: pp.815–27. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2019-8-4-12>.
- POPOVICI, V., ROSCA, I., CIOBANU, C., et al.** Stabilitate oxydative et activitate antioxydante des extraits liposolubles d'eglantier. În: COFrRoCA - 2018 Tenth French-Romanian Colloquium of Applied Chemistry, p.95. Bacau, ROMANIA, 2018a, ISSN 2068-6382.
- POPOVICI, V., ROSCA, I., GANTA, D.-L., et al.** Diminuarea impactului oxidării lipidelor cu adaosuri vegetale de antioxiđanți. În: Conference of students, master students and doctoral students of TUM, Chisinau, 2016.
- POPOVICI, V., și STURZA, R.** Antioxidant capacity of local berries in complex food products. În: Food and Environment Safety - Journal of Faculty of Food Engineering, Ștefan cel Mare University - Suceava, XVII, 1:pp.p.32-36. Suceava, 2018b, ISSN – 2068-6609.
- POPOVICI, V., STURZA, R., și GHENDOV-MOSANU, A.** The impact of hawthorn (*Crataegus*) lipophilic extract on the oxidative stability of vegetable oils. În: The 16th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field, OPROTEH 2021, Conference Proceedings. Bacău, 2021b, ISSN 2457 - 3388.
- POPOVICI, V., STURZA, R., și GHENDOV-MOSANU, A.** Physico-chemical characteristics of lipophilic extracts of rosehip (*rosa canina*) and hawthorn (*Crataegus*) fruits. În: International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES, Book of abstracts. Chișinău, 2021c, ISBN 978-9975-3464-2-9.
- POPOVICI, V., STURZA, R., GHENDOV-MOSANU, A.T., et al.** Total carotenoid content of local berries lipophilic extracts. În: MTFI-2018 International Conference, TUM , pp.228. TUM, Chisinau, 2018c, ISBN 978-9975-87-428-1.
- POPOVICI, V., STURZA, R., și GHENDOV-MOSANU, A.** Total carotenoid content evaluation of functional food products with rosehip powder (*Rosa Canina*). În: International Conference Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry, p.236, Chisinau, 2019e, ISBN 978-9975-62-428-2
- POPOVICI, V., STURZA, R., și GHENDOV-MOSANU, A. et al.** Influența condițiilor de extracție asupra compoziției și activității antioxydante a extractelor liposolubile de măceșe. *Meridian Ingineresc* 1 (68), 2018d: pp.23–27.
- POURFARZAD, A., HADDAD KHODAPARAST, M.H., KARIMI, M., et al.** Optimization of a Novel Improver Gel Formulation for Barbari Flat Bread Using Response Surface Methodology. *Journal of Food Science and Technology* 51 (10), 2014: pp.2344–56. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0778-9>.
- PRAVST, I., ŽMITEK, K., și ŽMITEK, J.** Coenzyme Q10 Contents in Foods and Fortification Strategies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 50 (4), 2010: pp.269–80. <https://doi.org/10.1080/10408390902773037>.
- PRESCHA, A., GRAJZER, M., DEDYK, M., et al.** The Antioxidant Activity and Oxidative Stability of Cold-Pressed Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 91 (8), 2014: pp.1291–1301. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2479-1>.
- PSOMIADOU, E., și TSIMIDOU, M.** Stability of Virgin Olive Oil. 2. Photo-Oxidation Studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (4), 2002: pp.722–27. <https://doi.org/10.1021/jf010847u>.
- PUUPPONEN-PIMIÄ, R., AURA, A.-M., OKSMAN-CALDENTY, K.-M., et al.** Development of Functional Ingredients for Gut Health. *Trends in Food Science & Technology* 13 (1), 2002: pp.3–11. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00020-1).

- RAGAE, S., GUZAR, I., DHULL, N., et al. Effects of Fiber Addition on Antioxidant Capacity and Nutritional Quality of Wheat Bread. *LWT - Food Science and Technology* 44 (10), 2011: pp.2147–53. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.06.016>.
- RAKOTONDRAMAVO, A., RIBOURG, L., MEYNIER, A., et al. Monitoring Oxidation during the Storage of Pressure-Treated Cooked Ham and Impact on Technological Attributes. *Heliyon* 5 (8), 2019: pp.e02285. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02285>.
- RAMANA, K.V., REDDY, A.B.M., MAJETI, N.V.R.K., et al. Therapeutic Potential of Natural Antioxidants. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2018 (august), 2018: pp.1–3. <https://doi.org/10.1155/2018/9471051>.
- RANDHAWA, S., și BAHNA, S.L. Hypersensitivity Reactions to Food Additives. *Current Opinion in Allergy & Clinical Immunology* 9 (3), 2009: pp.278–83. <https://doi.org/10.1097/ACI.0b013e32832b2632>.
- RANGAN, C., și BARCELOUX, D.G. Food Additives and Sensitivities. *Disease-a-Month* 55 (5), 2009: pp.292–311. <https://doi.org/10.1016/j.disamonth.2009.01.004>.
- RASOOLI, I. Food preservation – A biopreservative approach. *Food* 1 (2007), 2007: pp.111–36.
- RASTOGI, A., YADAV, D.K., SZYMAŃSKA, R., et al. Singlet Oxygen Scavenging Activity of Tocopherol and Plastochromanol in *Arabidopsis Thaliana* : Relevance to Photooxidative Stress: ¹ O₂ Scavenging by Tocopherol and Plastochromanol. *Plant, Cell & Environment* 37 (2), 2014: pp.392–401. <https://doi.org/10.1111/pce.12161>.
- RATHNAYAKE, H.A., NAVARATNE, S.B., și NAVARATNE, C.M. Porous Crumb Structure of Leavened Baked Products. *International Journal of Food Science* 2018 (august), 2018: pp.1–15. <https://doi.org/10.1155/2018/8187318>.
- RAZAVI SH, B.E. Evaluation of Survival Rate and Physicochemical Properties of Encapsulated Bacteria in Alginate and Resistant Starch in Mayonnaise Sauce. *Journal of Bioprocessing & Biotechniques* 04 (05), 2014. <https://doi.org/10.4172/2155-9821.1000166>.
- REDDY, V., UROOJ, A., și KUMAR, A. Evaluation of Antioxidant Activity of Some Plant Extracts and Their Application in Biscuits. *Food Chemistry* 90 (1–2), 2005: pp.317–21. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.05.038>.
- REIS, A., și SPICKETT, C.M. Chemistry of Phospholipid Oxidation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 1818 (10), 2012: pp.2374–87. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2012.02.002>.
- REISCHE, D., LILLARD, D., și EITENMILLER, R. Antioxidants. În *Food Lipids*, ed. Casimir Akoh și Min. Vol. 117. Food Science and Technology. CRC Press, 2002. <https://doi.org/10.1201/9780203908815.ch15>.
- RODRÍGUEZ-ROQUE, M.J., ROJAS-GRAÜ, M.A., ELEZ-MARTÍNEZ, P., et al. Changes in Vitamin C, Phenolic, and Carotenoid Profiles Throughout in Vitro Gastrointestinal Digestion of a Blended Fruit Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61 (8), 2013: pp.1859–67. <https://doi.org/10.1021/jf3044204>.
- ROMAN, I., STĂNILĂ, A., și STĂNILĂ, S. Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of Rosa Canina L. Biotypes from Spontaneous Flora of Transylvania. *Chemistry Central Journal* 7 (1), 2013: pp.73. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-73>.
- ROSALES-SOTO, M.U., POWERS, J.R., și ALLDREDGE, J.R. Effect of Mixing Time, Freeze-Drying and Baking on Phenolics, Anthocyanins and Antioxidant Capacity of Raspberry Juice during Processing of Muffins. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 92 (7), 2012: pp.1511–18. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4735>.
- R., WAHIDUZZAMAN, F., NADIAH WAN ABDULLAH, W., și A. YANG, T. Physical and Sensory Analysis of High Fiber Bread Incorporated with Jackfruit Rind Flour. *Food Science and Technology* 1 (2), 2013: pp.30–36. <https://doi.org/10.13189/fst.2013.010203>.

- SAAD, B., SING, Y., NAWI, M., et al. Determination of Synthetic Phenolic Antioxidants in Food Items Using Reversed-Phase HPLC. *Food Chemistry* 105 (1), 2007: pp.389–94. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.025>.
- SALVADOR, M.D., ARANDA, F., GÓMEZ-ALONSO, S., et al. Cornicabra Virgin Olive Oil: A Study of Five Crop Seasons. Composition, Quality and Oxidative Stability. *Food Chemistry* 74 (3), 2001: pp.267–74. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00148-0).
- SANDULACHI, E., BULGARU, V., GHENDOV-MOSANU, A., et al. Controlling the Risk of Bacillus in Food Using Berries. *Food and Nutrition Sciences* 12 (06), 2021: pp.557–77. <https://doi.org/10.4236/fns.2021.126042>.
- SARAF, S., SINGH, A., și DESAI, B.G. Estimation of Porosity and Pore Size Distribution from Scanning Electron Microscope Image Data of Shale Samples: A Case Study on Jhuran Formation of Kachchh Basin, India. *ASEG Extended Abstracts* 2019 (1), 2019: pp.1–3. <https://doi.org/10.1080/22020586.2019.12073197>.
- SAROLIĆ, M., GUGIĆ, M., TUBEROSO, C.I.G., et al. Volatile Profile, Phytochemicals and Antioxidant Activity of Virgin Olive Oils from Croatian Autochthonous Varieties Mašnjača and Krvavica in Comparison with Italian Variety Leccino. *Molecules (Basel, Switzerland)* 19 (1), 2014: pp.881–95. <https://doi.org/10.3390/molecules19010881>.
- SARRAF, M., SANI, A.M., și ATASH, M.M.S. Physicochemical, Organoleptic Characteristics and Image Analysis of the Doughnut Enriched with Oleaster Flour: ENRICHED DOUGHNUT WITH OLEASTER FLOUR. *Journal of Food Processing and Preservation* 41 (4), 2017: pp.e13021. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13021>.
- SCANLON, M.G., și ZGHAL, M.C. Bread Properties and Crumb Structure. *Food Research International* 34 (10), 2001: pp.841–64. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(01\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(01)00109-0).
- SHAH, M.A., BOSCO, S.J.D., și MIR, S.A. Plant Extracts as Natural Antioxidants in Meat and Meat Products. *Meat Science* 98 (1), 2014: pp.21–33. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2014.03.020>.
- SHAHIDI, F., ed. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 1 ed. Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/047167849X>.
- SHEHZAD, A., CHIRON, H., DELLA VALLE, G., et al. Porosity and Stability of Bread Dough during Proofing Determined by Video Image Analysis for Different Compositions and Mixing Conditions. *Food Research International* 43 (8), 2010: pp.1999–2005. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.05.019>.
- SHIBASAKI-KITAKAWA, N., KATO, H., și YONEMOTO, T. Oxidation kinetics of β - carotene in oleic acid solvent with addition of an antioxidant, α -tocopherol. *J Am Oil Chem Soc* 81:389–94, 2004.
- SHIOTA, M., UCHIDA, T., ODA, T., et al. Utilization of Lactoferrin as an Iron-Stabilizer for Soybean and Fish Oil. *Journal of Food Science* 71 (3), 2006: pp.C120–23. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.tb15606.x>.
- SILVA, F.A.M., BORGES, F., și FERREIRA, M.A. Effects of Phenolic Propyl Esters on the Oxidative Stability of Refined Sunflower Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (8), 2001: pp.3936–41. <https://doi.org/10.1021/jf010193p>.
- SILVA HAAS, I.C. DA, TOALDO, I.M., GOMES, T.M., et al. Polyphenolic Profile, Macro- and Microelements in Bioaccessible Fractions of Grape Juice Sediment Using in Vitro Gastrointestinal Simulation. *Food Bioscience* 27 (februarie), 2019: pp.66–74. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.11.002>.
- SIONEK, B., KRYGIER, K., UKALSKI, K., et al. The Influence of Nitrogen and Carbon Dioxide on the Oxidative Stability of Fully Refined Rapeseed Oil: The Influence of Nitrogen and Carbon Dioxide. *European Journal of Lipid Science and Technology* 115 (12), 2013: pp.1426–33. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200328>.

- SIRÓ, I., KÁPOLNA, E., KÁPOLNA, B., et al. Functional Food. Product Development, Marketing and Consumer Acceptance—A Review. *Appetite* 51 (3), 2008: pp.456–67. <https://doi.org/10.1016/j.appet.2008.05.060>.
- SLUIJS, I., CADIER, E., BEULENS, J.W.J., et al. Dietary Intake of Carotenoids and Risk of Type 2 Diabetes. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases* 25 (4), 2015: pp.376–81. <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2014.12.008>.
- SOUSA, B.C., PITT, A.R., și SPICKETT, C.M. Chemistry and Analysis of HNE and Other Prominent Carbonyl-Containing Lipid Oxidation Compounds. *Free Radical Biology and Medicine* 111 (octombrie), 2017: pp.294–308. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2017.02.003>.
- SROKA, Z., și CISOWSKI, W. Hydrogen Peroxide Scavenging, Antioxidant and Anti-Radical Activity of Some Phenolic Acids. *Food and Chemical Toxicology* 41 (6), 2003: pp.753–58. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00329-0](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00329-0).
- STAGOS, D. Antioxidant Activity of Polyphenolic Plant Extracts. *Antioxidants* 9 (1), 2019: pp.19. <https://doi.org/10.3390/antiox9010019>.
- STEENSON, D.F., LEE, J.H., și MIN, D.B. Solid Phase Microextraction of Volatile Soybean Oil and Corn Oil Compounds. *Journal of Food Science* 67 (1), 2002: pp.71–76. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb11361.x>.
- STURZA, R., DRUȚĂ, R., COVACI, E., et al. Mechanisms of sunflower oil transforming into forced thermal oxidation processes, septembrie, 2020. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.3949716>.
- SUBOTIN, I., DRUTA, R., **POPOVICI, V.**, et al. Kinetic of Forced Oxidation of Grape Seeds, Walnuts and Corn Germs Oils in the Presence of Antioxidants. *Food and Nutrition Sciences* 12 (12), 2021: pp.1326–39. <https://doi.org/10.4236/fns.2021.1212097>.
- SUN, C., LIU, R., LIANG, B., et al. Microparticulated Whey Protein-Pectin Complex: A Texture-Controllable Gel for Low-Fat Mayonnaise. *Food Research International* 108 (iunie), 2018: pp.151–60. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.036>.
- SUZUKI, K., și NISHIOKA, A. Behavior of Chlorophyll Derivatives in Canola Oil Processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70 (9), 1993: pp.837–41. <https://doi.org/10.1007/BF02545340>.
- TAN, C.P., CHE MAN, Y.B., SELAMAT, J., et al. Comparative Studies of Oxidative Stability of Edible Oils by Differential Scanning Calorimetry and Oxidative Stability Index Methods. *Food Chemistry* 76 (3), 2002: pp.385–89. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00272-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00272-2).
- TAN, K.J., și MITTAL, G.S. Physicochemical Properties Changes of Donuts During Vacuum Frying. *International Journal of Food Properties* 9 (1), 2006: pp.85–98. <https://doi.org/10.1080/10942910500473947>.
- TESFAYE, B., ABEBAW, A., și REDDY, M.U. Determination of Cholesterol and β -Carotene content in some selected Edible Oils. *International Journal of Innovative Science and Research Technology* 2 (7), 2017: pp.14–18p.
- THORNING, F., JENSEN, F., și OGILBY, P.R. Modeling the Effect of Solvents on Nonradiative Singlet Oxygen Deactivation: Going beyond Weak Coupling in Intermolecular Electronic-to-Vibrational Energy Transfer. *The Journal of Physical Chemistry B* 124 (11), 2020: pp.2245–54. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00807>.
- TIMOSHNIKOV, V.A., KOBZEVA, T.V., POLYAKOV, N.E., et al. Redox Interactions of Vitamin C and Iron: Inhibition of the Pro-Oxidant Activity by Deferiprone. *International Journal of Molecular Sciences* 21 (11), 2020: pp.3967. <https://doi.org/10.3390/ijms21113967>.

- TRABER, M.G., și ATKINSON, J. Vitamin E, Antioxidant and Nothing More. *Free Radical Biology and Medicine* 43 (1), 2007: pp.4–15. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2007.03.024>.
- TRONO, D. Carotenoids in Cereal Food Crops: Composition and Retention throughout Grain Storage and Food Processing. *Plants* 8 (12), 2019: pp.551. <https://doi.org/10.3390/plants8120551>.
- TSUGAWA, H., KIND, T., NAKABAYASHI, R., et al. Hydrogen Rearrangement Rules: Computational MS/MS Fragmentation and Structure Elucidation Using MS-FINDER Software. *Analytical Chemistry* 88 (16), 2016: pp.7946–58. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00770>.
- TYNEK, M., PAWŁOWICZ, R., GROMADZKA, J., et al. Virgin Rapeseed Oils Obtained from Different Rape Varieties by Cold Pressed Method - Their Characteristics, Properties, and Differences. *European Journal of Lipid Science and Technology* 114 (3), 2012: pp.357–66. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100296>.
- ULLAH, J., M.H., T.A., et al. Effect of light, natural and synthetic antioxidants on stability of edible oil and fats. *Asian Journal of Plant Sciences* 2 (17), 2003: pp.1192–94. <https://doi.org/10.3923/ajps.2003.1192.1194>.
- VAN DYCK, S. The Impact of Singlet Oxygen on Lipid Oxidation in Foods. În *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications*, pp.57–75. Elsevier, 2010. <https://doi.org/10.1533/9780857090447.1.57>.
- VASANTHA RUPASINGHE, H.P., WANG, L., PITTS, N.L., et al. Baking and sensory characteristics of muffins incorporated with apple skin powder: apple skin powder as bakery food ingredient. *Journal of Food Quality* 32 (6), 2009: pp.685–94. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2009.00275.x>.
- VELASCO, J., ANDERSEN, M.L., și SKIBSTED, L.H. Evaluation of Oxidative Stability of Vegetable Oils by Monitoring the Tendency to Radical Formation. A Comparison of Electron Spin Resonance Spectroscopy with the Rancimat Method and Differential Scanning Calorimetry. *Food Chemistry* 85 (4), 2004: pp.623–32. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.020>.
- VICHI, S., ROMERO, A., TOUS, J., et al. Determination of Volatile Phenols in Virgin Olive Oils and Their Sensory Significance. *Journal of Chromatography A* 1211 (1–2), 2008: pp.1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.09.067>.
- VISHNU, K.V., CHATTERJEE, N.S., AJEESHKUMAR, K.K., et al. Microencapsulation of Sardine Oil: Application of Vanillic Acid Grafted Chitosan as a Bio-Functional Wall Material. *Carbohydrate Polymers* 174 (octombrie), 2017: pp.540–48. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.076>.
- WANG, C., WANG, M., și HAN, X. Applications of Mass Spectrometry for Cellular Lipid Analysis. *Molecular BioSystems* 11 (3), 2015: pp.698–713. <https://doi.org/10.1039/C4MB00586D>.
- WANG, D., FAN, W., GUAN, Y., et al. Oxidative Stability of Sunflower Oil Flavored by Essential Oil from *Coriandrum Sativum* L. during Accelerated Storage. *LWT* 98 (decembrie), 2018: pp.268–75. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.055>.
- WANG, N., MA, T., YU, X., et al. Determination of Peroxide Values of Edible Oils by Ultraviolet Spectrometric Method. *Food Analytical Methods* 9 (5), 2016: pp.1412–17. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0322-4>.
- WANG, X., ZHU, C., PENG, T., et al. Enhanced Stability of an Emulsion Enriched in Unsaturated Fatty Acids by Dual Natural Antioxidants Fortified in Both the Aqueous and Oil Phases. *Food Hydrocolloids* 82 (septembrie), 2018: pp.322–28. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.012>.

- WANI, T.A., WANI, S.M., AHMAD, M., et al. Bioactive Profile, Health Benefits and Safety Evaluation of Sea Buckthorn (*Hippophae Rhamnoides* L.): A Review. Ed. Fatih Yildiz. *Cogent Food & Agriculture* 2 (1), 2016. <https://doi.org/10.1080/23311932.2015.1128519>.
- WAŚOWICZ, E., GRAMZA, A., HEŚ, M., et al. Oxidation of lipids in food. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2004.
- WENZIG, E.M., WIDOWITZ, U., KUNERT, O., et al. Phytochemical Composition and *in Vitro* Pharmacological Activity of Two Rose Hip (*Rosa Canina* L.) Preparations. *Phytomedicine* 15 (10), 2008: pp.826–35. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2008.06.012>.
- WSZELAKI, A.L., DELWICHE, J.F., WALKER, S.D., et al. Consumer Liking and Descriptive Analysis of Six Varieties of Organically Grown Edamame-Type Soybean. *Food Quality and Preference* 16 (8), 2005: pp.651–58. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2005.02.001>.
- XU, D.-P., LI, Y., MENG, X., et al. Natural Antioxidants in Foods and Medicinal Plants: Extraction, Assessment and Resources. *International Journal of Molecular Sciences* 18 (1), 2017: pp.96. <https://doi.org/10.3390/ijms18010096>.
- XU, L., YU, X., LI, M., et al. Monitoring Oxidative Stability and Changes in Key Volatile Compounds in Edible Oils during Ambient Storage through HS-SPME/GC–MS. *International Journal of Food Properties* 20 (sup3), 2017: pp.S2926–38. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1382510>.
- YAMAMOTO, Y. Role of Active Oxygen Species and Antioxidants in Photoaging. *Journal of Dermatological Science* 27 (august), 2001: pp.1–4. [https://doi.org/10.1016/S0923-1811\(01\)00120-7](https://doi.org/10.1016/S0923-1811(01)00120-7).
- YILDIZ, G., DING, J., GAUR, S., et al. Microencapsulation of Docosahexaenoic Acid (DHA) with Four Wall Materials Including Pea Protein-Modified Starch Complex. *International Journal of Biological Macromolecules* 114 (iulie), 2018: pp.935–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.175>.
- YIN, H., XU, L., și PORTER, N.A. Free Radical Lipid Peroxidation: Mechanisms and Analysis. *Chemical Reviews* 111 (10), 2011: pp.5944–72. <https://doi.org/10.1021/cr200084z>.
- YOON, S.H., JUNG, M.Y., și MIN, D.B. Effects of Thermally Oxidized Triglycerides on the Oxidative Stability of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65 (10), 1988: pp.1652–56. <https://doi.org/10.1007/BF02912571>.
- YOUNG, A., și LOWE, G. Carotenoids—Antioxidant Properties. *Antioxidants* 7 (2), 2018: pp.28. <https://doi.org/10.3390/antiox7020028>.
- YUN, J.-M., și SURH, J.-H. Fatty Acid Composition as a Predictor for the Oxidation Stability of Korean Vegetable Oils with or without Induced Oxidative Stress. *Preventive Nutrition and Food Science* 17 (2), 2012: pp.158–65. <https://doi.org/10.3746/pnf.2012.17.2.158>.
- ZAHN, S., FORKER, A., KRÜGEL, L., et al. Combined Use of Rebaudioside A and Fibres for Partial Sucrose Replacement in Muffins. *LWT - Food Science and Technology* 50 (2), 2013: pp.695–701. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.07.026>.
- ZEBIB, H., BULTOSA, G., și ABERA, S. Physico-chemical Properties of Sesame (<i>Sesamum indicum</i> L.) Varieties Grown in Northern Area, Ethiopia. *Agricultural Sciences* 06 (02), 2015: pp.238–46. <https://doi.org/10.4236/as.2015.62024>.
- ZHANG, D., GONG, C., WANG, J., et al. Beyond Lipid Peroxidation: Distinct Mechanisms Observed for POPC and POPG Oxidation Initiated by UV-enhanced Fenton Reactions at the Air–Water Interface. *Journal of Mass Spectrometry* 56 (4), 2021. <https://doi.org/10.1002/jms.4626>.
- ZIAIIFAR, A.M., ACHIR, N., COURTOIS, F., et al. Review of Mechanisms, Conditions, and Factors Involved in the Oil Uptake Phenomenon during the Deep-Fat Frying Process. *International Journal of Food Science & Technology* 43 (8), 2008: pp.1410–23. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2007.01664.x>.

- ZIELINSKI, Z.A.M., și PRATT, D.A. Lipid Peroxidation: Kinetics, Mechanisms, and Products. *The Journal of Organic Chemistry* 82 (6), 2017: pp.2817–25. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b00152>.
- ZOLFAGHARI, Z.S., MOHEBBI, M., și KHODAPARAST, M.H.H. Quality changes of donuts as influenced by leavening agent and hydrocolloid coatings: quality changes of donuts. *Journal of Food Processing and Preservation* 37 (1), 2013: pp.34–45. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2011.00611.x>.

ANEXE

Anexa 1

Scheme - bloc de fabricare a produselor alimentare complexe

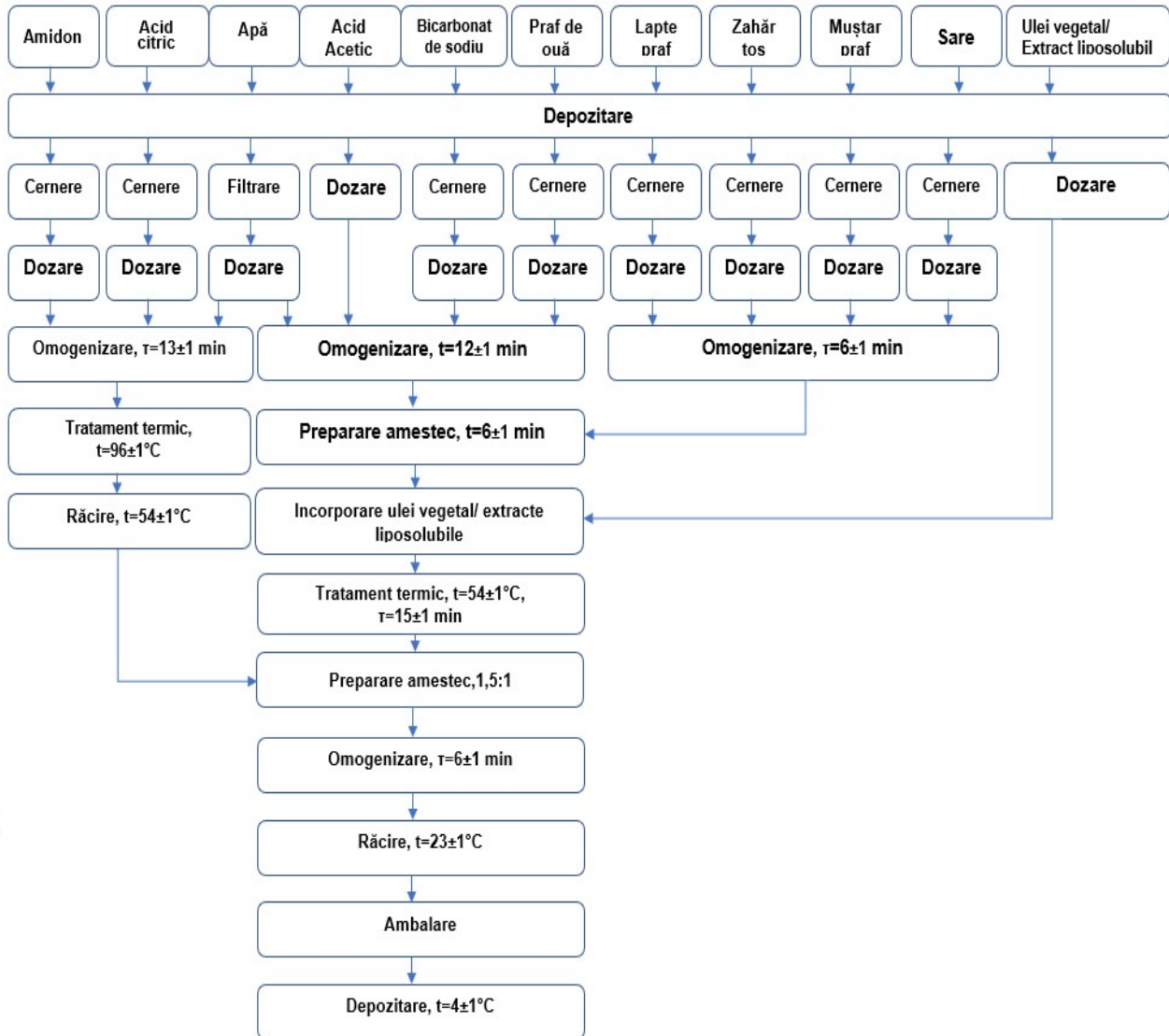


Fig. A1. 1. Schema-bloc de fabricare a sosului îmbogățit cu extracte liposolubile din cătină, păducel și măceș

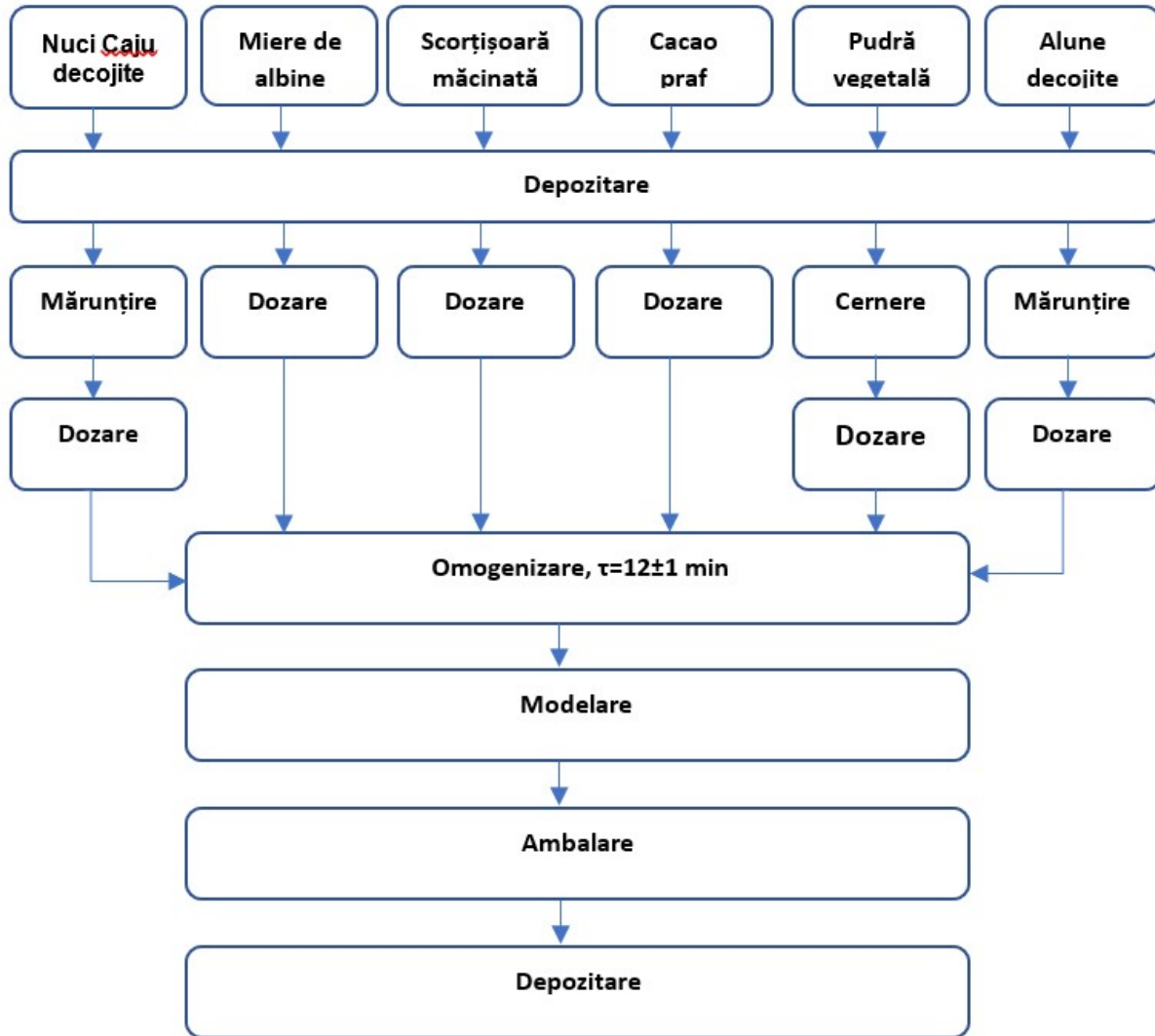


Fig. A1. 2. Schema bloc de fabricare a bomboanelor cu pudră din fructe de pădure

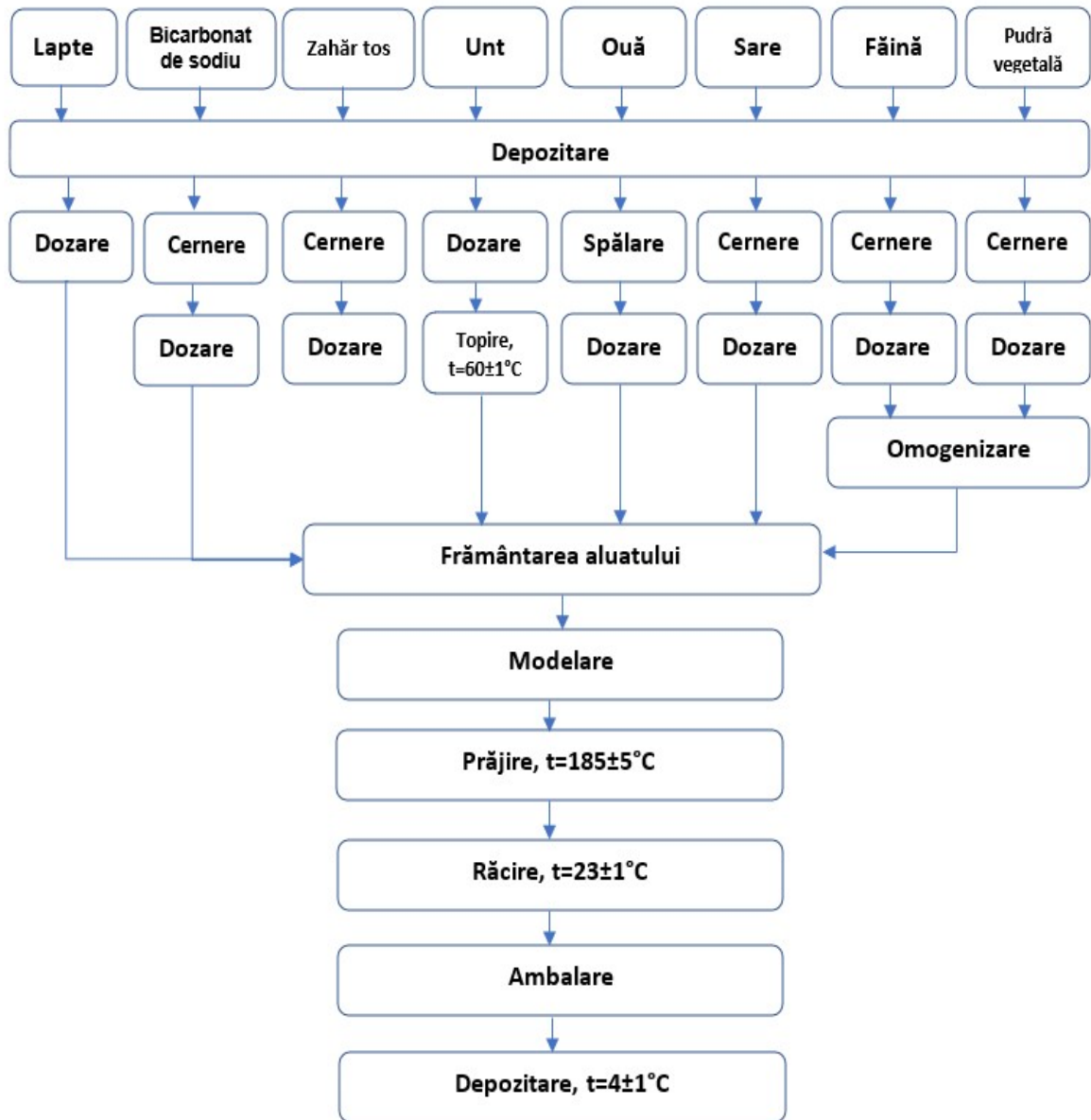


Fig. A1. 3. Schema bloc de fabricare a gogoșilor cu pudră din fructe de pădure

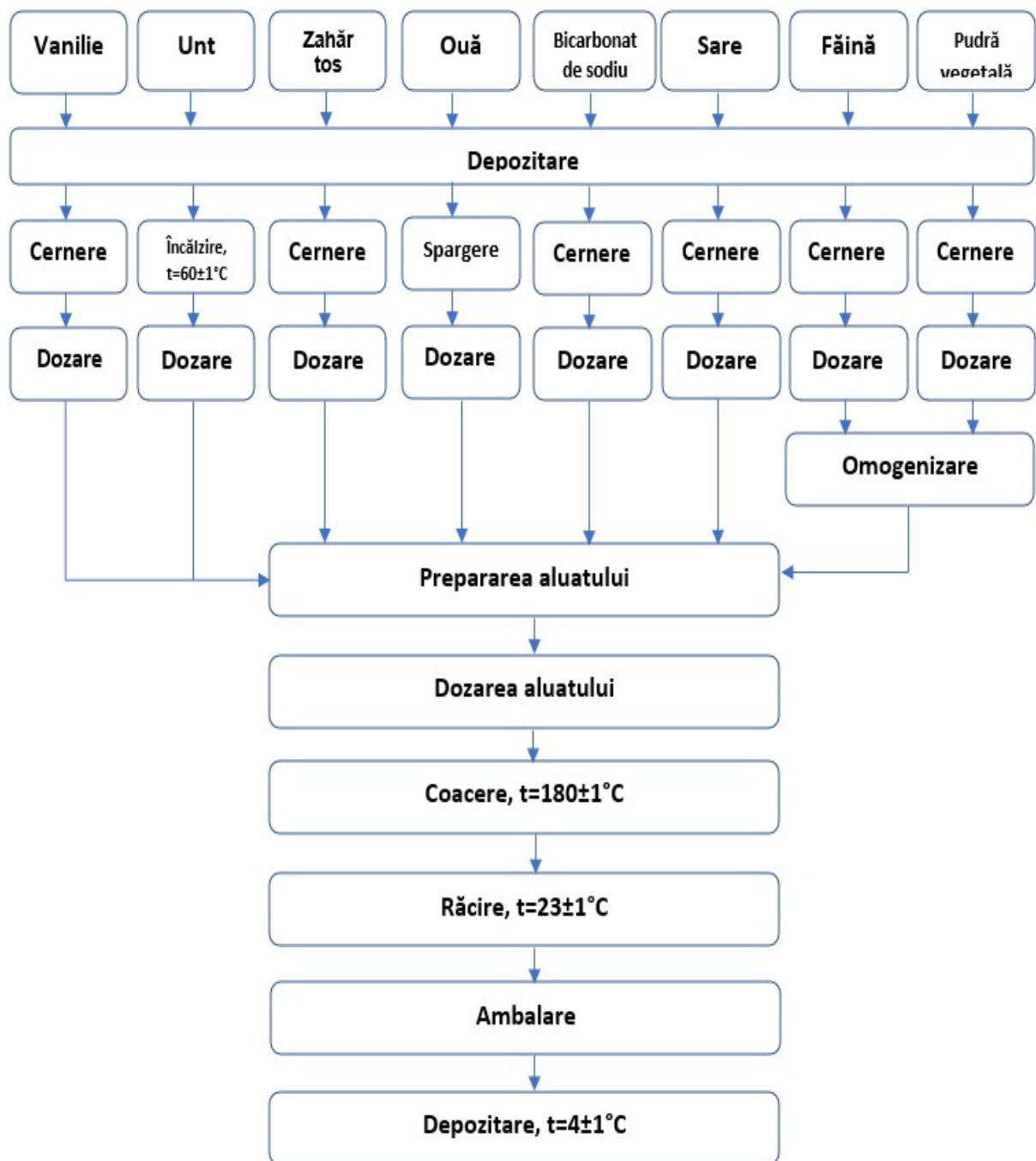


Fig. A1. 4. Schema bloc de fabricare a mini-checurilor cu pudră din fructe de pădure

Anexa 2

COORDONAT
Director
SRL "Rose Line"
Vladimir Pislari
03 septembrie 2020



APROB
Prorector pentru cercetare și doctorat
a Universității Tehnice a Moldovei



Bernice Mircea,
prof. univ., dr. hab.

ACT 1

de testare și implementare a sistemului complex de procesarea avansată a fructelor de măceș și altor fructe uscate pentru obținerea pudrelor cu valoarea biologică sporită, Țaul, Dondușeni

Prin prezenta subsemnații: A. Ghendov-Moșanu, dr., conf. univ., DTPA; R. Sturza, șef DOeC, dr. hab., prof. univ.; L. Popescu, dr., conf. univ., DTPA; V. Popovici, doctorand, DAN, N. Turculeț, doctorand, DTPA; D. Cojocari, doctorand, DTPA, reprezentanți ai UTM, și D. Costeniuc, șeful secției de producere; Gh. Goga, inginerul, reprezentanți ai SRL "Rose Line" au întocmit prezentul ACT privind testarea complexului de mărunțire pentru obținerea pudrelor cu valoarea biologică sporită din pulpa uscată de măceș în secția de producere a întreprinderii SRL "Rose Line", Țaul, Dondușeni.

Conform proiectului de Transfer Tehnologic 4/232T din 18 februarie 2020, Cofinanțatorul - SRL "Rose Line" a procurat utilajul necesar în corespundere cu schema tehnologică elaborată, care include următoarele etape: Uscare suplimentară a pulpei de măceș → Tratament cu lumina UV → Mărunțire → Stabilizare → Cântărire → Ambalare → Depozitare.

În conformitate cu schema tehnologică a fost asamblat un complex de mărunțire ce include: uscător cu infraroșu, dispozitiv cu lămpi UV, transportoare, moară, cicloane, buncăr de acumulare.

Linia de aparate și utilaje are următoare caracteristică tehnică:

-productivitatea după pulpă uscată (materia primă):	50,0 kg/h;
-consum de energie electrică:	27 kW·h
- numărul de persoane la deservire:	2 operatori.

Complex de mărunțire a fost testat din punct de vedere al parametrilor tehnologici în perioada 25-26 august. Linia a funcționat în flux continuu 8 ore. Întreruperi și dereglări a regimului de funcționare nu au fost înregistrate. Produsului finit (pudra de măceș) este de culoare portocalie intensă, umiditatea finală maximum 8% și corespunde calității superioare conform documentației normativ tehnice în vigoare. Conținutul vitamina C în pudră de măceș a fost determinat de laboratorul ANSP, fiind 7,3%/100g, ce demonstrează valoarea biologică sporită.

La încercările tehnologice s-a prelucrat în total 400 kg pulpa uscată de măceș cu umiditatea de 8% și s-a obținut 399,5 kg de pudră, care a fost ambalate în saci de hârtie a câte 20 kg fiecare și depozitate în condiții de păstrare – temperatura maximum 20°C și umiditatea relativă a aerului maximum 75%.

Constatăm, că complexul de mărunțire și tehnologia de obținere a pudrei din pulpa uscată de măceș la SRL "Rose Line", Țaul, Dondușeni, este viabilă și asigură toți parametrii tehnici și tehnologici preconizați în Instrucțiunea Tehnologică IT 41103172-001:2018 și Standardul de Firmă SF 41103172 - 001:2018.

Subsemnații:

Universitatea Tehnică a Moldovei:


A. Ghendov-Moșanu 

R. Sturza 

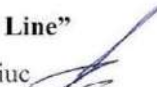
L. Popescu 

V. Popovici 

N. Turculeț 

D. Cojocari 

SRL "Rose Line"

D. Costeniuc 

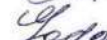
Gh. Goga 

Fig A2. 1. Act de testare și implementare a fructelor de măceș



Fig A3. 2. Brevet de invenție nr. 1506, din 2020.03.05.



nr. 1374
din 2022.01.27

POPOVICI Violina,
str. Paris nr. 14, ap. 2,
MD-2051, Chișinău, Republica Moldova

Referitor la cererea de brevet de invenție de scurtă durată cu:

(21) nr. depozit: s 2021 0064

(22) data depozit: 2021.07.29

(54) titlu: **Procedeu de obținere a sosului funcțional**

(71) solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD

(72) inventatori: POPOVICI Violina, MD; GHENDOV-MOȘANU Aliona, MD; PATRAȘ
Antoanela, RO; DESEATNICOVA Olga, MD; STURZA Rodica, MD

Vă trimitem alăturat revendicările, rezumatul, descrierea invenției pentru coordonarea
textului final al acestora.

Vă atenționăm că, valoarea maximă a conținutului de extract liposolubil de fructe de
pădure și de ulei de floarea soarelui, a fost corectată pentru obținerea sumei componentelor de
100%.

Vă rugăm ca, în termen de 3 luni de la data expedierii prezentei notificări să restituiți
documentele cererii de brevet la AGEPI, purtând acordul solicitantului și cuprinzând
eventualele observații și/sau propuneri de modificare și materialele suplimentare necesare
(dacă este cazul), indicând numărul depozitului cererii pe fiecare filă.

În cazul nedepunerii la AGEPI, în termenul precizat, a eventualelor dvs. observații
și/sau propuneri, se va considera că sunteți de acord cu forma și conținutul documentelor
trimise.

Anexe: 2 file.

*Suntau, de acord cu cele expuse
mai sus la 10.02.2022*

Șef Direcție,

IUSTIN Viorel

Șef Secție Examinare.

CAISIM Natalia

Examinator,

COLESNIC Inesa

tel: +(373 22) 40 06 47

Fig A3. 2. Cerere de brevet de invenție de scurtă durată, nr. intrare 2225, data intrare 2021.07.29 (hotărâre pozitivă).

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, POPOVICI Violina, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Numele, prenumele

POPOVICI Violina

Semnătura

Data

INFORMAȚII PERSONALE **Violina Popovici**



📍 14 Paris str. Ap. 2, MD-2051, Chisinau, Republic of Moldova

☎ +22 581 518 📠 +373 69 728 851

✉ violina.popovici@toap.utm.md

Skype: popoviciviolina

Sex F | Data nașterii 23/02/1992 | Naționalitate MDA, ROM

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

1 Oct 2018 – în prezent

Specialist documentație studii

Departamentul Alimentație și Nutriție, Facultatea Tehnologia Alimentelor, UTM, Chișinău, Moldova

Lucrul cu documentele Departamentului Alimentație și Nutriție

1 sep 2018 – în prezent

Asistent universitar

Departamentul Alimentație și Nutriție, Facultatea Tehnologia Alimentelor, UTM, Chișinău, Moldova

Prelegere, planificare de laborator, pregătire și cercetare. Contact și timp de predare cu studenții. Verificarea și evaluarea muncii elevilor.

5 dec 2016 – 1 oct 2018

Inginer

Departamentul Alimentație și Nutriție, Facultatea Tehnologia Alimentelor, UTM, Chișinău, Moldova

Asistarea și întreținerea laboratoarelor în timpul procesului de studiu

EDUCAȚIE

1 nov 2017 - current

Studii doctorat

Universitatea Tehnică din Moldova, Chișinău, Moldova
Biological and Chemical Technologies in Food Industry

1 sep 2015 – 26 jan 2017

Magistru în inginerie

Universitatea Tehnică din Moldova, Chișinău, Moldova
Managementul Restaurantelor și Servicii de Catering

1 sep 2011 – 16 jun 2015

Inginer licențiat în inginerie chimică și biotehnologii

Universitatea Tehnică din Moldova, Chișinău, Moldova
Biotehnologii Industriale

FORMARE

1 oct 2020 – 28 febr 2021

Bursa de mobilitate Erasmus+

Institutul de Chimie Bioanalitică, Facultatea de Chimie și Minerologie, Universitatea Leipzig, Germania

Proiect "Evaluation of oxidized Phosphatidylethanolamine and Phosphatidylcholine plasmalogens",

iunie 2019 - mai 2020

Bursa de Excelență a Federației Mondiale a Savanților

Proiect "The antioxidant capacity of local berries lipophilic extracts of sea buckthorn (*Hippophae*), rosehip (*Rosa Canina*), hawthorn (*Crataegus*)"

noiembrie 2017

Stagiul de cercetare

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare, Cluj-Napoca, România

iunie 2018

Seminar științific practic

Francophone University Agency in Chisinau,
"Recherche doctorale entre changement et qualite"

22-23 febr 2019

Participare la proiecte de cercetare-dezvoltare, inovare și transfer tehnologic

IntelWastes 2SOFT/1.2/83 INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES, (2020-2022).

20.80009.5107.09 Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară (2020-2023).

19.80012.51.09A Produse funcționale obținute prin valorificarea agenților naturali de textură și carotenoide (2019).

18.51.07.01A_PS Diminuarea contaminării materiei prime și produselor alimentare cu microorganisme patogene (2018-2019).

COST CA Action CA 15136 European Network to advance carotenoid research and applications in agro-food and health (EUROCAROTEN) (2018-2020).

Participări la foruri științifice naționale și internaționale

Conferința științifică internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”, Ediția a VIII-a, Cahul 4 iunie 2021
The 16th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field, OPROTEH 2021, Bacău, 25-27 mai 2021;

Conferința Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor, Volum I, UTM, Chișinău (2016, 2019, 2020);

International Conference Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry, 9-11 October 2019, Chisinau, Republic of Moldova

International Conference Days of the Academy of Technical Sciences of Romania 2019, 14th Edition, October 17-18, 2019, Chisinau.

Resource and Energy Saving Technologies of Production and Packing of Food Products as the Main Fundamentals of Their Competitiveness, September 12, 2019, Kyiv, Ukraine.

International symposium EURO-ALIMENT, 5-6 September 2019, Galati, Romania.

MTFI-2018 International Conference, TUM, Chisinau, 2018

COFrRoCA - 2018 Tenth French-Romanian Colloquium of Applied Chemistry 27-29 June 2018, Bacau, ROMANIA.

Sesiunea națională de comunicări științifice studențești: Științe ale naturii și exacte, USM, 4-5 mai 2017, Chisinau.

Date statistice privind lucrări publicate

Articole în reviste - 5, materiale ale comunicărilor științifice - 16, brevete de invenții – 1, cerere de brevet de invenție - 1

PREMII ȘI DISTINCȚII

Laureat al Galei Studenților Originari din Republica Moldova la categoria ERASMUS, ediția a IX-a a concursului „Exelență academică pentru Moldova”, organizat de Liga Studenților Originari din Republica Moldova, 27 decembrie 2021.

Diploma of Gold Medal awarded to Popovici V., Sturza R., Ghendov-Mosanu A., Deseatnicova O., for the process for vegetable oils stabilization, European Exhibition of Creativity and Innovation EUROINVENT-2021, 13 Edition, May 22, Iasi, Romania, 2021.

Excellence grant of the World Federation of Scientists for the research project "The antioxidant capacity of local berries lipophilic extracts of sea buckthorn (*Hippophae*), rosehip (*Rosa Canina*), hawthorn (*Crataegus*)", 2019-2020.

Gold Medal offered by the National Research Center for Food Safety University Politehnica from Bucharest awarded to Ms. Capcanari Tatiana, Popovici Cristina, Covaliov Eugenia, Radu Oxana, Popovici Violina, Popescu

Adelina for promoting Science, Education and Technology at the XVI -the edition of the International Specialized Exhibition INFOINVENT-2019, Chisinau, Moldova

Appreciation diploma for the active promotion of scientific and engineering values in the XIV edition of the international conference "Days of the Academy of Technical Sciences of Romania: Creativity in the development of the Information Society" and on the occasion of the 55th anniversary of the Technical University of Moldova, October 17-18, 2019, Chisinau, Republica Moldova.

Diploma of Excellence awarded to Popovici Violina for plenary session presentation with the topic "The oxidative stability of vegetable oils enriched with carotenoids" at Technical Scientific Conference of Students, master and PhD students, TUM, Chisinau, 2019.

Government grant of excellence in 2018-2019 for PhD studies and achievements.

Diploma of Excellence and Gold Medal awarded to Sturza R., Ghendov-Mosanu A., Cristea E., Patras A., Popovici V, Lung I., Opris OI, Stan M.C., Soran M.L., for the process of obtaining polyphenols from grape marc, International Salon of Scientific Research, Innovation and Inventions INVENTICA - 2018, Edition XXII, June 27-29, Iasi, Romania, 2018.

Diploma of Excellence and Gold Medal awarded to Sturza R., Ghendov-Mosanu A., Cristea E., Patras A., Lung I., Opris OI, Stan MC, Soran ML, Popovici V. for the polyphenol production process from grape marc, International Salon of Scientific Research, Innovation and Inventions PRO INVENT, XVI Edition, March 21-23, Cluj-Napoca, Romania, 2018

COMPETENȚE PERSONALE

Limbi maternă Română

Alte limbi	ÎNȚELEGERE		VORBIRE		SCRIERE
	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
English	C1	C1	B2	C1	B2
Russian	C1	C1	C1	C1	B2
Italian	A2	A2	A2	A2	A2

Competențe informatice

- Microsoft Office Pack (Word, Excel, Power Point, Outlook)
- Collaboration Tools (Microsoft TEAMS, ZOOM, Cisco Webex, Skype, Google Meetings)
- Social Media Management (Facebook, Instagram, Youtube)
- Adobe Photoshop CC
- Autodesk AutoCAD
- XCalibur software